

Analyse von Kunststoffadditiven
mittels
Laserablation gekoppelt mit induktiv gekoppelter
Plasma Massenspektrometrie

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie

eingereicht an der

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von Dipl.-Chem. Fabian Börno

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter/in:

1. Prof. Dr. Ulrich Panne
2. Prof. Dr. Martin Kreyenschmidt
3. Dr. Michael G. Weller

Tag der mündlichen Prüfung: 21. September 2016

Kurzfassung

Die Laserablation gekoppelt mit der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS) ist eine vielversprechende direkte Feststofftechnik. Durch die Vermeidung von kontaminationsanfälligen Aufschlüssen der Matrix kann die Probenvorbereitungszeit in der Elementspurenanalyse von Feststoffen signifikant reduziert werden. Die Anwendungsgebiete reichen von der Geochemie, über die biomedizinische Forschung bis hin zu den Materialwissenschaften.

Die Laserablation hat sich bei der Analyse von Kunststoffen wegen des Mangels an matrixangepassten zertifizierten Referenzmaterialien nicht durchsetzen können. Vorherige Arbeiten belegen, dass verschiedene Kunststoffe sehr unterschiedlich mit der Laserstrahlung wechselwirken. Das oft als interner Standard verwendete Intensitätssignal des Kohlenstoffisotopes ^{13}C zur Korrektur dieser Unterschiede wird in der Literatur kritisch diskutiert.

Als ein Teil des BMBF-geförderten MaxLaP-Projektes (Matrixeffekte bei der Laserablation von Polymeren) wurden matrixangepasste Standards auf Polyethylen- und Acrylnitril-Butadien-Styrolbasis entwickelt. In diese Standards wurden Br, Cd, Cu, Cr, Fe, Sb in organischer und anorganischer Form ihrer Verbindungen mittels Extrusion eingearbeitet. Die Wahl der zugesetzten Additive erfolgte nach den in Kunststoffmaterialien in der Spielzeugrichtlinie und RoHS-Direktive reglementierten Verbindungen. Die quantitative Zusammensetzung der Materialien wurde mittels ETV-ICP-OES, DC-arc-OES, RFA und ICP-MS nach Mikrowellendruckaufschluss überprüft. Die Verfahren wurden für die Kunststoffanalyse optimiert. Die mikroskopische Homogenität der Einarbeitung wurde mittels μ -SYRFA und LA-ICP-MS untersucht.

Zur Untersuchung der Matrixeffekte während der LA-ICP-MS und der matrixunabhängigen Kalibrierung für Kunststoffe wurden der Einfluss der chemischen Verbindung der Additive, die Größe, der bei der Laserablation gebildeten Partikel und die Art des Kunststoffes auf die Laserablation analysiert. Die Korrektur des verschiedenen Materialabtrages über die Verwendung des ^{13}C -Signals konnte für 21 verschiedene Kunststoffe erfolgreich durchgeführt werden. Allerdings zeigen die zugesetzten Additive ein nicht identisches Verhalten hinsichtlich Transport und Ionisierung.

Es konnte gezeigt werden, dass die chemische Form der Additivzusätze einen Einfluss auf die Sensitivität der Analyse hat. Weitere Ergebnisse belegen eine Anreicherung der Additive in verschiedenen Partikelgrößen sowie eine deutlich unterschiedliche Partikelbildung bei Ablationen von verschiedenen polymeren Matrices, was zu einer verstärkten Elementfraktionierung bei einer nicht matrixangepassten Kalibrierung führt. Durch die Benetzung der Probenoberfläche mit Multielementstandardlösungen konnte ein semiquantitatives Verfahren entwickelt werden, das ohne die Verwendung matrixangepasster Standards auskommt.

Abstract

Laser ablation coupled to a mass spectrometer with inductively coupled plasma (LA-ICP-MS) is a promising direct solid sampling technique. Avoiding matrix digestion steps with possible contamination sample preparation time for trace elemental determination can significantly be reduced. Application areas range from geochemistry, to biomedical research and even material science.

Due to the lack of matrix matched standard materials laser ablation is not well established in polymer analysis. In a recent study a polymer dependent interaction with the laser beam was reported, which resulted in a polymer depending ablation rate. The usage of the carbon-13-signal intensity as internal standard to correct these differences as commonly applied has been critically discussed in literature.

As part of a BMBF-supported MaxLaP-project (matrix effects during laser ablation of polymers) matrix matched standards based on polyethylene and acrylonitrile butadiene styrene were developed. In these materials Br, Cd, Cu, Cr, Fe and Sb were incorporated as organic and inorganic compounds through extrusion. The incorporated additives were elements restricted by the toys- and RoHS-directive. Quantitative composition of the materials was determined by ETV-ICP-OES, DC-arc-OES, XRF and ICP-MS after high pressure microwave digestion. Analytical methods were optimized for trace analysis in plastic matrices. Microscopic homogeneity was examined by μ -SyXRF as well as LA-ICP-MS.

In order to investigate the matrix effects and to determine the possibility of a matrix independent calibration for plastic materials, the influence of the chemical form of the additives, size of the formed particles and the type of the plastic on the LA-ICP-MS measurements were analyzed. The correction of the material uptake by the carbon-13-signal was successfully applied for 21 different types of plastic. However, different incorporated additives show a different transport and ionization behavior.

It could be demonstrated that the chemical form of the additives has an influence on the sensitivity of the analysis. Furthermore, our results confirm a different enrichment of the additives depending on particle size and a significantly different particle formation for different types of plastic, which leads to a more pronounced elemental fractionation by not using a matrix matched calibration.

By ablation of dried droplets containing multi-element standard from the polymer surface a semi quantitative method could be developed without the use of matrix matched standard materials.

Inhaltsverzeichnis

KURZFASSUNG.....	1
ABSTRACT	3
INHALTSVERZEICHNIS.....	5
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	11
I - EINFÜHRUNG.....	15
Kapitel 1: Kunststoffe in der modernen Gesellschaft.....	15
Kapitel 2: Motivation der Arbeit.....	17
Kapitel 3: Ziele der Arbeit.....	19
II - GRUNDLAGEN	21
Kapitel 1: Produktion von Kunststoffen.....	21
1.1 Polymerisation.....	21
1.2 Arten von Kunststoffen	23
1.3 Verarbeitung	24
1.4 Nutzung von Additiven	25
1.5 Analyse von Additiven.....	27
Kapitel 2: Analytische Methoden mittels induktiv gekoppeltem Plasma	28
2.1 Massenspektrometrie.....	28
2.1.1 Ionenquelle mit Interfacebereich und Ionenoptik	29
2.1.2 Analysator	30
2.1.3 Detektor.....	31
2.1.4 Interferenzen bei der ICP-MS.....	32
2.2 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma.....	33
2.3 Probeneintragsysteme für die ICP-MS/OES.....	34
2.3.1 Pneumatische Zerstäubung.....	34
2.3.2 Probenvorbereitung für flüssigen Probeneintrag: Mikrowellenhochdruck- und Schmelzaufschlüsse	35
2.3.3 Elektrothermische Verdampfung	36
Kapitel 3: Laser als Probeneintragsystem für die ICP-MS	38
3.1 Laser	38
3.2 Laserablation in Kopplung mit ICP-MS	39
3.3 Laserablation für die Kunststoffanalyse	42
3.4 Elementfraktionierung.....	45
3.5 Quantifizierungsstrategien	47
3.6 Laserablation als direkte Feststofftechnik	50
Kapitel 4: Verfahren zur Charakterisierung von lasergenerierten Aerosolen.....	52
4.1 Optische Partikelzähler	53
4.2 Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) in Kopplung mit einem Kondensationspartikelzähler	54
4.3 Impaktor.....	57

Kapitel 5: Weitere direkte Feststoffverfahren zur Kunststoffanalyse.....	59
5.1 DC-arc-OES.....	59
5.2 Analysen mittels Röntgenstrahlung.....	60
5.2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse mittels Synchrotronstrahlung.....	61
5.2.2 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie.....	62
Kapitel 6: Zusätzliche Verfahren zur Charakterisierung von Kunststoffen.....	63
6.1 Elementaranalyse.....	63
6.2 Dichtebestimmung fester Körper.....	63
Kapitel 7: Optische Verfahren zur Charakterisierung von Oberflächen.....	65
7.1 Weißlichtinterferometrie.....	65
7.2 Rasterelektronenmikroskopie.....	66
III - EXPERIMENTELLER TEIL.....	68
Kapitel 1: Produktion der Kunststoffkalibrierstandards.....	68
1.1 Produktion von dotiertem Standardmaterialien.....	68
1.2 Produktion von undotierten Materialien.....	71
Kapitel 2: Charakterisierung der Kunststoffstandardmaterialien.....	74
2.1 Spurenanalyse der Additive in den Kunststoffkalibrierstandards.....	74
2.1.1 Quantitative Analyse mittels ICP-Massenspektrometrie nach Mikrowellenaufschluss.....	74
2.1.1.1 Chemikalien und Geräte.....	74
2.1.1.2 Probenvorbereitung.....	75
2.1.2 Analyse mittels ICP-OES nach Schmelzaufschluss.....	77
2.1.3 Direkte Feststoffanalyse mittels Röntgenfluoreszenzanalyse.....	78
2.1.3.1 RFA zur Analyse der Bulkzusammensetzung der Kunststoffkalibrierstandards.....	78
2.1.3.2 RFA mit Synchrotronstrahlung.....	78
2.1.3.2.1 μ -SYRFA zur Bestimmung der Homogenität der Standardmaterialien.....	78
2.1.3.2.2 XANES zur Bestimmung der Eisen-Spezies.....	79
2.1.4 Direkte Feststoffanalyse mittels DC-arc-OES.....	80
2.1.4.1 Herstellung von Standards zur Kalibrierung der DC-arc-OES.....	80
2.1.4.2 Probenvorbereitung und Messparameter.....	80
2.1.5 Direkte Feststoffanalyse mittels ETV-ICP-OES.....	81
2.1.5.1 Probenvorbereitung.....	81
2.1.5.2 Ansetzen der Multielementstandards für die Quantifizierung.....	82
2.1.5.3 Quantifizierung mittels ETV-ICP-OES.....	82
2.2 Elementaranalyse.....	83
2.3 Dichtebestimmung.....	83
Kapitel 3: Laserablation.....	85
3.1 Messaufbau.....	85
3.2 Parameteroptimierung.....	86
3.2.1 Charakterisierung der ETH-Zelle.....	86
3.2.2 Messung der Laserleistung.....	87
3.2.3 Einfluss der Ablationsparameter auf die Messung.....	87
3.3 Laserablation von Kunststoffstandardmaterialien.....	88
3.3.1 Messbedingungen.....	88
3.3.2 Kalibrierung der Laserablation gekoppelt an ein ICP-Quadrupolmassenspektrometer.....	88
3.3.3 Kalibrierung der Laserablation gekoppelt an ein ICP-Sektorfeldmassenspektrometer.....	89
3.3.4 Einfluss der Elementspezies auf die Empfindlichkeit.....	90
3.3.5 Überprüfung der Homogenität der Kalibrierstandards.....	91
3.3.6 Kalibrierung der LA-ICP-MS mittels aufgetropfter Standardlösungen.....	91
3.3.7 Überprüfung der Eignung des Kohlenstoffsignals als interner Standard.....	91

Kapitel 4: Aerosoluntersuchungen	92
4.1 Messaufbau	92
4.2 Partikelbildung unter Heliumatmosphäre.....	94
4.3 Einfluss der Ablationsparameter auf die Partikelbildung	95
Kapitel 5: Untersuchung der Elementfraktionierung in verschiedenen Partikelphasen	96
5.1 Abscheidung der Aerosole auf Filtern.....	96
5.2 Größenfraktionierte Abscheidung durch Impaktoren.....	96
5.3 Größenfraktionierte Elementbestimmung der lasergenerierten Aerosole	98
Kapitel 6: Bestimmung des Materialabtrages	99
6.1 Mikroskopie	99
6.2 Weißlichtinterferometrie.....	99
IV - ERGEBNISSE UND DISKUSSION	100
Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards	100
1.1 Elementarzusammensetzung der Kunststoffe	101
1.2 Dichte der Kunststoffe.....	102
1.3 Quantitative Einarbeitung der Additive.....	102
1.3.1 Aufschluss und anschließende Analyse mittels ICP-MS.....	103
1.3.1.1 Übersichtsanalysen der Kunststoffkalibriermaterialien.....	103
1.3.1.2 Bestimmung der Additivgehalte mittels ICP-MS	106
1.3.2 DC-arc-OES	109
1.3.3 ETV-ICP-OES	110
1.3.3.1 Wahl der Emissionslinien.....	111
1.3.3.2 Temperaturprogramm und Gasphasenmodifier	112
1.3.3.3 Matrixangepasste Quantifizierung der ABS-Kalibriermaterialien	113
1.3.3.4 Bestimmung der Additivgehalte mittels ETV-ICP-OES	114
1.3.4 RFA.....	116
1.3.4.1 Einfluss der Messzeit	116
1.3.4.2 Bestimmung der Additivgehalte mittels RFA.....	116
1.4 Homogenität der Additiveinarbeitung.....	120
1.4.1 LA-ICP-MS.....	122
1.4.1.1 Homogenitätsuntersuchungen im Linienscanmodus.....	122
1.4.1.2 Imaging der Standardmaterialien	123
1.4.1.3 Homogenitätsuntersuchungen im Einzelpunktmodus	125
1.4.2 μ -SYRFA.....	127
1.5 Bestimmung der chemischen Spezies von Additiven mittels XANES	129
1.6 Zusammenfassung der Charakterisierung der Kalibrierstandardmaterialien	131
Kapitel 2: Kalibrierung der Laserablation mit Kunststoffstandards	137
2.1 Charakterisierung der genutzten Ablationszelle	137
2.2 Parameteroptimierung	139
2.3 Kalibrierung der LA-ICP-MS	142
2.3.1 Kopplung der Laserablation an ein Quadrupolmassenspektrometer	142
2.3.2 Kopplung der Laserablation an ein hochauflösendes Sektorfeldmassenspektrometer	144
2.3.3 Kalibrierungen der LA-ICP-MS und Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	144
2.4 Einfluss der dotierten Elementspezies auf die Empfindlichkeit	150
2.5 Zusammenfassung.....	152
Kapitel 3: Kalibrierung der LA-ICP-MS mit aufgetropften Standards	154

Kapitel 4: Interne Standardisierung zur Korrektur des Materialabtrages	158
4.1 Bestimmung des Materialabtrages	158
4.1.1 Mikroskopie	158
4.1.2 Weißlichtinterferometrie	161
4.2 Korrektur des unterschiedlichen Materialabtrages bei der Laserablation	164
4.3 Zusammenfassung	166
 Kapitel 5: Größenfraktionierte quantitative Analyse der generierten Partikel ...	167
5.1 Elektronenmikroskopie an abgeschiedenen Aerosolen	167
5.2 Größenfraktionierte Abscheidung und Analyse lasergenerierter Aerosole mit ICP-MS nach Aufschluss	170
5.3 Zusammenfassung	174
 Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen	176
6.1 Stabilität und Reproduzierbarkeit der Aerosolgenerierung bei der Laserablation	177
6.2 Einfluss des Kunststoffes	181
6.3 Einfluss des Ablationsgases auf die Partikelbildung	188
6.4 Einfluss der Ablationsparameter auf die Partikelemission	191
6.5 Einfluss der Additivdotierung auf die Partikelemission	196
6.6 Zusammenfassung	197
 Kapitel 7: Zusammenfassung und Ausblick	201
 V ANHANG	207
 Tabellen und Grafiken	207
 Publikationsliste	219
Veröffentlichungen	219
Tagungsbeiträge	220
Vorträge	220
Poster	220
 Tabellenverzeichnis	221
 Abbildungsverzeichnis	223
 Literaturverzeichnis	227
 Danksagung	241
 Selbstständigkeitserklärung	244

Abkürzungsverzeichnis

μ-SYRFA	μ-Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung - Synchrotron Radiation Induced X-Ray Fluorescence Analysis
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BESSY	Berliner Elektronenspeicherung-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung
BG	Bestimmungsgrenze
BSE	rückgestreute Elektronen - Backscattered Electrons
CCD	Ladungsträgergekoppelte Schaltung - Charge Coupled Device
CCT	Kollisionszellentechnologie - Collision Cell Technology
CI	chemische Ionisation
CID	Ladungsträgergekoppelte Schaltung - Charge Injection Device
CPC	Kondensationspartikelzähler – Condensation Particle Counter
CSJ	Japanische Chemische Gesellschaft - Chemical Society of Japan
DC-arc	Gleichstrombogen
DMA	Differentieller Mobilitätsanalysator
ESI	Elektronensprayionisation
ETV	Elektrothermische Verdampfung
GD	Glimmentladung – Glow Discharge
GF-AAS	Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie – Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma – Inductive Coupled Plasma
IRMM	Institut für Referenzmaterialien und Messungen
LA	Laserablation
LIBS	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie – Laser Induced Breakdown Spectroscopy
LMMS	Laser Mikrosonden Massenspektrometrie - Laser Microprobe Mass Spectrometry
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation - Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization
MaxLaP	Matrixeffekte bei der Laserablation von Polymeren
MS	Massenspektrometer / Massenspektrometrie
n. a.	nicht analysierbar
n. d.	nicht detektierbar
NMIJ	Japanisches Nationales Metrologisches Institut - National Metrology Institute of Japan
NWG	Nachweisgrenze
OES	Optische Emissionsspektroskopie
OPC	Optischer Partikelzähler – Optical Particle Counter
OSA	Online Standardaddition
PN	Pneumatische Zerstäubung – Pneumatic Nebulisation
REACH	Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien - Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RoHS	Beschränkung (der Verwendung bestimmter) gefährlicher Stoffe - Restriction of (the use of certain) Hazardous Substances
RSD	relative Standardabweichung – Relative Standard Deviation
s.b.	Subboiling
SE	Sekundärelektronen

SF-MS	Sektorfeld-Massenspektrometer
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SRM	Standard Referenzmaterial
STD	Standardabweichung – Standard Deviation
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TXRF	Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse - Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis
USGS	Geologischer Dienst der USA - U.S. Geological Survey
VDA	Verband der Automobilindustrie
WEEE	Elektro- und Elektronikgeräte-Abfall - Waste Electrical and Electronic Equipment
WLI	Weißlichtinterferometrie
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorbtionsspektroskopie - X-ray Absorption Near-edge Structure Spectroscopy
ZRM	zertifiziertes Referenzmaterial
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
HIPS	High Impact Polystyrol
PA	Polyamid
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
-HD	High Density
-LD	Low Density
PEEK	Polyetheretherketon
PES	Polyethersulfon
PET	Polyethylenterephthalat
PFA	Perfluoralkoxylalkan
PMMA	Polymethylmethacrylat
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
PPA	Polyphthalamid
PS	Polystyrol
PSU	Polysulfon
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
SAN	Styrol-Acrylnitril

I - Einführung

Kapitel 1: Kunststoffe in der modernen Gesellschaft

Kunststoffe sind mit einem weltweiten Verbrauch von 299 Millionen Tonnen im Jahr 2013 eines der bedeutendsten Materialien der modernen Gesellschaft^[1]. Ihre vielseitigen Einsatzmöglichkeiten und ihr im Vergleich zu Alternativen niedriger Preis sind ein Grund für die immer weiter steigende Attraktivität der Produkte.

Die Nutzung von Kunststoffen beschränkt sich nicht nur auf die kostengünstige Produktion von Massenartikeln. Es werden ebenfalls spezielle Kunststoffe in technologischen Produkten genutzt.

Durch das Schwinden der Erdöl- und Erdgasreserven kann es in den nächsten Jahrzehnten zu einer Verknappung der Rohstoffe für die Kunststoffherzeugung kommen. Ein Rückgang des Verbrauches ist hingegen nicht abzusehen. Mit zunehmender Industrialisierung und einem wachsendem Wohlstand der Weltbevölkerung wird der Bedarf an Kunststoffen auch in den nächsten Jahren, besonders in den Schwellenländern, stark ansteigen. Geht man von einer stagnierenden Zahl der Weltbevölkerung von 7,5 Milliarden Menschen und einer Annäherung des Lebensstandards der Entwicklungsländer an das heutige Niveau der Industrienationen aus, so wird der Bedarf an Kunststoffen zukünftig bis auf 750 Millionen Tonnen steigen^[2].

Die Verwendung von unterschiedlichen polymeren Matrices als auch eine Dotierung dieser Matrices mit Additiven, erlaubt eine gezielte Anpassung der Eigenschaften des Endproduktes an die Bedürfnisse des Nutzers. Der Verbrauch dieser Additive liegt ebenfalls im Millionen Tonnen Maßstab. Einige Additive stellen dabei für den Verbraucher und die Umwelt ein erhöhtes Gefährdungspotential dar. Es werden organische Verbindungen sowie anorganische Substanzen, u. a. als Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher und Flammschutzmittel verwendet. Auch Katalysatorrückstände aus Polymerisationsprozessen können sich in Spuren im Endprodukt befinden und dessen Eigenschaften verändern. Für den Produzenten ist die genaue Kenntnis der Zusammensetzung seines Produktes wichtig, um eine gute Qualität gewährleisten zu können.

Im Hinblick auf den Verbraucher- und Umweltschutz ist die Nutzung von Additiven in den letzten Jahren besonders in der Europäischen Union stark reguliert worden. Hier seien die EG-Richtlinie über die Sicherheit von Spielzeug^[3], die WEEE-Richtlinie (von engl.: Waste of Electrical and Electronic Equipment; deutsch: Elektro- und Elektronikgeräte-Abfall)^[4] und die EG-Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten RoHS^[5], die durch die am 3. Januar 2013 in Kraft getretene EG-Richtlinie 2011/65/EU (RoHS 2)^[6] abgelöst worden ist, genannt.

Auch die REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals)-Verordnung^[7] der EU, die am 01. Juni 2007 in Kraft getreten ist und welche die Hersteller oder

I - Einführung

Kapitel 1: Kunststoffe in der modernen Gesellschaft

Importeure von Stoffen mit einer Produktion in der Europäischen Union oder Handelsvolumen in die Europäische Union von mehr als einer Tonne pro Jahr betrifft, ist für den Kunststoffsektor von Relevanz.

Der gesteigerte Bedarf an Kunststoffen unserer modernen Gesellschaft führt zu einem stark ausgeprägten Problem bei der Entsorgung dieser. Kritisch wirkt sich hierbei vor allem die lange Persistenz der Kunststoffprodukte in der Umwelt aus.

So wurden die Weltmeere in den letzten Jahrzehnten stark mit Kunststoffabfall angereichert, welcher vornehmlich aus kleinsten Kunststoffteilchen besteht, die auf natürlichem Weg nur sehr langsam oder gar nicht abgebaut werden können^[8]. Eine Aufnahme durch aquatische Lebewesen und Anreicherung in diesen ist nachgewiesen^[9-11] und somit ist eine Anreicherung in der Nahrungskette anzunehmen.

Recycling von Kunststoffen ist eine wirksame Alternative, die das Reststoffproblem reduzieren kann. In Europa betrug die Recyclingquote für Kunststoffmaterial im Jahre 2012 ~ 26,3 %. Weiterhin wird der Abfall zur Energiegewinnung genutzt 35,6 % und der Rest wird deponiert^[1,12]. Die genaue Kenntnis der Zusammensetzung der Kunststoffe vor dem Recyclingprozess ermöglicht eine ökonomisch günstigere Verwertung und die Produktion hochwertigerer Produkte aus dem Recyclinggut und somit eine Erhöhung der Quote.

Die Kontrolle der Grenzwerte, eine schnelle und genaue Prozessanalytik sowie eine Analyse der Zivilisationsabfälle erfordern eine leistungsfähige Multielementanalytik.

Kapitel 2: Motivation der Arbeit

Bisher werden Additive in Kunststoffen vorwiegend über Röntgenfluoreszenzanalysen untersucht, wobei hohe Nachweisgrenzen, starke Matrixeinflüsse und eine Beschränkung bei dem Nachweis leichter Elemente die Methode limitieren. Diese Probleme lassen sich durch einen Aufschluss der Proben und anschließende Analyse der Probenlösungen mittels bspw. optischer Spektroskopie oder Massenspektroskopie umgehen. Jedoch sind Aufschlüsse sehr zeitaufwendig, kontaminationsanfällig und refraktäre Verbindungen sind nur schwer zu lösen.

Deshalb sollte im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten MaxLaP-Projektes (Matrixeffekte bei der Laserablation von Polymeren) – einer Kooperation zwischen der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, der Fachhochschule Münster sowie einigen führenden Geräteproduzenten - die Laserablation mit induktive gekoppelter Plasma Massenspektrometrie (LA-ICP-MS) als schnelles, quantitatives analytisches Verfahren mit hoher Ortsauflösung zur Bestimmung von Spurenelementen in Kunststoffen näher untersucht werden. Dabei waren insbesondere die Untersuchung von Matrixeffekten und die Kalibrierung der LA-ICP-MS Ziel der Arbeit.

Die Laserablation gekoppelt an ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma ist eine vielversprechende Technik, da sie die Probenvorbereitungszeit signifikant verkürzen kann. Bisher konnte sie sich jedoch aufgrund der starken Matrixabhängigkeit und dem Mangel an geeigneten Standardmaterialien im Kunststoffsektor nicht durchsetzen. Die Vielfältigkeit der Zusammensetzung der Kunststoffmatrices (verschiedene Basispolymere bzw. Mischungen und Additivdotierung) stellen bei der LA-ICP-MS eine besonders große Herausforderung dar, so dass derzeit für eine exakte Quantifizierung für jede Matrix synthetische matrixangepasste Standards zur Kalibrierung verwendet werden müssen.

Die Lasereinwirkung auf Polymere ist in den letzten Jahrzehnten im Hinblick auf die Materialverarbeitung genau untersucht worden. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Wechselwirkung der Laserstrahlung mit dem Kunststoff auf die Messungen der LA-ICP-MS sind jedoch kaum erforscht.

In einer abgeschlossenen Dissertation wurde beobachtet, dass unterschiedliche polymere Matrices z. T. sehr unterschiedlich mit dem Laserstrahl wechselwirken. Dies zeigte sich in einer um einen bis zu Faktor drei unterschiedlichen Abtragsrate pro Laserpuls^[13]. Die Verwendung des Kohlenstoffisotopes ¹³C als interner Standard zur Korrektur solcher Differenzen wird in der Literatur kritisch diskutiert.

Ein Grund ist die polymerspezifische Bildungsrate gasförmiger und kohlenstoffhaltiger Verbindungen, die zu einer unterschiedlichen Partikelbildung führen könnte. Dies würde zu Un-

terschieden in der Transporteffizienz der verschiedenen Fraktionen führen und somit zu einer fehlerhaften Korrektur durch einen internen Standard.

Für eine systematische Untersuchung fehlten bisher geeignete Standardmaterialien. Deshalb war ein Ziel des Projektes die Produktion von neuen Standardmaterialien auf Basis verschiedener Polymere sowie die Einarbeitung von Additiven in diese Matrices. Mit diesen Standardmaterialien sollen die Mechanismen, die bei der Laserablation von Polymeren auftreten, untersucht werden, um Matrixkorrekturen zu untersuchen, die es letztlich ermöglichen matrixunabhängige quantitative LA-ICP-MS-Messungen an Polymeren durchführen zu können.

Weiterhin sollen geeignete Analyseverfahren zur Quantifizierung von Additiven entwickelt werden, mit denen Basismaterialien für spätere Referenzmaterialien charakterisiert werden können.

Kapitel 3: Ziele der Arbeit

Ziel dieser Arbeit war es, die Tauglichkeit der Laserablation in Kombination mit der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS) für die quantitative Analyse von Kunststoffen zu überprüfen.

Dazu wurden in Kooperation mit dem Fachbereich Chemieingenieurwesen der FH Münster Kunststoffstandards produziert. Diese Standards sollten zum einen aus verschiedenen Matrices bestehen und zum anderen mit Additiven in Form von organischen und anorganischen Verbindungen versetzt werden. Die Standards sollten hinsichtlich ihres Elementgehaltes untersucht werden. Da angenommen wurde, dass nicht alle gewählten Additive mit einem einzigen Verfahren quantifizierbar sind, sollten verschiedene Verfahren zum Einsatz kommen.

So sollten die Additive, die metallische Elemente beinhalten mittels eines mit flüssiger Probenzuführung und pneumatischer Zerstäubung arbeitenden hochauflösendem Sektorfeldmassenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (PN-ICP-MS) nach Mikrowellenhochdruckaufschlüssen untersucht werden. Für refraktäre Verbindungen sollte die Analyse mittels direkter Feststofftechniken, wie elektrothermischer Verdampfung gekoppelt mit optischer Emissionsspektrometrie (ETV-ICP-OES), Gleichstrom-Bogen-OES (DC-arc-OES), sowie Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) durchgeführt werden.

Die RFA sollte des Weiteren für die Bestimmung von Halogenen in den Standardmaterialien verwendet werden, welche durch die übrigen Verfahren nicht quantifizierbar sind. Zusätzlich sollte die Homogenität der Einarbeitung der Elementverbindungen in die polymere Matrix überprüft werden. Dies sollte zum einen mit der Laserablation geschehen und zum anderen sollte die μ -Röntgenfluoreszenzanalyse mittels Synchrotronstrahlung (μ -SYRFA) eingesetzt werden um eine größere Probenmasse untersuchen zu können. Die Verwendung einer Synchrotronquelle und die Durchführung von Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES) sollte es des Weiteren ermöglichen, die chemische Spezies in den Proben zu ermitteln bzw. zu überprüfen.

Mit den charakterisierten Standardmaterialien sollte die LA-ICP-MS kalibriert werden, um den Einfluss der Matrix sowie der Additivdotierung auf die Laserablation zu untersuchen. Die Kalibrierungen sollte dabei mit verschiedenen auflösenden Massenspektrometern durchgeführt und die Parameter hinsichtlich Signalstabilität und Empfindlichkeit optimiert werden. Dabei sind Effekte der Additivdotierung auf die Kalibrierung zu untersuchen und der Einfluss der polymeren Matrix auf die LA-ICP-MS zu ermitteln.

Der unterschiedliche Materialabtrag verschiedener Polymerarten durch den Laser sollte systematisch untersucht werden. Mikroskopie und Weißlichtinterferometrie (WLI) werden dabei zur Oberflächencharakterisierung genutzt und um den Materialabtrag zu ermitteln.

Die Eignung des ^{13}C -Signals als interner Standard für die LA-ICP-MS zur Korrektur von unterschiedlichen Abtragsraten bei Ablationen von verschiedenen Kunststoffen sollte überprüft werden.

Die Partikelbildung nach Lasereinwirkung auf Polymeren sollte mit optischen Partikelzählern (OPC) untersucht werden.

Zur Detektion der gebildeten Nanopartikel sollte das Laserablationssystem mit einem Scanning Mobility Particlesizer (SMPS) gekoppelt werden, der über die Kombination mit einem Kondensationspartikelzähler (CPC) eine Charakterisierung der Partikelbildung bis hin in den unteren nm-Bereich ermöglicht.

II - Grundlagen

Kapitel 1: Produktion von Kunststoffen

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über den Weg vom Monomer zum verarbeiteten Endprodukt. Die Rohstoffe werden meist aus Erdöl und Erdgas raffiniert. Die Kunststoffindustrie ist dabei weltweit für rund 4 % des gesamten Erdölverbrauchs verantwortlich^[2].

Der weltweite Gesamtverbrauch an Kunststoffmaterialien betrug im Jahr 2013 299 Millionen Tonnen^[1,12]. Die Abbildung 1 gibt den prozentualen Anteil der einzelnen Kunststoffarten am weltweiten Verbrauch an.

Die Studien in dieser Arbeit wurden hauptsächlich an den Kunststoffmatrices low density Polyethylen (LDPE) und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat (ABS) durchgeführt. LDPE ist der weltweit am häufigsten eingesetzte Kunststoff und ABS wurde aufgrund guter Erfahrungen bei der Einarbeitung von Additiven in die Matrix ^[14-16] und des vorhandenen aromatischen Systems, was die Absorptionseigenschaften stark beeinflusst, genutzt.

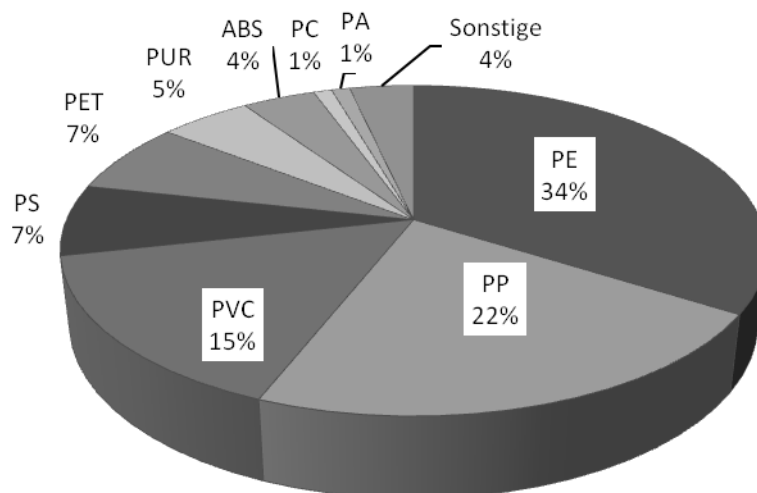


Abbildung 1 Weltweiter Kunststoffverbrauch nach Arten^[2]

1.1 Polymerisation

Detaillierte Abläufe der Prozesse, sowie der weiteren Polymerisationsreaktionen sind von Braun *et al.*^[17] beschrieben worden. Die grundlegenden Arten der Polymerisation werden im Folgenden beschrieben.

Eine Polymerisation ist die Bildung eines längerkettigen Moleküls aus monomeren Grundeinheiten. Grob lassen sich die Reaktionen in 2 Gruppen unterteilen, die Stufenwachstumsreaktionen und die Kettenwachstumsreaktionen.

Bei Kettenwachstumsreaktionen wird durch eine Startreaktion ein Monomer aktiviert (Initiation). Anschließend kommt es zu einer fortlaufenden Anbindung von Monomeren an die

II - Grundlagen

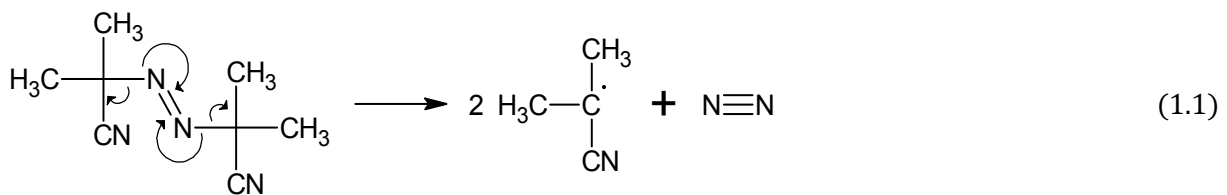
Kapitel 1: Produktion von Kunststoffen

wachsende Polymerkette. Zu den Vertretern zählen radikalische, kationische, anionische und koordinative Kettenpolymerisationen.

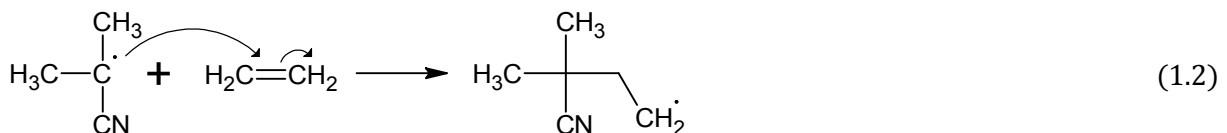
Im Folgenden wird anhand einer radikalischen Kettenwachstumsreaktion der Reaktionsverlauf exemplarisch aufgeführt.

Initiation

Bei der Initiation wird über Radikalstarter oder äußere Energiezuführung die reaktive Spezies gebildet. Ein häufig genutzter Starter ist 2,2'-Azo-bis-isobutylnitril (AIBN), welches beim Zerfall zwei Radikale als Reaktionsinitiatoren produziert (1.1).



Wachstumsreaktion (Propagation)



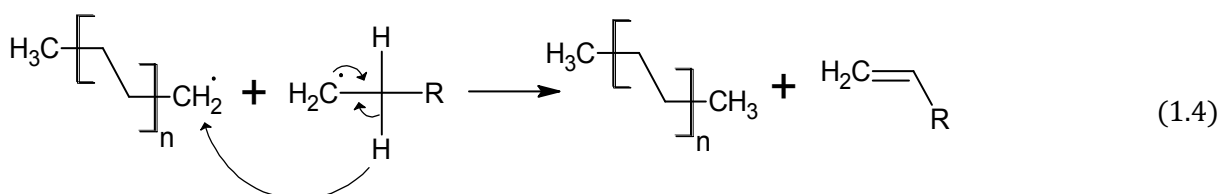
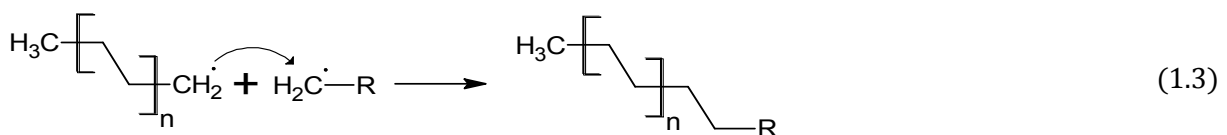
Die gebildeten Radikale reagieren so lange weiter mit Monomeren bis es zu einer Abbruchreaktion kommt.

Kettenabbruch

Der Kettenabbruch kann durch Rekombination (1.3) oder durch Disproportionierung (1.4) erfolgen.

Bei der Rekombination bildet sich zwischen zwei Radikalen eine Bindung, wodurch die reaktiven Zentren deaktiviert werden.

Bei der Disproportionierung wird ein Wasserstoffatom von einem Radikal auf ein anderes übertragen. Dabei kommt es zu der Bildung einer Doppelbindung.

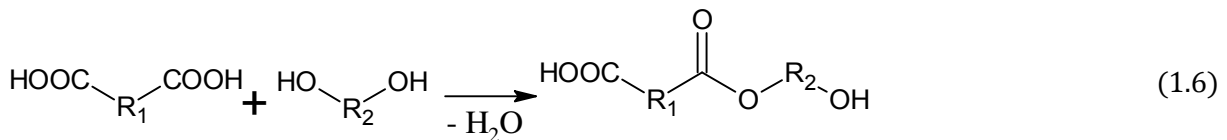
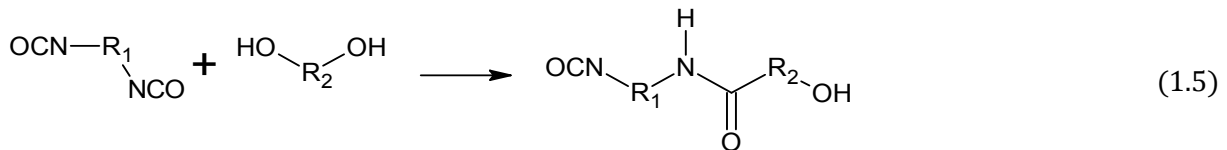


Stufenpolymerisationen treten auf, wenn die Monomere mindestens zwei funktionelle Gruppen tragen, die unabhängig voneinander reagieren, so dass sowohl die Monomere als auch die gebil-

II - Grundlagen

Kapitel 1: Produktion von Kunststoffen

deten Polymere reagieren können. Die am häufigsten genutzten Reaktionen sind Ester-, Ether-, Amide- und Urethanbildung, welche über Polyadditionen (1.5) bzw. Polykondensationen (1.6) ablaufen.



Bei der Stufenpolymerisation werden erst bei fast vollständigem Reaktionsumsatz höhermolekulare Verbindungen gebildet. Die Kettenpolymerisation dagegen nähert sich dem maximalen mittleren Polymerisationsgrad sehr schnell an, da sich das Gleichgewicht zwischen Abbruchreaktionen und Initiierung schnell einstellt. Der vollständige Umsatz der Monomere erfolgt dann jedoch deutlich langsamer (s. Abbildung 2).

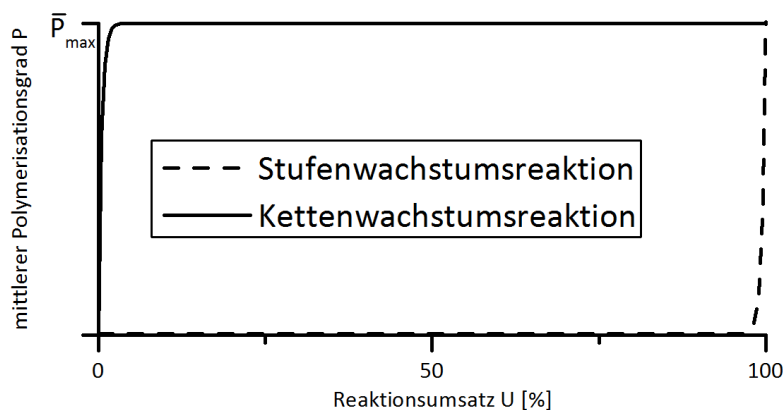


Abbildung 2 Schematische Darstellung des Verlaufs des mittleren Polymerisationsgrades \bar{P} bei fortschreitendem Reaktionsumsatz U

1.2 Arten von Kunststoffen

Die durch Polymerisation entstandenen Kunststoffe lassen sich verschiedenen Gruppen mit deutlich unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften zuordnen. Dabei ist die Struktur der Makromoleküle von entscheidender Bedeutung für die Werkstoffeigenschaften der resultierenden Materialien.^[2]

Thermoplastische Kunststoffe bestehen aus verzweigten oder unverzweigten Molekülen, die miteinander nicht vernetzt sind. Diese Polymere gehen durch Erwärmung in einen plastischen Zustand über und werden verformbar. Nach Abkühlung bleibt diese neue Form bestehen.

Elastomere bestehen zum großen Teil aus langkettigen, unverzweigten Molekülen, die nur wenig miteinander verbunden (vernetzt) sind. Elastomere besitzen bei Raumtemperatur

gummielastische Eigenschaften. Die Elastizität ist das Resultat eines Molekülnetzes, welches nur wenige Vernetzungspunkte aufweist, wodurch einzelne Molekülketten einen Bewegungsfreiraum haben. Durch Erwärmung kommt es zur Zersetzung des Kunststoffes.

Duroplasten (lat. durus = hart) sind nur einmal plastisch formbar und härten dann aus. Die Molekülketten von Duroplasten sind stark vernetzt. Diese starke Vernetzung sorgt für eine höhere Härte und Sprödigkeit im Vergleich zu den übrigen Kunststoffen. Bei Erwärmung kommt es ebenfalls zur Zersetzung dieser Kunststoffe.

Weitere Literatur zu Arten und physikalischen Eigenschaften von Kunststoffen sind bspw. Bücher von Kaiser^[2], Bonten^[18] und Baur *et al.*^[19].

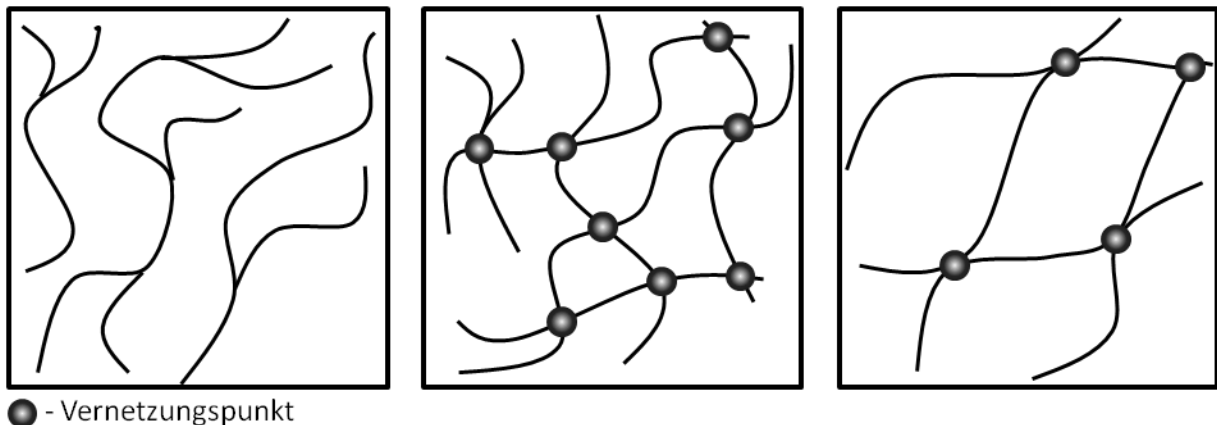


Abbildung 3 Schematische Darstellung der Kunststoffarten
1 - Thermoplasten; 2 - Duroplasten; 3 - Elastomere

1.3 Verarbeitung

Kunststoffe werden meist extrudiert oder durch Spritzgießen verarbeitet. Als Extrudieren wird die kontinuierliche Fertigung von Profilen, Rohren oder Folien mit einer Extrusionsanlage bezeichnet. Weiterhin können durch den Prozess der Extrusion Additive in thermoplastische Kunststoffe eingearbeitet werden.^[2,19]

Der Kern dieses Prozesses findet in einem Extruder statt. Der Extruder nimmt die Formmasse in Granulatform auf und erhitzt diese über die Erweichungstemperatur des Polymers. Im Extruder kann die Masse verdichtet, homogenisiert, entgast, begast oder auch chemisch umgewandelt werden. Anschließend wird die Masse durch eine Öffnung in eine Düse gepresst. Die kontinuierlich arbeitende Extruderschnecke ermöglicht dabei große Durchsatzmengen von bis zu mehreren Tonnen pro Stunde^[2]. Die Schnecke wird oft in drei Zonen unterteilt (s. Abbildung 4). In der Einzugszone wird Material aus dem Trichter eingezogen und weiterbefördert, in der Kompressionszone wird dieses weiter verdichtet und plastifiziert und in der abschließenden Meteringzone weiter homogenisiert und temperatur- und druckoptimiert.

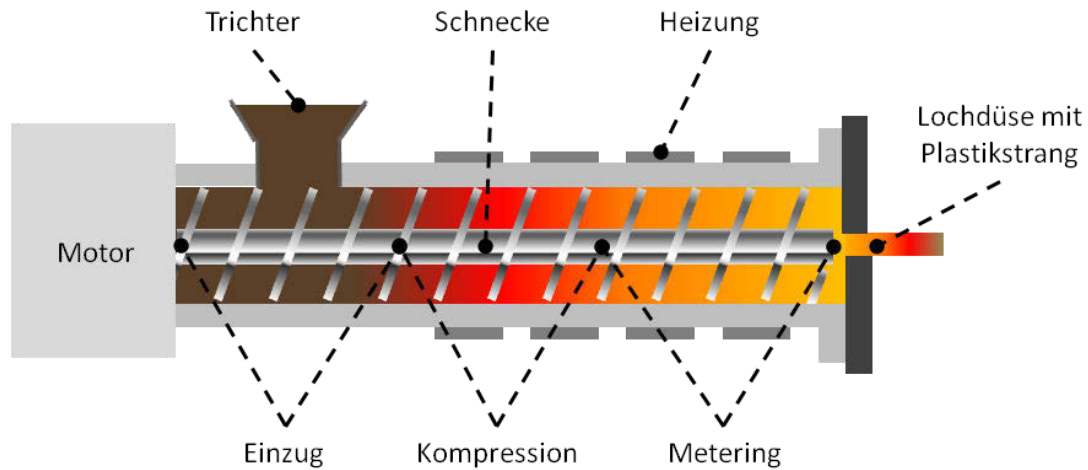


Abbildung 4 Schematische Darstellung des Extrusionsvorganges mit einem 3-Zonenschneckenextruder frei nach^[2]

An die Lochdüse können spezielle Extrudierwerkzeuge angeschlossen werden, die den Kunststoffstrang in gewünschte Querschnittsprofile bringen. Der Strang kann auch zu Tafeln oder Folien ausgewalzt werden oder direkt in Extrusionsblasformen zu Hohlkörpern weiterverarbeitet werden.

Für das Spritzgießen, dem bedeutendsten Verfahren zur Herstellung von Kunststoffformteilen, wird der Schneckenextruder diskontinuierlich betrieben. Die Schnecke übernimmt dabei zusätzlich die Funktion der Dosierung sowie des Einspritzens. Die geschmolzene Kunststoffmasse wird in eine Form gepresst, gekühlt und anschließend als fertiges Produkt entnommen. Durch das Anbringen eines Schlagmessers am Ausgang der Lochdüse, kann der Kunststoffstrang zu Granulat verarbeitet werden.

Die Verwendung eines Schneckenextruders zur Produktion von Kalibrierstandards für die RFA wird von Mans *et al.* beschrieben^[20] und ist patentiert^[21]. Durch die Kombination eines Schneckenextruders und einer Knetkammer können Kunststoffstandardmaterialien dotiert mit Additiven produziert werden. Dieses Verfahren der Verdünnung in der Knetkammer ermöglicht einen schnellen und flexiblen Zugang zu polymeren Kalibriermaterialien bei Einzel- und Multi-elementmessungen^[22].

Die in dieser Arbeit genutzten Kunststoffstandardmaterialien wurden mittels dieses Verfahrens hergestellt.

1.4 Nutzung von Additiven

Kunststoffe haben durch ihre Vielzahl an verwendbaren monomeren Grundeinheiten ein sehr weites Anwendungsgebiet. Durch Zusätze kann die Verarbeitbarkeit von Kunststoffen deutlich verbessert werden und die Eigenschaften im Endprodukt können so gezielt angepasst werden. Diese Zusätze, sogenannte Additive, spielen im Kunststoffsektor eine bedeutende Rolle^[23,24]. Die

II - Grundlagen

Kapitel 1: Produktion von Kunststoffen

Zugabe der Additive kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. In vielen Bereichen hat sich der Einsatz von Additivmasterbatches durchgesetzt. Additivmasterbatche sind Kunststoffe, die mit einem hohen Gehalt an Additiven produziert werden. Durch Verdünnen mit Rohpolymeren wird das gewünschte Produkt erhalten.

Mit rund zehn Millionen Tonnen weltweiten jährlichen Verbrauchs sind Füllstoffe^[25] die am häufigsten genutzten Additive in der Kunststoffverarbeitung. Diese werden in hohen Mengen dem Kunststoff zugeführt, da sie kostengünstiger sind als Kunststoffrohgranulat und somit den Preis des Endproduktes verringern. Als Füllstoffe werden u.a. Kieselsäure, Silikate, Calciumcarbonat und Aluminium- oder Magnesiumhydroxid eingesetzt. Allerdings beeinflusst die Zugabe dieser Füllstoffe auch die physikalischen Eigenschaften, wie die Dichte, den Elastizitätskoeffizienten (E-Modul), die Wärmeformbeständigkeit, das antistatische Verhalten und die Härte des Endproduktes. Diese Veränderung der Materialeigenschaften kann als positiver Effekt zu einer weiteren Reduzierung des Materialbedarfes führen.^[26]

Auch können Füllstoffe als Antiblockmittel^[27], wodurch eine adhäsive Verbindung zwischen einzelnen Folienlagen verhindert wird, sowie als Antislipmittel, womit eine bessere Reibung zwischen zwei Kunststoffprodukten ermöglicht wird, dienen.

Die Zugabe von Weichmachern^[28] verschiebt den thermoelastischen Bereich von Kunststoffen hin zu niedrigeren Temperaturen. Weichmacher sind nach Füllstoffen die am meisten genutzten Additive in Kunststoffen. Als Weichmacher dienen organische Verbindungen, wie Phthalate (u.a. Diethylhexylphthalat DEHP) oder Adipate (bspw. Diethylhexyladipat DEHA).^[26]

Weiterhin lassen sich Farb- und Effektpigmente^[29] in den Kunststoff einarbeiten. Dafür werden organische (bspw. Chinophthalon, Phthalozyanin, Idanthron) und anorganische (bspw. Cadmiumgelb, Chromoxidgrün, Eisenoxidbraun) Verbindungen genutzt.^[26]

Einige Kunststoffe werden unter der Einwirkung von UV-Licht zersetzt. Um dies zu verhindern setzt man dem Rohgranulat UV-Stabilisatoren zu, welche in den chemischen und physikalischen Prozess des lichtinduzierten Abbaus des Polymers eingreifen.

Es gibt drei verschiedene Prinzipien des Lichtschutzes: Durch UV-Absorber wird die UV-Strahlung in Wärmestrahlung überführt. Voraussetzung ist eine hohe Absorption im Bereich der UV-Strahlung. Beispiele sind Benzophenone oder Benzotriazole. Die sogenannten Quencher wirken ähnlich, indem sie eingetragene Photonenenergie ableiten und dadurch die Abbaureaktion verlangsamen. Hierbei wird oft n-Butylamin-Nickel-2,2-thio-bis-(4-tert-octylphenolat) verwendet. Weiterhin ist es möglich Radikalfänger, sogenannte HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) einzusetzen, die den Schädigungsprozess unterbrechen, nachdem er eingesetzt hat.

Da Kunststoffe aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung sehr gut brennbar sind, ist es in einigen Bereichen notwendig die Brenngeschwindigkeit sowie die Rauchentwicklung zu

reduzieren. Die bedeutendsten Vertreter für Flammschutzadditive^[30] sind chlor- und bromhaltige Verbindungen wie Decabromdiphenylether und Ethane-1,2-bis (pentabromophenyl), welche oft mit Antimonoxid als Synergist eingearbeitet werden. Andere Flammschutzadditive wirken durch die Freisetzung von Wasserdampf (Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid), die Entwässerung des pyrolysierenden Substrates und die Bildung einer passiven Schicht (Phosphorhaltige Flammschutzmittel) oder durch die Ausbildung von Schäumen.^[26] Weitere Additivanwendungen und deren Funktionsweise finden sich zusammengefasst von W. Kaiser^[2].

Neben den erwähnten positiven Eigenschaften stehen der Nutzung von Additiven auch negative Aspekte gegenüber. So enthalten einige Additive Schwermetalle, wie Antimon, Chrom, Cadmium und Blei, in ihrer organischen bzw. anorganischen Form, die nach Aufnahme in den Körper zu gesundheitlichen Problemen und schweren Erkrankungen führen können^[31-36]. Die in dieser Arbeit eingearbeiteten und untersuchten Additive (Cd, Cr, Cu, Fe, Sb, Br, Pb, Hg) werden zum Teil durch die Spielzeugrichtlinie und RoHS-Direktive reguliert (s. Tabelle 46 und Tabelle 47 im Anhang) ^[3,6]

1.5 Analyse von Additiven

Die Notwendigkeit der Elementbestimmung in Kunststoffen hat vielfältige Gründe. Zum einen regeln neue Verordnungen zum Verbraucherschutz die Additivgehalte in polymeren Materialien^[3,6,7]. Zum anderen ist die Analyse der Additivgehalte in dem Kunststoffmaterial während der Produktion für den Produzenten ein guter Indikator für die Qualität seines Produktes. Ein Recycling von Kunststoffen mit definierten Additivgehalten ist deutlich einfacher und das Material kann zur Produktion von höherwertigen Granulaten genutzt werden.

Die Analyse von Additiven kann entweder mit direkten Feststofftechniken oder über die Analyse von Lösungen nach Aufschluss der Kunststoffe erfolgen.

Etablierte Verfahren wie die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) oder Techniken mit dem induktiv gekoppelten Plasma in Kombination mit optischer Emissions- oder Massenspektrometrie arbeiten meist mit flüssigen Probeneintragsystemen.

Somit ist es vor der eigentlichen Analyse nötig, die Probe zu mineralisieren und die Analyten in Lösung zu bringen. Anwendung finden dabei Mikrowellenhochdruckaufschlüsse, Hochdruckverascher sowie Schmelzaufschlüsse. Einige polymere Matrices sind säureresistent und auch die Additive können in ihren Verbindungen refraktär sein und somit der Analyse nur schwer zugänglich. Dies sind vor allem Oxide, die den Polymeren als Pigmente zugesetzt werden, wie Cr_2O_3 und TiO_2 . Diese Probleme können durch direkte Feststofftechniken wie bspw. der Röntgenfluoreszenzanalyse umgangen werden. In den folgenden Kapiteln werden die in dieser Arbeit genutzten Techniken für die Kunststoffanalyse näher beschrieben.

Kapitel 2: Analytische Methoden mittels induktiv gekoppeltem Plasma

2.1 Massenspektrometrie

Die Grundlage der Elementmassenspektrometrie sind die unterschiedlichen Atommassen von Elementen, welche der Chemiker William Prout im frühen 19. Jahrhundert postulierte^[37]. Das erste Massenspektrum wurde vor rund 100 Jahren aufgenommen^[38] und seitdem hat sich die Massenspektrometrie in allen Bereichen der analytischen Chemie zu einer wichtigen Methode entwickelt^[39,40].

Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) wurde 1980 von Houk und Gray eingeführt^[41] und hat sich bis heute zu der meist genutzten Methode in der Elementspurenanalyse entwickelt. Dabei wird die Analysenprobe im induktiv gekoppelten Plasma verdampft, atomisiert, ionisiert und anschließend im Massenspektrometer nach ihren verschiedenen Bestandteilen hinsichtlich ihres Masse/Ladungsverhältnisses getrennt. Anwendungen reichen in viele analytische Bereiche und sind zusammengefasst von Jakubowski *et al.* dargestellt worden^[39]. Die Technik erlaubt die Multielementanalyse von zerstäubten Lösungen und ist ebenso koppelbar mit Feststoffmethoden wie der Laserablation (LA) oder der elektrothermischen Verdampfung (ETV).

Ein ICP-MS besteht aus sechs Grundbausteinen. In Abbildung 5 ist exemplarisch ein Quadrupolmassenanalysator, mit welchem ein Großteil der LA-ICP-MS Messungen für diese Arbeit durchgeführt wurde, dargestellt. Die Analyse von aufgeschlossenen Kunststoffkalibriermaterialien wurde an einem hochauflösenden ICP-Sektorfeldmassenspektrometer durchgeführt (s. VI – Kapitel- 1.3.1 Aufschluss und anschließende Analyse mittels ICP-MS).

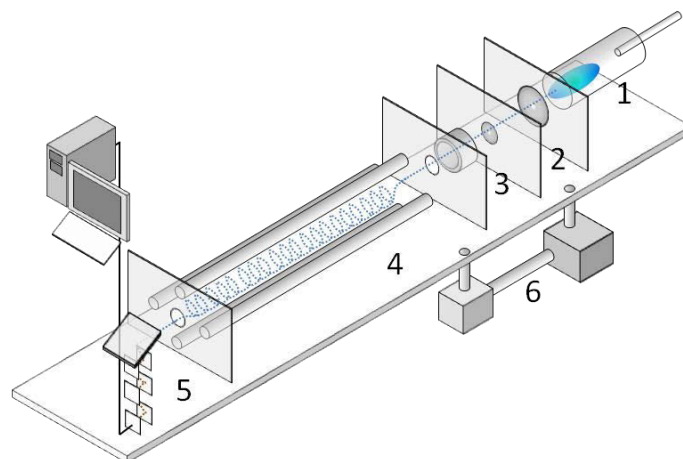


Abbildung 5 Schematischer Aufbau eines Quadrupolmassenspektrometers mit eingezeichneter Ionenspur
 1 - Plasmafackel mit induktiv gekoppeltem Plasma als Ionenquelle
 2 - Interfacebereich
 3 - Ionenoptik
 4 - Quadrupol als Massenanalysator
 5 - Detektor
 6 - Vakuumsystem

Im Folgenden sollen diese Grundbausteine, ihre Funktion und ihr Aufbau näher erläutert werden. Eine detailliertere Zusammenfassung von ICP-MS Systemen und deren Funktion ist in den Arbeiten von Thomas^[42] und Taylor^[43] zu finden.

2.1.1 Ionenquelle mit Interfacebereich und Ionenoptik

In der Ionenquelle werden die zur Trennung der verschiedenen Massen benötigten Ionen erzeugt. Dies wird durch die hohen Temperaturen und Stoßionisationen, wie sie im induktiv gekoppelten Plasma auftreten, möglich.

Das Plasma wird in der Plasmafackel gebildet. Die Plasmafackel besteht aus drei konzentrischen Röhren durch die Gasströme geleitet werden. Um die Plasmafackel befindet sich eine Spule mit der ein starkes Hochfrequenzfeld generiert wird.

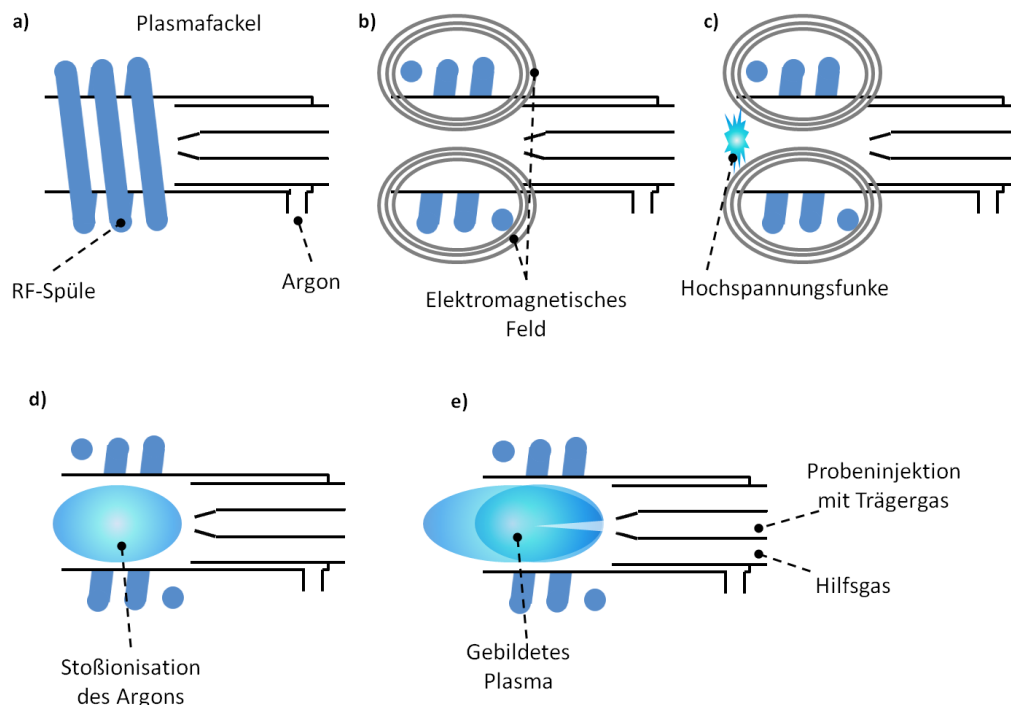


Abbildung 6 Schematische Darstellung der Plasmafackel und der Erzeugung des Plasmas

Der Aufbau und der Vorgang der Zündung des Plasmas ist in Abbildung 6 dargestellt. Zur Zündung des Plasmas wird durch die äußere Röhre der Plasmafackel ein Argongasstrom geleitet (a). Die Hochfrequenzspule produziert ein starkes elektromagnetisches Wechselfeld (b). Ein Hochspannungsfunke wird genutzt um freie Elektronen zu erzeugen (c). Diese werden im elektromagnetischen Feld beschleunigt, was zu einer Stoßionisation des Argongases führt (d). Die Argonionen bilden ein Plasma im lokalen thermischen Gleichgewicht, welches Temperaturen von bis zu 10000 K erreichen kann (e). Der Arbeitsbereich der meisten Geräte liegt bei 5000-6000 K^[44]. Bei diesen Temperaturen wird das Aerosol effizient desolvatisiert, atomisiert und ionisiert. Die hohe erste Ionisierungsenergie von Argon (15,76 eV) sorgt dafür das alle Ana-

II - Grundlagen

Kapitel 2: Analytische Methoden mittels induktiv gekoppeltem Plasma

lyten zu einem gewissen Grad angeregt werden können^[45,46]. Weiterhin ist Argon aufgrund von seiner verfügbaren hohen Reinheit das bevorzugte Plasmagas.

Während des Betriebes wird die Plasmafackel durch ein Kühlgas (Ar) gekühlt. Durch die mittlere Röhre der Plasmafackel strömt ein Hilfsgas (Ar), mit dem die Plasmaform und Position beeinflusst werden kann. Durch die innere Röhre wird die Probe mit einem Trägergas dem Plasma zugeführt. Im Plasma wird die Probe verdampft, atomisiert und ionisiert. Die erzeugten Ionen treffen auf einen Metallkonus, den Samplekonus, mit einer ≈ 1 mm großen Öffnung. Der Samplekonus ist meist aus Nickel gefertigt und ermöglicht zusammen mit dem dahinter befindlichen Skimmerkonus einen Übergang vom Atmosphärendruck zu dem Hochvakuum innerhalb des Massenspektrometers ($\approx 2 \times 10^{-7}$ mbar).^[47] Das Hochvakuum im Inneren des Massenspektrometers ist notwendig, um die mittlere freie Weglänge der Ionen zu erhöhen und Stöße zu reduzieren. Die Ionen gelangen durch den Samplekonus ins Vorvakuum mit einem Druck von wenigen Millibar und anschließend durch den Skimmerkonus in den Bereich des Hochvakuums.

Die Konen werden während des Betriebes über das wassergekühlte Interface gekühlt. Nachdem der Ionenstrahl den Skimmerkonus passiert hat, expandiert er aufgrund des geringeren Druckes und der Abstoßung der gleichgeladenen Teilchen. Die Ionen werden mit Hilfe der Ionenoptik zu einem gebündelten Strahl fokussiert. Dadurch werden ein geringerer Untergrund, bessere Nachweisgrenzen und stabilere Signale erhalten.^[48] Ferner sorgt die Ionenoptik dafür, dass keine neutralen Teilchen, wie Partikel und Photonen in den Massenanalysator und zum Detektor gelangen können. Dies erreicht man u.a. durch die Positionierung einer kleinen geladenen Metallplatte in der Ionenoptik.

2.1.2 Analysator

Der Analysator trennt die erzeugten Ionen nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis (Einheit: früher: Thomson $Th=1u/e$ heute: kg/C). Die Bezeichnung der Massenspektrometer erfolgt meist nach der Art ihrer Analysatoren. Die Trennung kann nach verschiedenen physikalischen Prinzipien erfolgen. Bei einem doppeltfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer SF-MS (magnetischer Sektorfeldanalysator MSA, elektrischer Sektorfeldanalysator ESA) werden die Analytationen in einem steuerbaren Magnetfeld nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis getrennt. Durch eine weitere Energiefokussierung nach dem Magnetfeld durch ein elektrisches Feld kann eine höhere Auflösung erreicht werden^[49].

Ein weiteres Prinzip ist die Trennung der Ionen aufgrund ihrer unterschiedlichen Flugzeit (Time of Flight (TOF)-MS). Die Ionen werden durch eine Spannung beschleunigt und erhalten die dazu äquivalente kinetische Energie. Aufgrund ihrer verschiedenen Massen haben sie bei gleicher kinetischer Energie verschiedene Geschwindigkeiten und treffen nacheinander auf den Detektor.^[50]

Während dieser Arbeit wurde hauptsächlich mit einem Quadrupol-Massenspektrometer gearbeitet. Solche Geräte sind weit verbreitet und kostengünstiger als z. B. ICP-SFMS und kommen oft in der Routineanalytik zum Einsatz. Bei der Quadrupolmassenspektrometrie kann sehr schnell zwischen den gemessenen Massen geschaltet werden.^[45] Dies ist von Vorteil bei der Detektion von transienten Analysesignalen, wie sie bei der Laserablation und elektrothermischen Verdampfung auftreten.

Die erzeugten Ionen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und passieren anschließend vier quadratisch angeordnete Stabelektroden (Quadrupol). Diese Elektroden sind zueinander parallel angeordnet und an ihnen wird jeweils paarweise eine definierte Gleich- und Wechselspannung angelegt. Die Stabelektroden erzeugen dadurch ein hyperbolisches Feld, das auf die Ionen einwirkt und diese auf eine Spiralbahn lenkt. Ionen mit einem bestimmten Masse/Ladungsverhältnis gelangen auf dieser Flugbahn zum Detektor. Die anderen Ionen verlassen ihre stabile Flugbahn und werden durch das Vakuumsystem abgesaugt oder kollidieren mit den Stabelektroden^[51].

2.1.3 Detektor

Die Detektion der hinsichtlich ihres Masse/Ladungsverhältnissen getrennten Ionen kann entweder orts- oder zeitabhängig erfolgen. Bei der ortsabhängigen Detektion werden die Ionen auf verschiedenen Bahnen simultan mit mehreren Detektoren gleichzeitig detektiert (Multikollektor). Bei der zeitabhängigen Messung wird nur ein Detektor verwendet, der die Ionen nacheinander detektiert. Für diese Arbeit wurde mit einem zeitauflösenden Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) als Detektor gearbeitet.

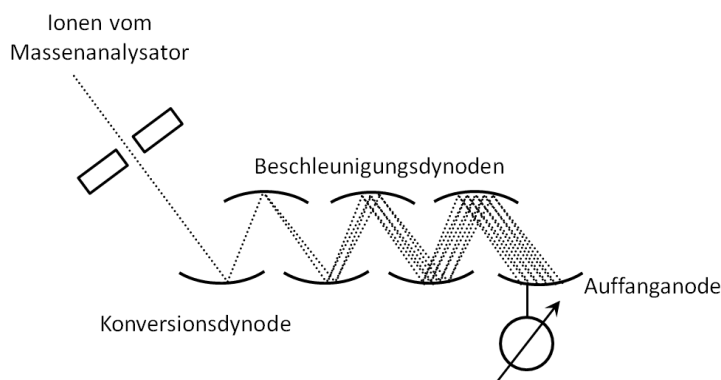


Abbildung 7 Schematischer Aufbau eines Sekundärelektronenvervielfachers

Dieser besteht aus mehreren hintereinander geschalteten Dynoden, an die eine von Dynode zu Dynode ansteigende Spannung angelegt ist. Das auf die erste Konversionsdynode treffende Ion löst dort Elektronen heraus, diese werden zur zweiten Dynode hin beschleunigt, wo sie wiederum mehr Elektronen erzeugen. Am Ende einer Kaskade erhält man einen detektierbaren Strom, der proportional zu den eintreffenden Ionen ist^[52] (Countingmodus). Die Einheit der ausgebe-

nen Intensität ist Ereignisse pro Sekunde (counts per second (cps)). Bei sehr hohen Zählraten schaltet der Detektor automatisch in einen Analogmodus. Hierbei wird der Strom schon nach einem Teilabschnitt der Kaskade ausgelesen, dadurch ist die Signalverstärkung nicht so hoch und der Detektor wird nicht überlastet. Um einen Vergleich der Signale beider Modi zu ermöglichen, wird der Detektor kalibriert.

2.1.4 Interferenzen bei der ICP-MS

Unter Interferenzen versteht man Effekte, die ein Messsignal beeinflussen können. Bei der Massenspektrometrie können verschiedene Arten von Interferenzen den Messwert einer Probe stark verändern^[43]. Man unterscheidet drei verschiedene Arten von Interferenzen:

Physikalische Interferenzen treten durch den Transport der Probe auf. Die Probe kann mit Geräteteilen interagieren. Auch die Erosion oder die Ablagerung von Material am Samplekonus kann als physikalische Interferenz verstanden werden.

Chemische Interferenzen entstehen durch die Abhängigkeit der Ionisierbarkeit der Analyten von der Matrix und den Plasmabedingungen. Chemische und physikalische Interferenzen werden meist als nichtspektrale Interferenzen zusammengefasst.

Spektrale Interferenzen entstehen durch Überlagerungen von Masse/Ladungsverhältnissen verschiedener Ionen und haben meist den größten Einfluss. Es kommt zu einer Überlappung, wenn die Auflösung des Massenspektrometers nicht ausreicht, um zwei Massen, die nahe beieinander liegen voneinander zu trennen. Zu isobaren Überlappungen kann es kommen, wenn zwei Isotope eine ähnliche Masse aufweisen ($^{40}\text{Ar}^+$ und $^{40}\text{Ca}^+$). Polyatomare Störungen treten auf, da aufgrund von Neubildung von Molekülen nach dem Plasma und nicht vollständiger Atomisierung, noch geladene Moleküle zum Detektor gelangen können ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ und $^{56}\text{Fe}^+$). Die Bildung von doppelt geladenen Ionen, die bei der Hälfte ihrer Masse detektiert werden, sorgt für weitere Interferenzen ($^{112}\text{Cd}^{++}$ und $^{56}\text{Fe}^+$).

Eine Möglichkeit, das Analytsignal von den störenden Interferenzen zu trennen, ist es, durch zusätzliche Blenden (Spalte) hochauflösend zu messen. Als getrennt gelten die Analytsignale, wenn das Minimum zwischen ihnen höchstens 10 % der Signalhöhe beträgt^[40]. Die benötigte Auflösung berechnet sich nach folgender Formel.

(Gleichung 1)
$$R = m / \Delta m$$

R - benötigte Auflösung; m - Masse des Analyten; Δm - Massendifferenz zwischen Analyt und möglicher Interferenz^[53]

Dabei ist zu beachten, dass mit höherer Auflösung die Empfindlichkeit sinkt. Eine andere Möglichkeit ist die Nutzung einer Kollisionszelle, die es ermöglicht molekulare Interferenzen stark zu reduzieren^[54]. Molekulare Ionen weisen einen größeren Wirkungsquerschnitt als atomare Ionen

auf. In der Kollisionszelle befindet sich ein Kollisionsgas (He). Die molekularen Ionen kollidieren aufgrund ihres größeren Wirkungsquerschnitts häufiger als die atomaren Ionen. Durch die Kollision werden die Ionen verlangsamt und somit durch ein Gegenfeld aus dem Ionenstrahl entfernt und nicht mehr detektiert. Bei der Verwendung einer Reaktionszelle wird der Analyt durch ein Reaktionsgas (H_2 , O_2) in eine andere chemische Verbindung überführt und bei einer anderen interferenzfreien Masse detektiert oder die Störung zu einer anderen Masse reagiert^[55,56]. Beide Modi können auch kombiniert werden in dem man ein Gasgemisch verwendet (He/ H_2).

2.2 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die Grundlagen für die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) wurden von Greenfield *et al.*^[57] und Wendt und Fassel^[58] unabhängig voneinander in den Jahren 1964-1965 entwickelt. Das erste kommerzielle Gerät kam im Jahre 1975 auf den Markt. Bei der ICP-OES wird eine Probe in einem induktiv gekoppelten Plasma verdampft, atomisiert und zur Emission von Licht angeregt. Die Strahlung, die ein Atom/Ion emittiert, entsteht dadurch, dass Elektronen höherer Energieniveaus, die vorhandenen Elektronenlücken in angeregten Atomen/Ionen wieder füllen und dabei Licht mit diskreten elementspezifischen Wellenlängen emittieren^[59]. Anhand der detektierten Wellenlängen kann die Zusammensetzung der Probe bestimmt werden. Die Intensität der Signale gibt Aufschluss über die quantitative Zusammensetzung der Probe^[60]. Besondere Beachtung muss auf die Auswahl der betrachteten Emissionslinien gelegt werden, da es hier zu starken Interferenzen durch überlappende Banden kommen kann.^[61] Die hochauflösende Darstellung des Emissionsspektrums ist bspw. durch eine Kombination eines Echelle-Gitters und eines Prismas auf quadratischen CCD- oder CID-Sensoren möglich (s. Abbildung 8).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die optische Emissionsspektroskopie für die Analyse von Schmelzaufschlüssen genutzt, da die ICP-OES deutlich toleranter als die ICP-MS gegenüber hoher Salzgehalte ist. Weiterhin wurde die Kopplung mit der ETV zur Verifizierung der Gehalte in den Kunststoffstandardkalibriermaterialien genutzt.

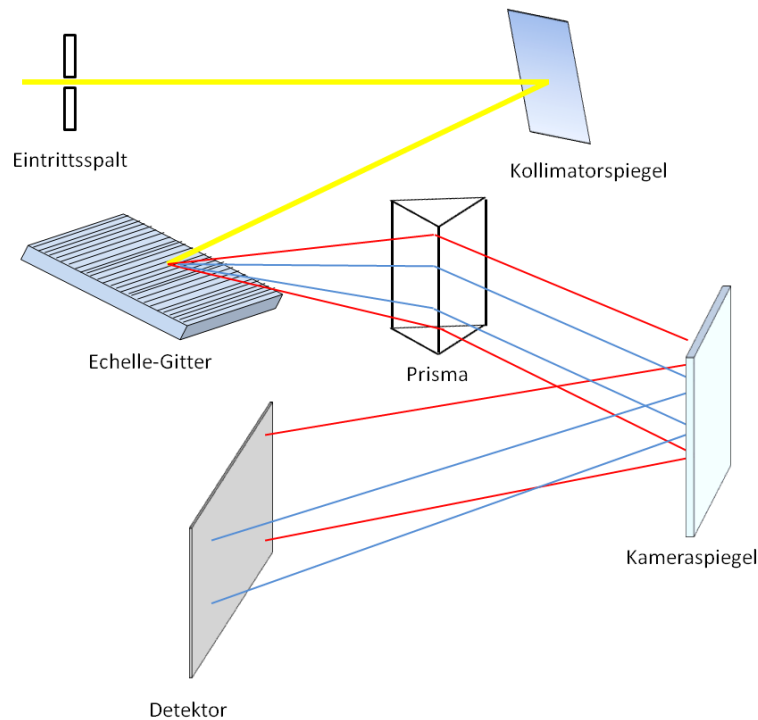


Abbildung 8 Schematische Darstellung eines Echelle-Spektrometers

2.3 Probeneintragssysteme für die ICP-MS/OES

Das Probeneintragssystem hat in der ICP-MS/OES die Funktion aus der Probe ein feines Aerosol zu generieren, welches dann effizient im Plasma ionisiert werden kann. Bei flüssigen Proben erfolgt der Eintrag über die Vernebelung der Lösung durch pneumatische Zerstäubung in eine Sprühkammer. Bei Feststoffen ist die Herstellung eines feinen Aerosols durch Laserablation, elektrothermische Verdampfung oder Aufschluss des Feststoffes und Analyse analog zu flüssigen Systemen möglich. Im Folgenden sind die verschiedenen Eintragungssysteme näher erläutert.

2.3.1 Pneumatische Zerstäubung

Liegt die Probe als Lösung vor, können Zerstäuber sie zu einem feinen Aerosol versprühen. Der in dieser Arbeit verwendete konzentrische Zerstäuber besteht aus einer Kapillare, die konzentrisch in einer Quarzröhre, durch die ein Argongasfluss geleitet wird, angeordnet ist. Durch den Argongasfluss entsteht an der Spitze der Kapillare ein Unterdruck, durch den die Lösung mitgerissen und zu einem Aerosol versprüht wird. Weitere Zerstäubertypen wurden u.a. von Sharp^[62] beschrieben.

Die Verwendung einer Sprühkammer nach dem Zerstäuber ermöglicht die Separation von großen Tropfen ($> 10 \mu\text{m}$). Die Erzeugung eines homogenen Aerosols mit möglichst kleinen Tröpfchen ist für die vollständige Verdampfung dieser im Plasma und damit die Reproduzierbarkeit der Messung essentiell. Diese Separation erfolgt mittels einer Umlenkung des Aerosolflusses, wodurch die größeren, trägeren Tröpfchen aus diesem entfernt werden. Dadurch

II - Grundlagen

Kapitel 2: Analytische Methoden mittels induktiv gekoppeltem Plasma

erreichen nur etwa 1-5 % der Probenlösung das Plasma^[63]. In Abbildung 9 sind der in dieser Arbeit verwendete konzentrische Zerstäuber sowie die konische Sprühkammer mit Prallkugel schematisch dargestellt.

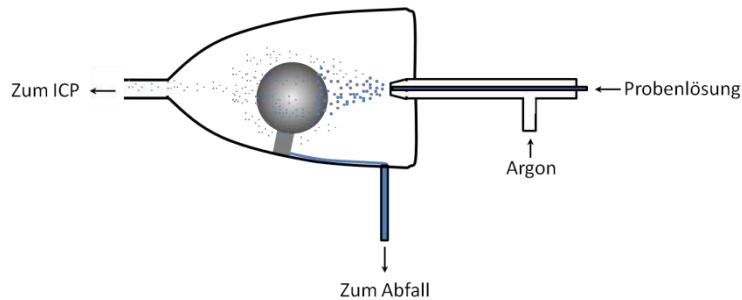


Abbildung 9 Schematische Darstellung eines konzentrischen Zerstäubers mit konischer Sprühkammer mit Prallkugel

2.3.2 Probenvorbereitung für flüssigen Probeneintrag: Mikrowellenhochdruck- und Schmelzaufschlüsse

Zielsetzung eines Aufschlusses ist das vollständige Lösen der in der Matrix vorhandenen Elemente unter Zersetzung der Matrix. Dabei sollten möglichst kein Probenverlust, keine Kontamination der Proben, die Handhabung einfach und die Prozesszeiten kurz sein^[45].

Zum Aufschluss von Kunststoffmaterialien werden oft mikrowellenunterstützte Hochdruckaufschlüsse genutzt^[64-66]. Der höhere Druck in diesen Systemen ermöglicht einen effektiveren Aufschluss bei hohen Temperaturen. Organische Probenmaterialien werden mit oxidierenden Säuren aufgeschlossen und so vollständig mineralisiert. Kunststoffe können vor dem oxidativen Angriff mit Schwefelsäure dehydratisiert werden.

Einige refraktäre Analyten, vornehmlich als Oxide vorliegende Elemente, lassen sich durch einen Mikrowellenaufschluss nicht in Lösung bringen. Die Zugabe von Flusssäure ermöglicht den Aufschluss der meisten dieser Oxide. Allerdings sind die Aufschlussgefäße der Mikrowellen für Hochdruck- und Hochtemperaturaufschlüsse meist aus Quarzglas, sodass sich dieser Ansatz verbietet. Das in dieser Arbeit untersuchte Chromoxid ist auch unter diesen Bedingungen nicht aufschließbar.

In solchen Fällen bieten Schmelzaufschlüsse eine Möglichkeit, diese Elemente einer Analyse zugänglich zu machen. Das Aufschlussmittel wird mit der Probe vermengt und anschließend unter hohen Temperaturen zur Reaktion gebracht. Jedoch sind Schmelzaufschlüsse aufgrund der langen Probenvorbereitungszeit und der geringeren Reinheit der Aufschlussmittel im Vergleich zu Mikrowellenaufschlüssen, bei denen hochreine Säuren verwendet werden, anfälliger für Kontaminationen^[45]. Auch können die hohen Temperaturen bei Schmelzaufschlüssen schnell zu Verlusten von leichtflüchtigen Analyten führen.^[67] Ein weiterer Nachteil von Schmelzaufschlüssen

sen ist die erhöhte Matrixbelastung der Analytlösung, wodurch die Messungen mittels ICP-MS nur nach sehr starker Verdünnung möglich sind.

Die Nachweisgrenzen zur Bestimmung von Gehalten nach einem Schmelzaufschluss sind aufgrund der genannten Probleme höher als die bei einem Mikrowellenaufschluss. Allgemein geht eine sehr hohe Verdünnung der Proben mit dem Aufschluss einher. Dies kann durch die Verwendung einer direkten Feststofftechnik vermieden werden (s. II - Kapitel - 3.6 Laserablation als direkte Feststofftechnik).

2.3.3 Elektrothermische Verdampfung

Die elektrothermische Verdampfung als Probeneintragssystem ist eine gängige direkte Feststofftechnik und wird in der Kopplung mit ICP-MS und ICP-OES eingesetzt [68,69]. 1971 berichteten Kahn und Kerber^[70] von der Anwendung eines kommerziellen Graphitofens als Anregungsquelle für die direkte Feststoffanalyse mittels AAS. Die Entwicklung des Graphitofens als Probeneintragssystem beruhte auf der Arbeit des Physikers L'vov^[71]. Die Gruppe um Fassel und Nixon nutzten 1974 einen Tantalglühfaden für die Überführung kleiner Probenmengen von 100 µl direkt ins Plasma^[72], somit konnte die Verdampfung von der Anregung und Detektion getrennt werden (vgl. II - Kapitel 5.1 DC-arc-OES). Die Detektion erfolgte über optische Emissionsspektroskopie. Diese Kopplung hat das Potential bis zu 70 Elemente simultan in verschiedenen Matrices zu untersuchen^[73].

Gray und Date beschreiben als erste die Nutzung der ETV-ICP-MS im Jahre 1983^[74]. Durch diese Kopplung können im Vergleich zur OES die Nachweisgrenzen verbessert und damit auch im Spurenbereich mehr Elemente bestimmt werden.

Zu den bisher mittels ETV-ICP-MS/OES untersuchten Matrices gehören biologische Proben^[75,76], refraktäre Keramiken^[77-79] und Metalle^[80]. Wenn nur sehr kleine Probenmengen zur Verfügung stehen, hat sich die ETV ebenfalls etabliert, bspw. bei forensischen Anwendungen, wie der Analyse von Autolacken^[81] oder Haaren^[82,83]. Jedoch erfordert die sehr kleine Probeneinwaage (meist 5 mg) eine gute Homogenität der Proben.

Bei der ETV wird durch ein Temperaturprogramm eine Analyt-Matrixtrennung durchgeführt. Bei der Analyse refraktärer Proben wird der Analyt bei hohen Temperaturen verdampft, wobei die Matrix zurückbleibt^[84]. Bei leichtflüchtigen Matrices wird erst die Matrix bei niedrigen Temperaturen entfernt und anschließend werden die Analyten verdampft. Die Probe wird für die Analyse in ein Graphitschiffchen eingewogen und in einem Graphit- oder Wolframrohrföfen erhitzt. Bei Temperaturen von bis zu 3000°C kommt es zu einem Verdampfen der Analyten, welche dann mit Hilfe eines Transportgasflusses zur Anregungsquelle transportiert und abschließend detektiert werden können (s. Abbildung 10).

II - Grundlagen

Kapitel 2: Analytische Methoden mittels induktiv gekoppeltem Plasma

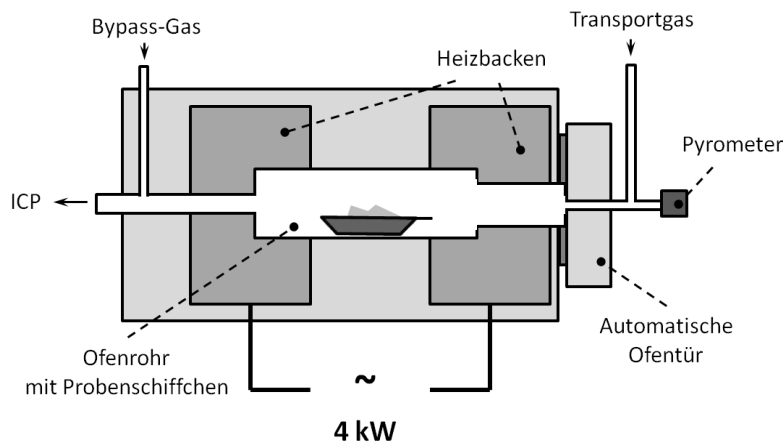


Abbildung 10 Schematische Aufbau der ETV als direktes Feststoffsystem

Kunststoffe haben leichtflüchtige Matrices, die vor der Analyse der Analyten abgetrennt werden müssen. Bei nicht vollständiger Separation der Verdampfung von Analyt und Matrix, können die entstehenden gasförmigen Produkte der Matrix das Plasma stark beeinflussen und so zu einer Empfindlichkeitsveränderung der Proben gegenüber dem Kalibrierstandard führen. Des Weiteren ist der Aerosoltransport zwischen Graphitofen und Plasma durch die vorhandene Matrix stark verändert^[68]. Diese Faktoren begrenzen die Quantifizierung über flüssige Standardlösungen.

Resano *et al.* bestimmten die Gehalte von Cr, Cu, Fe, K, Mn, Pb und Zn in einer Fluorkohlenstoffmatrix mit Hilfe der ETV. Dabei wurde die Probenmatrix direkt vor der Messung in einem Pyrolyseschritt im ETV-Ofen entfernt^[85]. Um ein Verdampfen der Analyten in diesem Schritt zu unterbinden, können chemische Modifier zugegeben werden^[86,87]. Die Zugabe von HNO_3 oder O_2 erlaubt eine Entfernung der Matrix bei niedrigeren Temperaturen^[86,88]. Ferner können durch Zugabe von Gasphasenmodifiern zum Transportgasfluss im Analyseschritt schwerflüchtige Verbindungen oder carbidbildende Verbindungen mit dem Modifier reagieren und flüchtige Halogenide bilden, die vollständig verdampft werden können. Partikel, die bei der Pyrolyse einiger Modifier entstehen, können als Kondensationskeime in der Gasphase dienen und den Probentransport zum Plasma signifikant verbessern^[89,90].

Meist werden reaktive Kohlenstoffhalogene dem Transportgas hinzugefügt. Der Einfluss von CCl_2F_2 , CHClF_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$, CHF_3 als Modifier bei der Bestimmung von Spurenelementen in hochreinem Kupfer wurden von Hassler *et al.* untersucht^[80].

In dieser Arbeit wurde die ETV-ICP-OES genutzt, um die quantitative Einarbeitung der Additive in die Kunststoffmatrix zu überprüfen und die mit anderen Techniken ermittelten Analyseergebnisse zu verifizieren (s. IV - Kapitel - 1.3.3 ETV-ICP-OES).

Kapitel 3: Laser als Probeneintragsystem für die ICP-MS

3.1 Laser

Die stimulierte Emission als Grundlage für die Funktion von Lasern wurde von Einstein im Jahre 1916 als Umkehrung der Absorption postuliert^[91]. Im Jahre 1954 entwickelte Townes einen sogenannten Maser (Akronym engl. Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation), der auf diesem Prinzip beruht, aber Mikrowellenstrahlung aussendet^[92,93]. Townes und Schawlow schlugen im Jahre 1958 ein System vor, das im infraroten und sichtbaren Bereich arbeitet^[94]. Es dauerte jedoch noch bis 1960 ehe der erste licht-emittierende Maser, der ab diesem Zeitpunkt die Bezeichnung Laser (Akronym engl. Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) trug, gebaut wurde^[95].

Die Funktion eines Lasers beruht auf drei physikalischen Effekten: Absorption, Emission und stimulierte Emission^[96]. Bei der Absorption wird durch ein Photon ein Elektron in einem Atom oder Molekül auf ein höheres instabileres Energieniveau gehoben. Die Emission ist die strahlende Relaxation unter Aussendung eines Photons. Die Energieniveaus, die das Elektron besetzen kann sind gequantelt, daher wird nur Licht bestimmter Wellenlängen absorbiert bzw. emittiert. Die Differenz der Energieniveaus des Elektronenübergangs ist proportional zu der absorbierten bzw. emittierten Wellenlänge. Der dritte Prozess ist die stimulierte Emission. Dieser beruht darauf, dass ein angeregtes Elektron von einem Photon, mit der Energie des Elektronenübergangs, zur Relaxation angeregt werden kann. Das dabei emittierte Photon hat die gleiche Richtung, Energie, Polarisation und Phase wie das anregende Photon. Durch die stimulierte Emission kann demnach eine Verstärkungskaskade erzeugt werden.

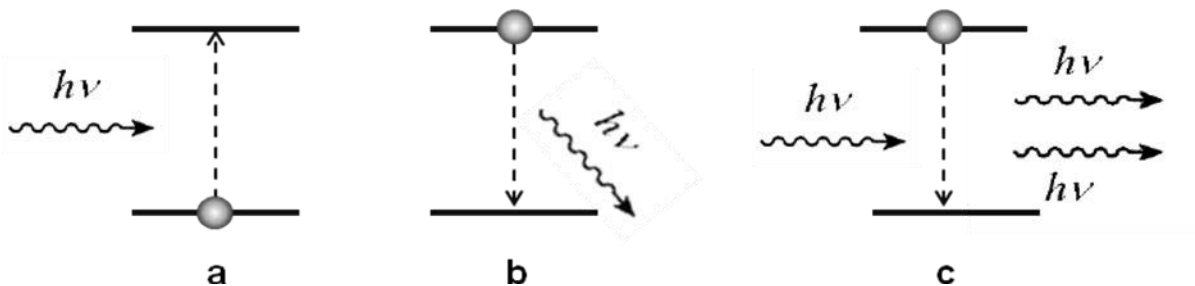


Abbildung 11 Schematische Darstellung der physikalischen Effekte zur Erzeugung von Laserstrahlung frei nach Eichler^[97]; **a** - Absorption, **b** - spontane Emission, **c** - stimulierte Emission

Voraussetzung für diese Verstärkung ist eine Besetzungsinversion des aktiven Lasermediums. Besetzungsinversion heißt, dass mehr Elektronen im angeregten als im Grundzustand vorliegen. Dies wird durch Anregung des Lasermediums mit einer externen Energiequelle erreicht. Die angeregten Elektronen gehen schnell auf ein metastabiles Zwischenniveau über, was eine hohe mittlere Zerfallsdauer hat und somit die Elektronen lange im angeregten Zustand vorliegen. Aus diesem Niveau erfolgt die Anregung durch stimulierte Emission und es wird ein Laserstrahl erzeugt^[98,99].

Der in dieser Arbeit verwendete Nd:YAG-Laser ist ein Festkörperlaser und nach seinem aktiven Medium benannt. Er besteht aus einem Yttriumaluminiumgranatstab ($Y_3Al_5O_{12}$), der als aktives Medium mit ca. 1 % Nd^{3+} dotiert ist.

In Festkörperlasern kann mit Hilfe von Blitzlampen das aktive Medium mit intensiven Lichtpulsen bestrahlt werden. Dieses optische Pumpen führt zu einer Anregung der Elektronen des aktiven Elements (Neodym) vom Grundzustand in den angeregten Zustand von dort in ein metastabiles Zwischenniveau und somit zur Besetzungsinversion. Der daraufhin durch stimulierte Emission erhaltene Laserstrahl wird zwischen zwei Spiegeln (Resonator) wiederholt durch das aktive Medium geleitet und so weiter verstärkt. Durch einen teildurchlässigen Spiegel wird der verstärkte Photonenstrahl ausgekoppelt.

Laser können auf zwei unterschiedliche Arten betrieben werden: entweder durch Auskopplung kontinuierlicher Laserstrahlung (continuous wave laser, cw-Laser) oder kurzer Laserpulse (Q-switch). Bei einem cw-Laser wird die ausgekoppelte Laserenergie durch den Pumpvorgang begrenzt. Die Elektronen müssen ebenso schnell durch den Pumpvorgang angeregt werden, wie durch den Laserprozess in den Grundzustand übergehen. In diesem Modus kann ein gleichmäßiger Laserstrahl niedriger Energie genutzt werden. Dagegen wird im Q-switch Betrieb zwischen den Spiegeln ein optischer Schalter eingebaut. Dieser lässt nur im geöffneten Zustand Laseraktivität zu. Ein höherer Grad an Besetzungsinversion wird erreicht. Beim Öffnen des Schalters kann ein höher energetischer gepulster Laserstrahl ausgekoppelt werden.

3.2 Laserablation in Kopplung mit ICP-MS

Bei der Laserablation wird mit Hilfe eines gepulsten, hochenergetischen Laserstrahls Material von Oberflächen fester Proben abgetragen. Die Probe wird dazu in einer Ablationszelle positioniert. Durch ein Linsensystem wird der Laserstrahl auf die Probe fokussiert. Dies führt zu einer lokalen Aufheizung der Probe und Verdampfung des Probenmaterials. Weitere Aufheizung des ablatierten Materials durch die Laserstrahlung führt zur Bildung eines Plasmas über der Ablationszone.^[100]

Die entstehende Ablationswolke beinhaltet neben primären auch sekundäre Aerosolpartikel, die durch Kondensation von verdampftem Material gebildet werden. Die Partikel werden mit Hilfe eines Trägergases als Aerosol weitergeleitet und können mittels ICP-MS analysiert werden. In Abbildung 12 ist eine schematische Darstellung der LA abgebildet.

Diese Kopplung von Laserablation mit induktiv gekoppelter Plasma Massenspektrometrie, kurz LA-ICP-MS wurde Mitte der 80-er Jahre durch Gray^[101] eingeführt. Eine weitere Technik, die einen Laser zur Analyse von festen Materialproben nutzt, ist die laserinduzierte

II - Grundlagen

Kapitel 3: Laser als Probeneintragsystem für die ICP-MS

Plasmaspektroskopie (LIBS)^[102]. Hierbei werden die Emissionen des Plasmas zur direkten Analyse der Plasmazusammensetzung genutzt. Die Technik weist höhere Nachweisgrenzen und eine geringere Präzision als die LA-ICP-MS auf, erzielt aber aufgrund ihres größeren analysierten Volumens bei inhomogenen Proben reproduzierbarere Ergebnisse^[103]. Weiterhin werden noch die Laser Mikrosonden Massenspektrometrie (LMMS)^[104,105] und die Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (MALDI)^[106] verwendet.

Die Kopplung der LA an ein Massenspektrometer erlaubt die Analyse vieler Elemente des Periodensystems mit einem hohen dynamischen Bereich (bis zu 9 Größenordnungen).

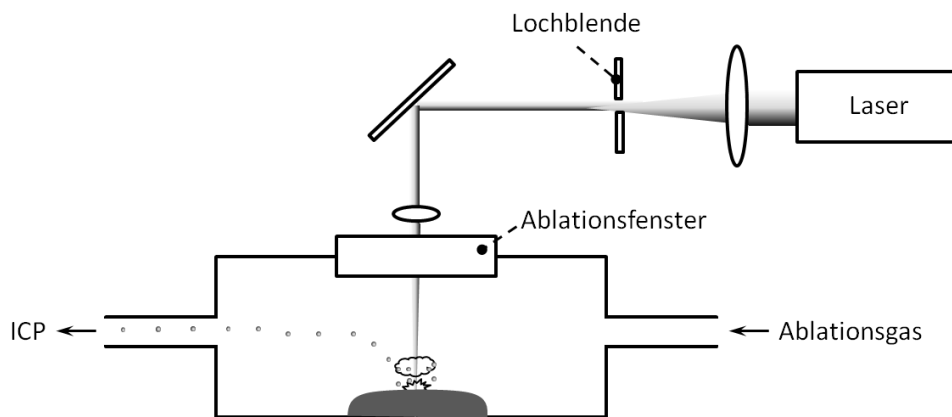


Abbildung 12 Schematische Darstellung der Laserablation

Die meisten Anwender nutzen heute Helium anstelle Argon als Ablationsgas, da es zur Bildung von kleineren Partikeln mit hoher Transporteffizienz und guten Ionisierungseigenschaften in Heliumatmosphäre kommt^[107]. Weiterhin kommt es bei der Ablation von Gläsern, Zirkonen und Silikon in Argon, durch eine verringerte Umwandlung von Aerosol zu Ionen im ICP-MS zu einer Reduzierung der Detektionseffizienz^[108,109].

Die Analyse von größeren Proben ist durch die Nutzung von größeren Ablationszellen^[110] oder durch die direkte Ablation an Luft möglich. Dabei wird vor der Analyse im ICP-MS die Luft mittels eines Gasaustauschers durch Argon ersetzt^[111-113]. Kleine mobile Lasergeräte ermöglichen den Einsatz außerhalb des Labors, wobei das generierte Aerosol gesammelt wird und anschließend beispielsweise mittels LA-ICP-MS im Labor analysiert wird^[114,115].

Bei großen Zellen sind die oft längeren Zeiten bis zur Rückkehr des Signals auf den Ausgangswert (Auswaschzeiten) problematisch. Dies lässt sich durch ein spezielles Zelldesign reduzieren. Die Ablationszelle wird in eine weitere bewegliche eingebaut. Bei einem solchen Zelldesign kommt es zu einem gleichmäßigeren Ablationsverlauf über die gesamte Zellgrundfläche^[116]. Durch gezielte Addition eines zweiten Transportgases in der inneren Zelle und somit Ausbildung einer Helix des Luftstromes ist es möglich einen effizienteren und schnelleren Aerosolabtransport zu erreichen^[117].

II - Grundlagen

Kapitel 3: Laser als Probeneintragsystem für die ICP-MS

Um die Auswaschzeiten noch weiter zu verkürzen, sind Zellen entwickelt worden, bei denen die Ablationswolke direkt in den Transportschlauch abgegeben wird. So war es möglich noch Ablationen mit einer Repetitionsrate von 30 Hz nach ihren Einzelpulsen aufzutrennen^[118]. Die Zelle mit der bisher kürzesten Auswaschzeit wurde von der Gruppe von B. Sharp, Universität Loughborough entwickelt und erzielte Auswaschzeiten von unter 10 ms^[119,120].

Eine Reduktion von polyatomaren und isobaren Interferenzen kann durch die nachträgliche Erhitzung des Probenaerosols in einem elektrothermischen Ofen erreicht werden, wodurch es zur Signalsuppression in Abhängigkeit der Schmelzpunkte der Analyten kommt und zwar durch weitere Agglomeration der Aerosolpartikel des warmen Aerosols hinter dem Ofen^[121].

Für Ablationen mit geringen Frequenzen von 1 oder 2 Hz wird die Verwendung von Smoothing-Geräten, die zu einem gleichmäßigeren Signal durch stärkere Vermischung des Aerosols führen, beschrieben. Diese reduzieren allerdings auch die Empfindlichkeit der Messung und die Ortsauflösung bei bildgebenden Messungen^[122].

Die Addition von Kohlenstoff ins ICP in Form von Methanol, als Methanol/Wassergemisch oder als Methan-Zusatz zum Argon kann zu einer Erhöhung der Sensitivität der Analyten führen. Als mögliche Ursache wird eine Kombination von verschiedenen Faktoren diskutiert: der Kohlenstoffladungstransfer, die Temperaturänderung des Plasmas und die Veränderung der Plasmaform^[123]. Die Zugabe von zerstäubtem Wasser zu dem Aerosol verschiebt den Punkt der kompletten Verdampfung der generierten Partikel in die hinteren Bereiche des Plasmas näher an den Samplekonus^[124], was ebenfalls zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit der Messung führen kann^[125-127].

Weiterhin haben die Transportschläuche einen großen Einfluss auf die Signalstabilität. PVC-Materialien beispielsweise führen zu einem Ausgasen aus den Schläuchen und somit einer Änderung der Plasmabedingungen und somit zu Empfindlichkeitsveränderungen^[128].

Anwendungen der LA-ICP-MS wurden u. a. von Günther *et al.*^[129] und Durrant *et al.*^[130] beschrieben, wovon im Folgenden nur einige ausgewählte Beispiele aufgeführt sind. Anfangs beschränkte sich deren Nutzung hauptsächlich auf das Gebiet der geologischen Wissenschaften. Beispiele hierfür sind die Spurenelementanalyse in Ilmenit, Rutil^[131], Eisensulfiden^[132], der marinen Fe/Mn Kruste^[133], und geologischen Referenzmaterialien^[134,135]. Die LA-ICP-MS ermöglicht ein exaktes Messen des Pb/U Verhältnisses in Zirkonen, wodurch die Proben geochronologisch zugeordnet werden können^[136-138]. Die schnelle Fingerprintanalyse ermöglicht eine Charakterisierung von Edelsteinen ohne großen Materialverbrauch^[139].

Die hohe örtliche Auflösung und der geringe Probenverbrauch der LA-ICP-MS erlauben die Darstellung von Elementverteilungen von Probenoberflächen, was für den biologischen Bereich^[140], wie beispielsweise in der ortsaufgelösten Analyse von Gewebeschnitten^[141], Elektro-

phoresegelen^[142], Kleinstlebewesen^[143] oder auch einzelnen Zellen^[144] und sogar in der ortsaufgelösten Analyse von Nanopartikeln in Zellen^[145] aber auch wieder in der Geologie^[146] eine größere Rolle spielt.

Der geringe Probenverbrauch ermöglicht auch die nahezu zerstörungsfreie Analyse historischen Objekten, z. B. Keramiken^[147].

Die Möglichkeit an einem Messpunkt mehrere Ablationen durchzuführen, erlaubt die Aufnahme von Tiefenprofilen^[148], wie bspw. von ZrTiN^[149], Metall-Beschichtungen^[150] oder Silicium^[151] zur Überprüfung der Bulkhomogenität. Die Homogenität von Kunststoffmaterialien wurde ebenfalls über Rasteranalysen^[14,152] und Linienscans^[153] mittels LA-ICP-MS überprüft.

3.3 Laserablation für die Kunststoffanalyse

Bis 1982 wurde die Laserablation von polymeren Materialien nicht betrachtet. Erste Diskussionen wurden darüber geführt, ob der Prozess der Ablation eher photochemisch oder photothermisch abläuft^[154]. Die Anregung mit niedrigwelligem Licht im unteren UV-Bereich führt zur ablativen Photodissoziation (Ablative Photodecomposition (APD)). Längere Wellenlängen schmelzen die Bereiche um die Ablationszone auf. Es finden sowohl photochemische als auch thermische Prozesse statt^[155]. Bei einer photochemischen Ablation kommt es zur Ausbildung gut definierter Krater. Der Auswurf des ablatierten Materials findet mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 1000-2000 m s⁻¹ und unter einem geringen Auswurfwinkel statt. Die thermische Ablation führt eher zu einem sehr weiten Auswurfwinkel^[155].

Srinivasan *et al.* schlugen ein Modell vor, dass sowohl photochemische als auch thermische Prozesse bei der Laserablation von Polymeren berücksichtigt^[156]. Über einer materialspezifischen Ablationsgrenze F_{TR} kommt es vor allem wegen des unterschiedlichen Volumens des Feststoffes und der durch Lasereinwirkung gebildeten gasförmigen Abbauprodukte des Polymeres zur Ablation von Material^[154]. Die Ablationsrate in das Polymermaterial durch den Laserpuls einer reinen photochemischen Ablation kann unter Berücksichtigung der Bouguer-Lambert-Beer Intensitätsverteilung ermittelt werden und ergibt sich bei Laserenergien über der Ablationsgrenze als:

(Gleichung 2)
$$l_{f,photo} = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln\left(\frac{F}{F_{TR}}\right)$$

$l_{f,photo}$	-	photochemische Ablationsrate [$\mu\text{m}/\text{Puls}$]
β	-	Absorptionskoeffizient [μm^{-1}]
F	-	Energiefluss [J cm^{-2}]
F_{TR}	-	Ablationsgrenze [J cm^{-2}]

II - Grundlagen

Kapitel 3: Laser als Probeneintragsystem für die ICP-MS

Der Absorptionskoeffizient ist unabhängig von dem gewählten Energiefluss F , jedoch stark abhängig von der Wellenlänge des Lasers. Bei der oben aufgeführten Gleichung werden ausschließlich die photochemischen Prozesse betrachtet.

Da bei Ablationen aber neben den photochemischen Prozessen auch die Oberfläche der Polymere zum Teil stark erhitzt wird, muss ein thermischer Beitrag hinzugefügt werden.

$$l = l_{f,photo} + l_{f,thermal}$$

(Gleichung 3)

$$l = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln\left(\frac{F}{F_{TR}}\right) + A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)$$

$I_{f,photo}$	-	photochemische Ablationsrate [$\mu\text{m}/\text{Puls}$]
$I_{f,thermal}$	-	thermische Ablationsrate [$\mu\text{m}/\text{Puls}$]
β	-	Absorptionskoeffizient [μm^{-1}]
F	-	Energiefluss [J cm^{-2}]
F_{TR}	-	Ablationsgrenze [J cm^{-2}]
E_1	-	Aktivierungsenergie

Der thermische Beitrag ist stark von dem gewählten Energiefluss abhängig^[156]. Durch eine geringere Wellenlänge oder kürzere Laserpulse können die thermischen Effekte reduziert werden^[157]. Bei kürzeren Pulsen sinkt die Anregungszeit unter die thermale Relaxationszeit der Probe und es finden hauptsächlich photochemische Prozesse statt. Zusammenfassend wurden die Prozesse und die theoretischen Modelle bei der Laserablation von Polymeren in einer Arbeit von Lippert und Dickinson beschrieben^[158]. In Abbildung 13 ist ein von Lippert vorgeschlagener qualitativer Mechanismus für die Ablation von Polymeren sowie dotierten Polymeren aufgeführt.^[159]

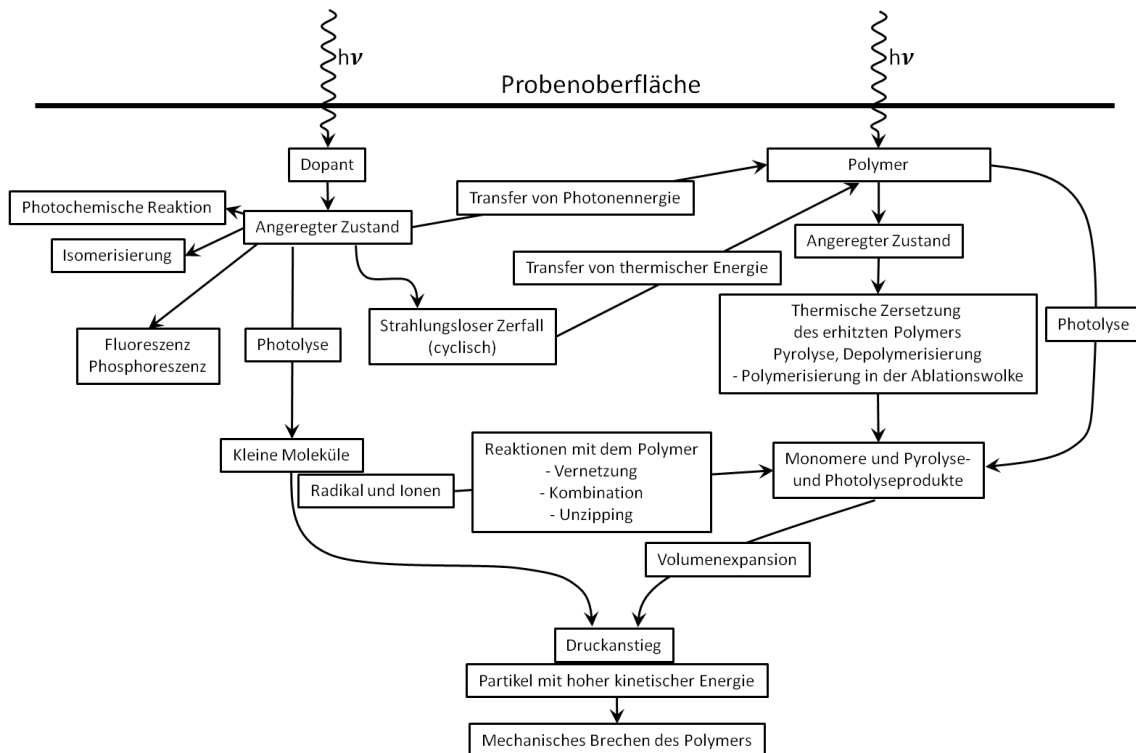


Abbildung 13 Qualitativer Mechanismus der Laserablation von Polymeren mit Dotierung nach Lippert^[159]

II - Grundlagen

Kapitel 3: Laser als Probeneintragsystem für die ICP-MS

Die Verwendung von Lasern mit Pulslängen im ns-Bereich (ns-Laser) verursacht bei verschiedenen Polymeren unterschiedlich stark ausgeprägte thermische Effekte, die sich stark auf die Ablationsrate und die Kraterform auswirken. Eine Vorhersage über die Ausprägung dieser Effekte ist sehr schwierig. Für matrixunabhängige Kalibrierungen muss ein geeigneter interner Standard gefunden werden, um diese polymerabhängige Ablationsrate zu korrigieren. Auch unterscheiden sich die gebildeten Ablationsprodukte von unterschiedlichen Polymeren sehr stark, wodurch es zu stärkeren Fraktionierungseffekten durch unterschiedliche Transport- und Ionisierungseffizienz kommen kann^[160].

Die Analyse von Kunststoffmaterialien mittels LA-ICP-MS/OES fand bisher nur geringe Beachtung, wohin gegen Laser zur Bearbeitung von Kunststoffmaterialien, wie zum Laserbeschriften^[161], in der CD/DVD-Technik^[162], Produktion von Kleinstteilen und Mikrolaboren^[163-170], Änderung der optischen Eigenschaften durch Bestrahlung des Polymers unter der Ablationsgrenze^[171] und Modifizierung der Oberfläche^[172], sowie bei der Produktion von Mikrolinsen^[173] schon länger eine entscheidende Rolle spielen.

Marshall und Franks untersuchten verschiedene Kunststoffmaterialien (PP, PVC, PA 6.6, PE) hinsichtlich deren Gehalte an Additiven. Semiquantitative Analysen wurden über die Kalibrierung mit NIST SRM-612 durchgeführt, wobei Abweichungen bis zu einem Faktor von 2 - 3 auftraten. Quantitative Bestimmungen über matrixangepasste Standards wiesen bessere Wiederfindungen auf, die allerdings für einige Elemente auch Abweichungen bis 40 % zeigten. Die Präzision der Technik wurde mit 10 % angegeben und ¹³C als interner Standard genutzt^[174].

Devalckenaere *et al.* beschrieben 1999 die vier bei der Ablation von Polycarbonat mittels Excimerlaser konkurrierenden Prozesse: die Verdampfung organischer Additive, das Schmelzen des Polymeres, das Entmischen des Polymers und der anorganischen Additive und der Auswurf von Material^[175].

Stehrer *et al.* analysierten Kunststoffabfälle und nutzten zur Quantifizierung zertifizierte Glas- und Polyethylenstandards. Der Polyethylenstandard lieferte bessere Ergebnisse als der Glasstandard, die jedoch aufgrund der für die hohe Ortsauflösung unzureichenden Homogenität ebenfalls zu Abweichungen von bis zu 49 % führten (Glas 102 %)^[176].

Fordham *et al.* nutzten hauseigene PET-Standards zur matrixangepassten Kalibrierung. Hierbei konnten mittels LA-ICP-MS gute Wiederfindungen für die Analyse von Verpackungsmaterial (Food Contact Polymers) erzielt werden^[177].

Ohne Nutzung matrixangepasster Standards bereitet der Effekt der Elementfraktionierung bei der Kalibrierung der LA-ICP-MS die größten Probleme.

3.4 Elementfraktionierung

Der Effekt der Elementfraktionierung führt dazu, dass die detektierte stöchiometrische Zusammensetzung von der Zusammensetzung der Probe verschieden ist. Russo *et al.* ordneten der Elementfraktionierung vier zugrundeliegende Effekte zu^[178]: intrinsische Effekte, die Fraktionierungen aufgrund des Kratereffekts, beim Transport des Aerosols und im Plasma.

So werden bspw. die Fraktionierungseffekte für Pb und Zn signifikant höher, wenn das Verhältnis von Tiefe zu Durchmesser des Kraters größer als sechs ist^[179]. Ursache für das unterschiedliche Verhalten der Analyten sind die elementspezifischen Verdampfungsenthalpien, Ionisierungsenergien und Massen. Dadurch unterscheidet sich die Partikelverteilung verschiedener Elemente im durch die Laserablation gebildeten Aerosol.

Eine vergleichbare Größenverteilung der Partikel ist die Voraussetzung für die Reduzierung der Elementfraktionierung. Maßgeblich verantwortlich für die Größenverteilung der generierten Partikel sind die Wellenlänge der Laserstrahlung, das Ablationsgas, die Eindringtiefe und die Absorptionseigenschaften der Probe^[180,181]. Weitere Einflussfaktoren finden sich in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1 Einflussparameter auf die durch Laserablation gebildeten Partikel

Polymer	Dopant	Strahlung	Ablationsgas
Absorptionsspektrum	Absorptionsspektrum	Wellenlänge	Wärmekapazität
Molekulares Gewicht	Photostabilität/labilität	Bestrahlungsintensität	Reaktivität
Glastemperatur	Schmelztemperatur	Frequenz	Dichte
Schmelztemperatur	Zersetzungstemperatur	Pulsdauer	
Zersetzungstemperatur		Strahlhomogenität	
Reinheit	Reinheit		
Morphologie (amorph, kristallin)			

Aus diesem Grund ist es erforderlich synthetische Standards zu präparieren, die der Probe chemisch und physikalisch so ähnlich wie möglich sind^[182]. Ein wichtiges Kriterium hierbei sind ähnliche optische Eigenschaften, da diese entscheidend die Wechselwirkung mit der Laserstrahlung und damit auch die Eindringtiefe und die Partikelbildung beeinflussen^[183].

Große Partikel werden im Plasma häufig unvollständig atomisiert und ionisiert. Berechnungen und Experimente von Flamigni *et al.* belegen die vollständige Verdampfung unterschiedlich großer Partikel an verschiedenen Stellen des Plasmas. Daraus ergeben sich Empfindlichkeitsunterschiede bei der Detektion in Abhängigkeit der Partikelgröße^[184,185]. Da die Elementverteilung in den Partikeln von der Größe der Partikel abhängig ist, kommt es zu starken Fraktionierungseffekten bei einer breiten Partikelgrößenverteilung. Die Analyse von unterschiedlichen Partikelfractionen nach Ablation von des zertifizierten Referenzmaterials NIST SRM-610 zeigt, dass sich in den kleineren Partikeln Cu, Zn, Cd, Ag und Pb anreichern^[186].

II - Grundlagen

Kapitel 3: Laser als Probeneintragsystem für die ICP-MS

Direkt nach der Ablation ist die elementare Zusammensetzung der Partikelphase bereits unterscheidbar von der des Feststoffes. Hu *et al.*^[187] belegten dies, indem sie an unterschiedlichen Stellen in der Ablationszelle die Ablationswolke untersuchten. Die Elemente mit hohen Schmelzenergien werden dabei in den kühleren Regionen durch Deposition auf der Probenoberfläche in der Ablationswolke abgereichert. Ferner wurde eine Abhängigkeit der Zusammensetzung der Ablationsgaswolke von dem verwendeten Ablationsgas festgestellt.

Die Nutzung von ns-Lasern mit geringerer Wellenlänge führt zu einer Reduktion der Partikelgröße und der Breite der Partikelverteilung, was zu einer Reduktion der Elementfraktionierung führen kann (1064>532>266>213>193>157 nm)^[188].

Weiterhin führt die Bildung von kleineren Partikel zur Erhöhung der Sensitivität der Analyse, da diese effizienter im Plasma ionisiert werden können (bspw. < 150 nm für Silikate)^[109].

Die Absorptionseigenschaften des Materials haben einen deutlichen Einfluss auf die Größe der gebildeten primären Aerosolpartikel^[188]. Bei der Ablation von verschiedenen farbigen Gläsern kann eine Angleichung der Eindringtiefe, somit Verminderung des Kratereffektes, bei Verwendung von 193 nm anstelle 266 nm erreicht werden, da bei einer niedrigeren Wellenlänge eine ähnliche Absorption erreicht werden kann^[189].

Die Transporteffizienz hängt stark von der Partikelgröße ab. Während Partikel zwischen 5 nm - 5 µm zum ICP-MS transportiert werden, können sich kleinere Partikel durch ihre Ladung an den Transportschläuchen abscheiden und größere gehen bereits in der Zelle verloren^[190-192].

Die Nutzung von Lasern mit Pulslängen im fs-Bereich (fs-Laser) führt zur Generierung von kleineren Partikeln im Vergleich zu ns-Lasern. Mozna *et al.*^[193] zeigten in einer Studie an Eisenproben die unterschiedlichen Charakteristika der Ablation mit fs- und ns-Lasern und der Nutzung verschiedener Wellenlängen. Bei ns-Lasern kommt es zu einer bimodalen Partikelverteilung aus Nanopartikelagglomeraten und sphärischen mikrometergroßen Partikeln. Durch fs-Laser wird die maximale Partikelgröße reduziert und es entsteht eine monomodale Verteilung mit höheren Signalintensitäten und einem stabileren transienten Signalverlauf. Als Ursache wird die Reduzierung der thermischen Effekte bei geringerer Pulsdauer genannt. Die Verwendung des fs-System führte zu einer deutlichen Verbesserung der Ergebnisse einer Kalibrierung ohne Matrixanpassung. (Abweichung: fs-LA 5-15% ns-LA 5-30 %)

Neben der Partikelgröße wird auch der Einfluss der Laserwellenlänge, des Energieflusses und des verwendeten Ablationsgases auf die Partikelbildung und die Aerosolzusammensetzung durch fs-Laser reduziert^[194].

Bei der Analyse von Magnesiumboridkristallen, führt die Kalibrierung ohne Matrixanpassung mit ns-Systemen aufgrund der Elementfraktionierung zu falschen Stöchiometrien.

Dagegen konnte die mittels fs-Systemen ermittelte Kristallzusammensetzung mittels Röntgenbeugung bestätigt werden^[195]. Als Ursache werden auch hier die geringeren thermischen Effekte bei der fs-Ablation im Vergleich zur ns-Ablation genannt. Die Verwendung der fs-Systeme führt jedoch nicht zu einer vollständigen Eliminierung der Elementfraktionierung und ist deutlich teurer als die Nutzung von ns-Systemen^[194].

Fliegel und Günther^[196] fanden eine weitere Möglichkeit zur Reduktion der Elementfraktionierung. Sie zeigten, dass es bei Ablationen unter vermindertem Druck zur Bildung kleinerer Partikel als unter Normaldruck kommt, was zu einer Annäherung des U/Th-Verhältnisses an die Zusammensetzung in der Probe führt. Allerdings kommt es, bedingt durch eine stärkere Abscheidung von Material an den Zellwänden, zu einer Reduzierung der Empfindlichkeit.

Pisonero *et al.* konstruierten eine hoch effiziente Aerosoldispersionszelle (HEAD-Cell), um die Agglomeration von Partikeln direkt nach der Ablation zu verringern. Damit kann die Partikelgröße und der Effekt der Elementfraktionierung reduziert werden^[197,198].

Krosiakova und Günther zeigten bei Ablationen von Gläsern, dass hohe Ablationsraten zu starken Matrixeffekten im Plasma führen. Demnach sollte für eine Quantifizierung dieselbe Materialmenge vom Standard und von der Probe ins Plasma geleitet werden, da die Elemente sonst in verschiedenen Zonen des Plasmas ionisiert werden und somit die Fraktionierung verstärkt wird^[199].

3.5 Quantifizierungsstrategien

Die Quantifizierung mittels LA-ICP-MS wird durch das Auftreten der Elementfraktionierungseffekte erschwert und zum Teil fehlerbehaftet. Miliszkiewicz *et al.* haben eine Übersichtsarbeit zum Thema Kalibrierung der LA-ICP-MS publiziert^[200]. Verschiedene Kalibrierstrategien werden im Folgenden näher beschrieben.

Da oft keine geeigneten Kalibrierproben mit bekannten abgestuften Analytgehalten und gleicher Matrix wie die zu untersuchende Probe, wie z.B. zertifizierte Matrixreferenzmaterialien, zur Verfügung stehen werden häufig synthetische Kalibrierproben hergestellt.

Traub *et al.* nutzten Pulverpresslinge für die Quantifizierung von Kupfer und Zinkproben. Die Nutzung eines fs-Lasers führte zu Ergebnissen mit einer Abweichung von 20 % für Kupfer und 10 % für Zinkproben. Die Korngröße des eingesetzten Pulvers und die mögliche Agglomeratbildung während des Mixens beschränkt hierbei die Homogenität und somit die Verwendbarkeit. Neue Entwicklungen zeigen, dass sich Nanopartikelmaterial für die Produktion der gepressten Standards positiv auf die Homogenität der Presslinge auswirkt^[201,202]. Auch Schmelzaufschlüsse beispielsweise auf Lithiumtetraboratbasis, wie aus der RFA bekannt, eignen sich als Standardmaterialien^[203]. Für die Analyse von Kunststoffen wurden solche Schmelzauf-

II - Grundlagen

Kapitel 3: Laser als Probeneintragsystem für die ICP-MS

schlüsse erstmals von Izgi und Kayar als Standardmaterial für die Brom und Zinnbestimmung genutzt.^[204]

Für die quantitative Analyse biologischer Matrices werden oft Cellulosestandards^[205] oder gemahlenes und mit Standardlösungen versetztes Referenzmaterial^[206-208] verwendet.

Weiterhin ist es möglich über Standardadditionsmethoden, wie das Bedrucken der Probenoberfläche mit Kalibrierstandards^[209] oder das Hinzufügen von Standards durch Zerstäubung von Standardlösungen in das Probenaerosol (Onlinestandardaddition (OSA)) zu kalibrieren. Diese Technik wurde von Thompson *et al.* für die LA-ICP-OES entwickelt^[210] und für die Analyse mittels LA-ICP-MS von Cromwell *et al.* erstmals genutzt^[211]. Diese Anwendungen werden aber nur genutzt, wenn keine matrixangepassten Standards vorliegen^[127], da es zu hohen Mehr- oder Minderbefunden kommen kann. So zeigten Wälle *et al.*^[125] für die Analyse von Messing und Glas die Möglichkeit der Onlinestandardaddition von zerstäubten Flüssigstandards zu dem Laserablationsaerosol durch Aerosolmischung. Die Abweichungen für Zink und Cadmium lagen jedoch bei bis zu 50 %. Ursache für diese Abweichungen sind Elementfraktionierungseffekte der unterschiedlichen chemischen Formen der Analyten aus dem Bulkmaterial und dem Standardadditionsaerosol^[125,211].

Bei der Ablation von verschiedenen Matrices ist eine Normierung aufgrund unterschiedlicher Ablationsvolumina nötig. Kuhn und Günther nutzten dazu einen optischen Partikelzähler, mit dem das transportierte Aerosolvolumen bestimmt werden kann^[212]. Die Ergebnisse der Analyse verschiedener Glasmatrixen (NIST SRM 612/614, BCR-2G) und Quantifizierung über NIST SRM 610 zeigen Abweichungen von weniger als 10 %. Dies ist deutlich besser als die über interne Standardisierung auf ein Matrixelement ermittelten Ergebnisse. Allerdings ist auch dieser Ansatz aufgrund der höheren Varianz bei der Kalibrierung beispielsweise von Metallen mit Nichtmetallen als Standard nicht anwendbar. Demnach werden für präzise Analysen vergleichbare Matrices benötigt.

Zertifizierte Referenzmaterialien sind derzeit die beste Möglichkeit zur Kalibrierung. Mit ihnen kann die höchste Genauigkeit erreicht werden. Zur Korrektur von Ablationsfluktuationen kann ein interner Standard, meist ein Matrixelement genutzt werden. Für die unterschiedlichsten Matrices wie Gläser, Gesteine, Metalle, biologisches Material, Asche, Kohle und Kunststoff wurden bereits zertifizierte Referenzmaterialien entwickelt. Anbieter solcher ZRMs sind meist staatliche Institutionen wie NIST – Nationales Institut für Standards und Technologie (USA), USGS – Geologischer Dienst der USA (USA), IRMM – Institut für Referenzmaterialien und Messungen (Belgien), CSJ - Japanische Chemische Gesellschaft (Japan), NMIJ - Japanisches Nationales Metrologisches Institut (Japan) oder die BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

II - Grundlagen

Kapitel 3: Laser als Probeneintragsystem für die ICP-MS

(Deutschland). In folgender Tabelle 2 sind die zur Verfügung stehenden zertifizierten Kunststoffreferenzmaterialien aufgeführt.

Tabelle 2 Übersicht der verfügbaren Kunststoffreferenzmaterialien

Name	Matrix	Analyte	Gehalte mg kg ⁻¹	Institution	Quelle
BCR 680 BCR 681	PE			IRMM	[213,214]
VDA-001-VDA-004	PE	Cd	40 - 400	IRMM; VDA	[215]
JSAC 0621 - 0625	Polyester	Hg	10 - 250	CSJ	[216]
JSAC 0611-0615	Polyester	Pb, Cd, Cr	5 - 200	CSJ	[217]
JSAC 0601-0602	Polyester	Pb, Cd, Cr, Hg	5 - 100	CSJ	[218]
JSAC 0631-0632	Polyester	Pb, Cd, Cr, Hg	20 - 90	CSJ	[219]
JSAC 0651-0655	Polyester	Br	100 - 1000	CSJ	[220]
JSAC	PE Pulver	Cr, Br, Cd, Pb, Hg		CSJ	[221]
NMIJ 8102-a-8106-a	ABS	Pb, Cd, Cr	10 - 1000	NMIJ	[222-225]
NMIJ 8112-a-8116-a	ABS	Pb, Cd, Cr, Hg	10 - 1000	NMIJ	[226-229]
NMIJ 8123-a	PVC	Pb, Cd, Cr, Hg	100 - 1000	NMIJ	[230]
NMIJ 8133-a	PP	Pb, Cd, Cr, Hg	100 - 1000	NMIJ	[231]
NMIJ 8136-a	PP	Pb, Cd, Cr, Hg	100 - 1000	NMIJ	[232]
BAM-H010	ABS	Pb,Cd,Cr,Hg ¹ , Br	90 - 480	BAM	[14,15]
BAM-H001-BAM-H009 ²	ABS	Pb,Cd,Cr,Hg ¹ , Br	1 - 1000	BAM	
¹ nicht zertifiziert	² im Zertifizierungsprozess				

Die Qualität der zertifizierten Referenzmaterialien für die Laserablation ist stark von deren Homogenität abhängig. Homogen ist ein Material, wenn kein Unterschied im Elementgehalt zwischen zwei Teilproben besteht. Der erforderliche „Grad“ der Homogenität ist von der Präzision des Messverfahrens abhängig für das es bestimmt ist. Das Material gilt als „homogen“, wenn die verwendete Messmethode nicht in der Lage ist einen Unterschied bei der Messung zweier Teilproben festzustellen^[233].

So ist die minimale Untersuchungsmasse des Referenzmaterials BAM-H010 für einen Unsicherheitsbeitrag des Materials von 5 % kleiner als 1 µg.^[14] Untersuchungen von Simons *et al.* zeigten, dass sich organische Spezies homogener in die Kunststoffmatrix einarbeiten lassen als anorganische Spezies.^[152] In einer Arbeit von Hemmerlin und Mermet wird jedoch auch ein Effekt der chemischen Form des zugesetzten Additivs auf die Empfindlichkeit bei der Analyse von Kunststoffen mittels LA-ICP-OES festgestellt^[234]. Es ist anzunehmen, dass auch bei der LA-ICP-MS von Kunststoffen solche Effekte auftreten.

Bisher gibt es nur für eine begrenzte Auswahl an Kunststoffmatrices (PE, Polyester, ABS, PP, PVC) zertifizierte Referenzmaterialien. Des Weiteren sind bei den bisherigen ZRM die eingearbeiteten Elemente vor allem an den Anforderungen der RoHS-Direktive orientiert und decken nicht das komplette Spektrum der regulierten und mittels ICP-MS analysierbaren Elemente ab (s. V - Tabellen und Grafiken - Tabelle 46 und Tabelle 47).

Die Liste der zertifizierten Referenzmaterialien wächst ständig, dennoch ist eine vollständige Abdeckung der verschiedenen Matrices und Analyten über Referenzmaterialien mit ausreichender Homogenität auch in Zukunft wenig wahrscheinlich.

Die Nutzung eines Materials ist problematisch, da verschiedene Polymere sehr unterschiedliche Materialabtragsraten haben und somit eine Korrektur notwendig ist^[22]. Meist werden für diese Korrektur Matrixelemente als interner Standard genutzt.

Die Nutzung des ¹³C-Signals als interner Standard zum Ausgleich von unterschiedlichen Ablationsvolumina wird jedoch kritisch diskutiert^[174,235-237]. Nach Definition muss ein interner Standard für die LA-ICP-MS homogen in den Proben vorliegen, der Gehalt in den Proben muss bekannt sein und er muss alle Schwankungen während der Messung ausgleichen können. Weiterhin sollte er ähnlich wie die Analyten ablatiert, transportiert, verdampft, atomisiert und ionisiert werden.^[238]

Austin et al. zeigten für die Analyse von Gewebeschnitten einen linearen Zusammenhang zwischen der Abtragsmenge und des ¹³C-Signals bei der Analyse von Gewebeschnitten^[239]. Frick *et al.* zeigten eine Korrelation zwischen den Sauerstoffanteilen kohlenstoffhaltiger Proben und der Gasbildung bei der Ablation. Weiterhin wird der Kohlenstoff teilweise in der Gasphase transportiert, wohingegen der Transport der schwerflüchtigen Analyten in der Partikelphase des Aerosols stattfindet^[237]. Für die Nutzung als interner Standard ist ein ähnliches Transport/Ionisierungsverhalten erwünscht. Resano *et al.* postulierten, dass es aufgrund der hohen ersten Ionisierungsenergie von Kohlenstoff (11,3 eV) zu starken Änderung des Ionisierungsverhaltens bei geringen Änderungen der Plasmabedingungen kommen kann und sich somit der interne Standard anders im Plasma verhält als die Analyten^[236].

3.6 Laserablation als direkte Feststofftechnik

Der Laser als Aerosolgenerator in Kopplung mit der ICP-MS/OES ermöglicht die Analyse von Proben ohne aufwendige Probenvorbereitung. Die Laserablation gehört zu den direkten Feststofftechniken, die einige Vorteile gegenüber nasschemischen Methoden haben.

Durch die Vermeidung von Lösungsmitteln (Aufschlussäuren, Verdünnungen) sowie der geringeren Probenvorbereitungszeit verringert sich die Risiko von Kontaminationen der Probe. So konnten radioaktive Brennelemente mit erheblich reduzierter Gefahr untersucht werden^[240,241].

Die nicht notwendige Verdünnung der Probe hat außerdem den Vorteil, dass die Nachweisgrenzen sehr niedrig sind. Durch den geringeren Probenverbrauch und niedrigere Nachweisgrenzen im Vergleich zu nasschemischen Verfahren können höhere örtliche Auflösungen der Messungen von einer Probe erreicht werden.

II - Grundlagen

Kapitel 3: Laser als Probeneintragsystem für die ICP-MS

Der Probenentransport als Aerosol hat den Vorteil, dass keine Adsorption an den Transportschläuchen stattfindet und dadurch die Memoryeffekte gering sind.

In der ICP-MS treten weniger Interferenzen durch lösemittelfreies Arbeiten auf, da die Bildungsraten von Hydroxiden^[242] sowie anderen polyatomaren Interferenzen^[243] in einem trockenen Plasma geringer sind.

Der größte Nachteil der meisten Feststofftechniken ist die sehr starke Matrixabhängigkeit und die Kalibrierung ist meist nur über matrixgleiche/ähnliche Standards möglich.

Weiterhin ist die Generierung stabiler transienter Signale zum Teil schwierig und besonders bei örtlich hochauflösenden Verfahren werden hohe Ansprüche an die Homogenität der Probe gestellt. Weitergehende Ausführungen zu den Vor- und Nachteilen der direkten Feststofftechniken wurden von Kantor^[244] und Baumann^[245] publiziert.

Kapitel 4: Verfahren zur Charakterisierung von lasergenerierten Aerosolen

Bei der Laserablation bildet sich nach dem Laserpuls über der Ablationszone ein Aerosol aus, welches zum einen als Nanopartikelquelle^[246,247] und zum anderen bei der LA-ICP-MS zur quantitativen Analyse der Elementzusammensetzung genutzt werden kann^[248]. Dabei sind ebenfalls die Ablationsparameter, sowie die Gasumgebung^[249] um die Ablationszone von entscheidender Bedeutung für die Größenverteilung der generierten Aerosole.^[246] Die Eigenschaften dieser Aerosole sind entscheidend für die Empfindlichkeit der LA-ICP-MS und Nutzung von Kunststoffstandardmaterialien für die Kalibrierung.

Die im Rahmen dieser Arbeit genutzten Messverfahren zur Charakterisierung der Aerosole und eine Übersicht über Aerosole sind ausführlich von Zink^[250] und Hinds^[251] beschrieben worden und werden in diesem Kapitel nur kurz erläutert.

Aerosole sind Suspensionen flüssiger oder fester Partikel in einem Gas. Der Begriff Aerosol umfasst dabei sowohl die Partikel als auch das Gas. Der Partikelgrößenbereich in Aerosolen reicht von rund 1 nm bis zu über 100 μm . Das entspricht fünf Größenordnungen im Durchmesser und 15 Größenordnungen in der Masse.

Man unterscheidet zwischen primären und sekundären Aerosolen. Primäre Aerosole bestehen aus Partikeln, die direkt in die Atmosphäre eingebracht werden. Bei sekundären Aerosolen entstehen die Partikel in Folge chemischer und physikalischer Reaktionen aus gasförmigen Substanzen. Natürliche Aerosole haben zumeist eine polydisperse Partikelverteilung. Aerosole mit einer monodispersen Verteilung ($\Delta D_p/D_p < 0,1$) können künstlich erzeugt werden. Polydisperse Aerosole besitzen Partikel verschiedener Größe mit einer oder mehrerer Moden, die auf verschiedene Partikeltypen und Erzeugungsarten hindeuten.

Die Messung von Partikeldurchmessern kann durch verschiedene physikalische Prinzipien erfolgen. Somit werden auch verschiedene Partikeldurchmesser ermittelt, die durch das jeweilig genutzte Messprinzip vorgegeben werden. Im Folgenden sollen die für diese Arbeit genutzten Methoden näher betrachtet und erläutert werden.

Es ist bekannt, dass es bei der Laserablation zu einer starken Partikelbildung kommt, die in einem weiten Größenbereich auftritt ^[252,253]. Es kann neben dem Ausstoß von primären Aerosolpartikeln, auch über den Prozess der Neubildung von Partikeln aus der Gasphase des verdampften Ausgangsmaterials (Nukleation) über das Wachstum in der flüssigen Phase (Koagulation) zur Bildung sekundärer Aerosolpartikel kommen. Die so gebildeten Nanopartikel können sich durch van-der-Waals-Kräfte aneinander lagern (Agglomeration).^[246,254] Es kommt so zur Bildung von Nanopartikeln und größeren Partikel im Mikrometerbereich. Größere Partikel ($> 200 \text{ nm}$) können über Streulichtmessungen^[255], Extinktionsmessung (Lichtabschattung),

II - Grundlagen

Kapitel 4: Verfahren zur Charakterisierung von lasergenerierten Aerosolen

Laserbeugung^[256] bestimmt oder nach Abscheiden mikroskopisch ausgezählt werden^[257]. Die Betrachtung kleinerer Partikel im unteren Nanometerbereich kann durch die Messung der transportierten Partikelladung erfolgen oder durch eine Detektion der Partikel nach Anwachsen der Partikel in einer gesättigten Wasserdampfatosphäre.

Um die Partikelverteilung bei der Aerosolerzeugung mittels Laserablation zu ermitteln, muss mit unterschiedlichen Methoden gearbeitet werden, um den kompletten Größenbereich abzudecken. Mit einer Kopplung eines Scanning Mobility Particlesizers (SMPS) mit einem Kondensationspartikelzähler (CPC) kann der untere Nanometerbereich und mit einem optischen Partikelzählern (OPC) der obere Bereich der Partikelverteilung betrachtet werden. Durch die Nutzung von Kaskadenimpaktoren können die Partikel größenfraktioniert abgeschieden werden, um sie anschließend hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung zu charakterisieren.

4.1 Optische Partikelzähler

Optische Partikelzähler (OPC) nutzen das Streulicht von Partikeln in einem bestimmten Messvolumen, um die Partikel hinsichtlich ihrer Anzahl und ihrer Größe zu klassifizieren^[258]. Die Streuung an Partikeln wurde von Mie beschrieben^[259]. Zur Messung werden die Partikel durch einen Gasfluss in die Messzelle des Partikelzählers befördert. Der Partikelstrom kann vorher noch mit einem Hüllgasfluss fokussiert werden. Der Probenvolumenfluss wird gemessen. Das Messvolumen wird mit einer Lichtquelle beleuchtet und das nicht gestreute Licht von einer Strahlfalle hinter dem Messvolumen absorbiert. Das durch Partikel gestreute Licht wird durch Linsensysteme auf einen Photodetektor fokussiert und in elektrische Signale umgewandelt. Die Anzahl und Intensität der Signale gibt Aufschluss über die Größenverteilung und Anzahl der durch das Messvolumen strömenden Partikel. Durch eine Kalibrierung wird der Zusammenhang zwischen Signalhöhe und der jeweiligen Partikelgröße hergestellt. Da die Streuung stark von den optischen Eigenschaften des streuenden Partikels abhängt, bestimmt man mit dieser Technik den optischen Partikeldurchmesser. Bei hohen Partikelkonzentrationen kann es zu Koinzidenzfehlern kommen, die durch eine Verdünnung des Aerosols aber vermieden werden können. In Abbildung 14 ist schematisch der Aufbau eines optischen Partikelzählers abgebildet.

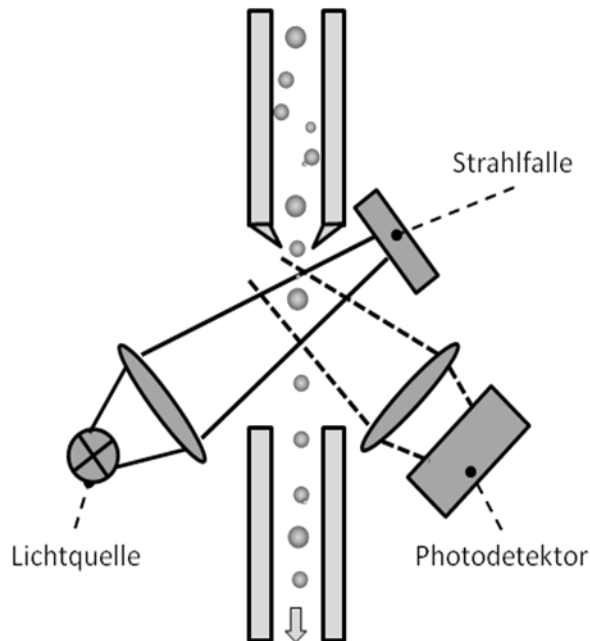


Abbildung 14 Schematischer Aufbau eines optischen Partikelzählers

4.2 Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) in Kopplung mit einem Kondensationspartikelzähler

Um Partikel im Nanometerbereich zu quantifizieren wurde in dieser Arbeit ein SMPS-System genutzt. Dieses besteht aus einem Aerosolneutralisator und einem differentiellen Mobilitätsanalysator (engl. Differential Mobility Analyser – DMA). Die Kombination erlaubt die größenfraktionierte Weiterleitung des Aerosols und die Detektion der Partikel mittels eines Kondensationspartikelzählers (engl. condensation particle counter CPC). Größere Partikel werden über einen vorgeschalteten Impaktor aus dem Aerosol entfernt. Voraussetzung für die Trennung der Partikel hinsichtlich ihrer elektrischen Mobilität ist eine definierte Ladungsverteilung auf den Partikeln. Dafür wird das verbliebene Aerosol zuerst durch einen Aerosolneutralisator geleitet, der die unbekannte Ladungsverteilung auf dem Aerosol in eine bekannte umwandelt. Als Neutralisator kann eine schwache Röntgenquelle, eine radioaktive Quelle beispielsweise Kr-85-Quelle^[260] oder eine Koronaentladung^[261] genutzt werden. Durch diese wird ionisierte Luft erzeugt. Die gebildeten Ionen setzen sich an entgegengesetzt geladenen Partikeln des Aerosols ab und neutralisieren so vorhandene Ladungen. Das Ladungslevel auf den Partikeln wird hin bis zu einem Gleichgewichtslevel reduziert, welches nach Wiedensohler errechnet werden kann^[262]. Weitere Informationen über Aerosolladung durch schwache Röntgenstrahlung finden sich in Arbeiten von Han, Lee und Yun^[263-265].

Die so im Ladungsgleichgewicht befindlichen Partikel werden nun in einen differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA) geleitet. Der DMA besteht aus zwei zylinderförmigen

II - Grundlagen

Kapitel 4: Verfahren zur Charakterisierung von lasergenerierten Aerosolen

Elektroden und dient als Elektrofilter mit dem Partikel hinsichtlich ihres elektrischen Mobilitätsdurchmessers getrennt werden.

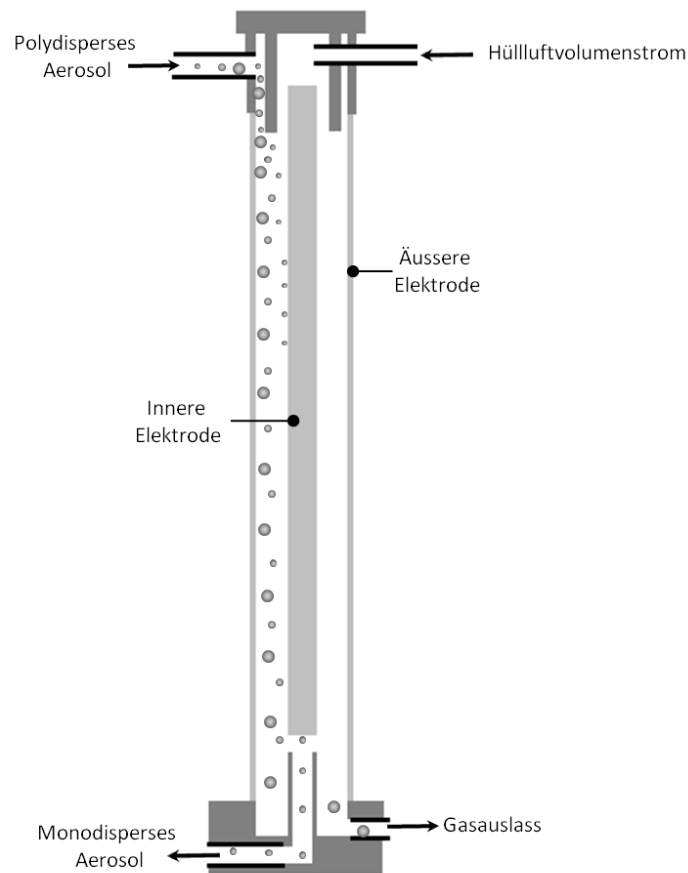


Abbildung 15 Schematischer Aufbau des differentiellen Mobilitätsanalysators

Beide Elektroden sind konzentrisch zueinander angeordnet. Mit der äußeren positiv geladenen Elektrode kollidieren Partikel mit einer negativen Ladung. Neutrale Teilchen erfahren keine Veränderung ihrer Flugbahn und werden über den Abgasfluss entsorgt. Positiv geladene Partikel werden zur inneren, negativ geladenen Elektrode beschleunigt und kollidieren mit dieser. Nur Partikel mit einer definierten elektrischen Mobilität können durch einen um die innere Elektrode laufenden Spalt beprobt werden.

II - Grundlagen

Kapitel 4: Verfahren zur Charakterisierung von lasergenerierten Aerosolen

Die elektrische Mobilität ergibt sich nach folgender Gleichung:

(Gleichung 4)
$$U = \frac{V_{DMA} \ln \left(\frac{r_a}{r_i} \right)}{2\pi l Z}$$

r_i	-	Innenelektrodenradius
r_a	-	Außenelektrodenradius
l	-	Länge des DMA
V_{DMA}	-	Gasvolumenfluss besteht aus Rein und Probenluft
U	-	angelegte Spannung
Z	-	elektrische Mobilität

Aus der elektrischen Mobilität lässt sich unter Kenntnis der Ladungsverteilung auf dem Partikel die mechanische Mobilität berechnen, die als Quotient aus der Sinkgeschwindigkeit (Driftgeschwindigkeit im Aerosol) und einer externen Kraft definiert ist:

(Gleichung 5)
$$Z = ne\mu_{mech}$$
$$\mu_{mech} = \frac{\vec{v}_s}{\vec{F}_{ext}}$$

n	-	Anzahl der Elementarladung pro Partikel mit μ_{mech}
e	-	Elementarladung
v_s	-	Sinkgeschwindigkeit
F_{ext}	-	externe Kraft
μ_{mech}	-	mechanische Mobilität

Die mechanische Mobilität von Partikeln erlaubt einen Vergleich von Partikeln ohne eine aufwendige Strukturanalyse dieser durchzuführen. Dabei ist der Mobilitätsdurchmesser der Durchmesser einer Kugel der Dichte 1 g cm^{-3} , der die gleiche mechanische Mobilität wie der untersuchte Partikel aufweist.

Durch Variation der Spannung der Elektroden kann die gesamte Partikelgrößenverteilung eines Aerosols sequentiell aufgenommen werden. Das System aus Impaktor, DMA und Aerosolneutralisator wird auch als Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) bezeichnet und ist u.a. von R.C. Flagan und Coquelin ^[266,267] beschrieben. Anwendungen finden sich in der Charakterisierung von Aerosolpartikeln unter $1 \text{ }\mu\text{m}$ ^[268,269].

Die Analyse des monodispersen Aerosolflusses kann über einen Kondensationspartikelzähler erfolgen. Direkte optische Verfahren sind bei kleineren Partikelgrößen nicht möglich, da die Intensität des Lichtes, das an den Partikeln gestreut wird, mit kleiner werdender Partikelgröße stark abnimmt, so dass ab einer Partikelgröße von rund 60 nm keine mit einem Photodetektor nachweisbare Streuung mehr stattfindet ^[270]. Dies wird, wie bereits erwähnt, in der Mie-Theorie beschrieben ^[271]. Um dennoch eine Detektion der Partikel zu ermöglichen, werden diese durch Kondensation vergrößert. Die Partikel werden durch eine wasser- oder alkoholgesättigte Atmosphäre geleitet, was zu einem Anwachsen der Partikel durch Kondensation auf der Partikeloberfläche führt ^[272]. Die Detektion der Anzahl der vergrößerten Partikel kann anschließend

II - Grundlagen

Kapitel 4: Verfahren zur Charakterisierung von lasergenerierten Aerosolen

dann über optische Verfahren erfolgen. Der schematische Aufbau eines Kondensationspartikelzählers ist in Abbildung 16 gezeigt.

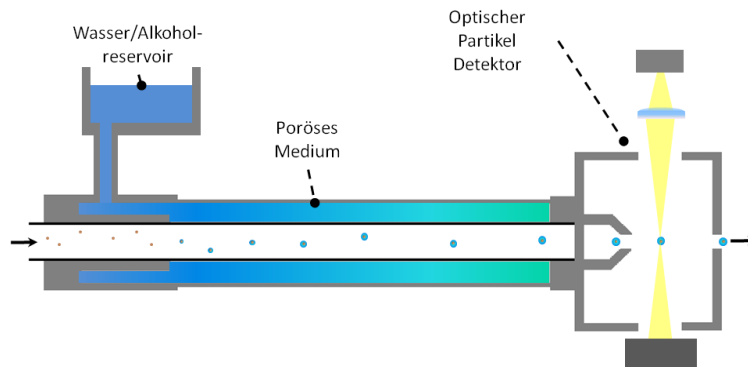


Abbildung 16 Schematischer Aufbau eines Kondensationspartikelzählers

4.3 Impaktor

Partikel, die bedingt durch ihren Durchmesser und ihrer Masse einem Gasströmungsfeld nicht folgen können, kollidieren mit Hindernissen. Ein Vorgang der als Impaktion bezeichnet wird. Dieser Vorgang kann zum Filtern und Sammeln von Partikeln aus Aerosolen genutzt werden. Besonders bei höheren Aerosolgeschwindigkeiten spielen die Vorgänge der Diffusion und der Interzeption nur eine untergeordnete Rolle.

Die Verwendung von Impaktoren dient der größenfraktionierten Sammlung von Partikeln aus Aerosolen^[273-275]. Grundlage ist die Umlenkung von beschleunigten Aerosolen und Abscheidung der Partikel auf mit Filtern bestückten Prallplatten. Große Partikel werden auf der Prallplatte abgeschieden, während kleine Partikel der Gasströmung folgen. Die Abscheideeigenschaften werden durch die Stokes-Zahl beschrieben (Stk). Bei einer Stokeszahl von 0,49 werden 50 % der jeweiligen Partikelgröße abgeschieden.

(Gleichung 6)

$$Stk = \frac{\rho_p \times D_p^2 \times U \times C_c}{9 \times \eta \times D_d}$$

ρ_p	-	Dichte des Partikels
D_p	-	Durchmesser des Partikels
U	-	Durchschnittliche Geschwindigkeit in der Düse
C_c	-	Cunningham Korrektur
η	-	Viskosität des Gases
D_d	-	Durchmesser der Düse

In einem Kaskadenimpaktor sind mehrere Impaktoren hintereinander mit immer geringeren werdenden Abstand der Prallplatte und kleinerem Düsendurchmesser angeordnet. Somit ist es möglich, Partikel größenfraktioniert aufzutrennen^[275].

Dabei können Probleme durch das Abprallen der impaktierten Partikel und somit einem Transport in die nächsten Stufen auftreten, wogegen man die Platten mit Ölen oder Fetten beschichten kann^[276]. Weiterhin kann es zu Analytverlusten zwischen den Stufen kommen und

II - Grundlagen

Kapitel 4: Verfahren zur Charakterisierung von lasergenerierten Aerosolen

leichtflüchtige Komponenten können sich bei sehr langen Sammelzeiten abreichern. Für nähere Informationen zur größenfraktionierten Aerosolprobennahme mittels Impaktoren empfiehlt sich eine Veröffentlichung von Mitchell und Pilcher^[277]. Bei der Nutzung eines Impaktors zur Charakterisierung von Aerosolen nach Laserablation von Messing zeigten Liu *et al.* eine Anreicherung von Zink in der kleinen Partikelfraktion und von Kupfer in den größeren Partikelfraktionen^[278].

Kapitel 5: Weitere direkte Feststoffverfahren zur Kunststoffanalyse

5.1 DC-arc-OES

Der Gleichstrombogen ist eine etablierte Anregungsquelle für die optische Emissionsspektrometrie^[57], die auch heute noch aufgrund ihrer kurzen Probenvorbereitung und kostengünstigen Anwendung genutzt wird. Die meisten DC-arc-OES-Systeme stehen heute in Stahlwerken und werden zur Qualitätsprüfung genutzt. Ebenfalls werden refraktäre Materialien wie Siliciumcarbid^[279] und Borcarbid^[280] untersucht.

Zusätzliche Vorteile zu denen der direkten Feststofftechniken (s. II - Kapitel 3.6 Laserablation als direkte Feststofftechnik) sind, dass durch geeignete Stromprogramme ein selektiver Aufschluss zur Unterdrückung von Interferenzen möglich ist. Weiterhin kommt es zu keinerlei Memoryeffekten, da bei jeder Probe neue Elektroden verwendet werden.

Für die Analyse werden einige Milligramm der Probe in einer ausgehöhlten Graphitelektrode eingewogen und in einer Lichtbogenentladung verdampft, atomisiert und angeregt. Dazu wird zwischen zwei Elektroden eine elektrische Entladung erzeugt, die zur Bildung eines Plasmas führt. Über eine Stallwood-Düse am unteren Elektrodenhalter können durch schnelle elektromagnetische Präzisions-Volumenflussregler ein Schutzgas (Argon) und Reaktionsgase, wie Sauerstoff, zugeführt werden. Das Schutzgas erlaubt ein stabiles Abbrennen der Elektrode und somit die Ausbildung eines stabilen Plasmas. Weiterhin werden durch das Schutzgas die Molekülbanden aus der Luft reduziert.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten System bildet eine Kollimatoroptik den emittierten Lichtbogen in einen UV-Glasfaser-Lichtleiter ab. Das Licht wird über den Lichtleiter in ein optisches Spektrometer geleitet, hochauflösend aufgetrennt und abgebildet (s. II - Kapitel 2.2 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma).

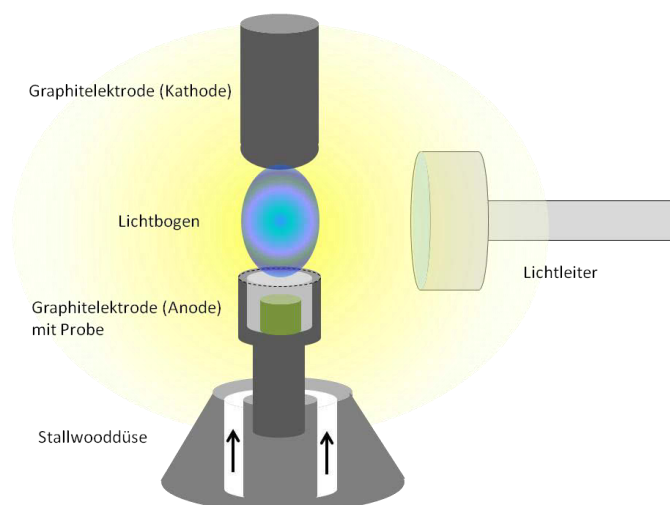


Abbildung 17 Schematischer Aufbau einer DC-arc-Quelle frei nach ^[281]

II - Grundlagen

Kapitel 5: Weitere direkte Feststoffverfahren zur Kunststoffanalyse

Für die Kalibrierung werden meist Feststoffstandards genutzt. Die Verwendung von in Graphitpulvern eingetrockneten und homogenisierten Flüssigstandards hat sich ebenfalls bewährt. Die Nachweisstärke ist aufgrund der, im Vergleich zu induktiv gekoppelten Plasmen, geringeren Plasmaenergie und der bei Nutzung von Lichtleitern nur punktuellen Beobachtung des Plasmas limitiert. Des Weiteren ist die Betrachtung von Linien im UV-Bereich nicht möglich, da dieses Licht nicht über den Lichtleiter transportiert wird.

Ergänzende Literatur findet sich in Arbeiten von Zhou *et al.*^[282] und Florian *et al.*^[283,284]. Die Analyse von refraktären Additiven insbesondere des in die Kunststoffmaterialien eingearbeiteten Chrom(III)-oxids wurde in dieser Arbeit u.a. mittels DC-arc-OES durchgeführt (s. IV - Kapitel - 1.3.2 DC-arc-OES).

5.2 Analysen mittels Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlen ermöglichen seit ihrer Entdeckung durch Wilhelm Konrad Röntgen im Jahr 1895 und der ersten Veröffentlichung einer Röntgenaufnahme der Hand seiner Frau^[285] nicht nur einen tieferen Einblick in den menschlichen Organismus für medizinische Untersuchungen, sondern es wurde auch schnell das weitere Potential der „neuen“ Strahlung entdeckt. Durch Röntgenbeugung lassen sich Strukturen aufklären, während die Analyse der Energien der sekundären Röntgenstrahlung Rückschlüsse auf die vorhandene Elektronenkonfiguration des emittierenden Elements gibt.

Diese sogenannte Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ermöglicht eine nahezu zerstörungsfreie Multielementanalyse von Proben. Die Atome in einer Probe werden durch einen Röntgenstrahl angeregt. Dadurch werden Elektronen der kernnahen niederenergetischen Schalen herausgeschlagen. Elektronen höherer Energieniveaus besetzen die entstandenen Lücken, wobei die Energiedifferenz als Fluoreszenzstrahlung abgegeben wird.

Jedes Element besitzt charakteristische Elektronenbindungsenergien und damit auch charakteristische Energieübergänge, die beispielsweise für die K_{α} -Linie durch das Moseley'sche Gesetz beschrieben werden:

(Gleichung 7)
$$\nu_{K_{\alpha}} = \frac{3}{4} R(Z - 1)^2$$

$\nu_{K_{\alpha}}$	-	Frequenz der K_{α} -Linie
R	-	Rydberg Konstante
Z	-	Kernladungszahl

Die Energie und Intensität der Strahlung kann analysiert werden und gibt Aufschluss über die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Probe. Die Detektion kann dabei wellenlängen- oder energiedispersiv erfolgen.

Mit der Röntgenfluoreszenzanalyse können prinzipiell alle Elemente angeregt werden. Die Empfindlichkeit der Analyse für Elemente mit niedriger Ordnungszahl ist jedoch deutlich

geringer. Ursache hierfür ist, dass die Energie der Fluoreszenzstrahlung mit der Kernladungszahl abnimmt, niedrig energetische Fluoreszenzstrahlung von der umgebenden Luft mit ihrem breitem Absorptionsspektrum aufgenommen wird und die verwendeten Detektoren ebenfalls eine geringere Nachweiswahrscheinlichkeit für niedrig energetische Photonen haben, da diese ebenfalls von dem Detektormaterial vor der Detektion absorbiert werden. Weiterhin kommt es bei leichteren Elementen zu einer stärkeren Ausprägung des Augereffektes. Durch die Fluoreszenzphotonen werden Auger-Elektronen emittiert und somit sinkt die Fluoreszenzausbeute.

Die Erzeugung der Röntgenstrahlung kann über natürliche radioaktive Nuklide, Röntgenröhren oder Synchrotronstrahlungsquellen erfolgen, die hier in der Reihenfolge der ausgesendeten Energien sortiert sind. Die Nachweisgrenzen sind stark abhängig von der Messdauer und der eingestrahlten Energie. Mit Röntgenröhren erreicht man Nachweisgrenzen im unteren mg kg^{-1} Bereich^[286,287], durch Verwendung energiereicherer Synchrotronstrahlung sind Nachweisgrenzen im $\mu\text{g kg}^{-1}$ möglich^[288]. Die Nachweisgrenzen unterliegen weiterhin einer starken Abhängigkeit von der Matrix der Proben, wodurch eine generelle Aussage schwer zu treffen ist.

Anwendung findet die RFA vor allem in der metallverarbeitenden Industrie aber auch bei der Analyse von Gläsern, Keramiken und Baustoffen^[289,290].

Die Nutzung der RFA an Kunststoffmaterialien wird viel in der Literatur beschrieben, wobei zum einen als direkte Feststoffmethode ^[291,292] und zum anderen nach Lösung der Kunststoffe in organischen Lösungsmitteln und anschließender Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse der Lösung (TXRF)^[293].

Die RFA konnte im Rahmen dieser Arbeit für die schnelle zerstörungsfreie Analyse der Kunststoffstandardmaterialien genutzt werden. In dieser Arbeit wurde mit einem mobilen Handgerät gearbeitet, das schnelle Vor-Ort-Analysen ermöglicht (s. IV - Kapitel - 1.3.4 RFA).

5.2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse mittels Synchrotronstrahlung

Die μ -Röntgenfluoreszenzanalyse mittels Synchrotronstrahlung (μ -SYRFA) ist eine spezielle Form der RFA. Die verwendete Synchrotronstrahlung entsteht, wenn Elektronen oder Positronen mit annähernder Lichtgeschwindigkeit durch ein äußeres Feld abgelenkt werden. Die dabei abgegebene Strahlung hat ein breites kontinuierliches Spektrum, tritt tangential zur Bewegungsrichtung der Teilchen aus und hat eine im Vergleich zur Röntgenröhre bis zu 5-fach höhere Photonendichte (Brillanz).

Erzeugen lässt sich diese Strahlung an Teilchenbeschleunigern, Speicherringen^[289] und durch Freie-Elektronen-Laser^[294]. Vorteile bei der Verwendung von Synchrotronstrahlung zur RFA sind vor allem die hohe Brillanz und das dadurch intensivere Fluoreszenzsignal auch bei kleinen Strahlquerschnitten. Somit kann mit sehr hoher Ortsauflösung im Nanometerbereich

gemessen werden^[288,295]. Durch die hohe Ortsauflösung der μ -SYRFA konnte dieses Verfahren zur Untersuchung der Verteilung der Additive in den hergestellten Kunststoffkalibriermaterialien genutzt werden (s. IV - Kapitel - 1.4 Homogenität der Additiveinarbeitung).

5.2.2 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie

Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES, engl. x-ray absorption near-edge structure) ermöglicht die Bestimmung der chemischen Umgebung von Elementen. Grundlage dabei ist die Bildung von Absorptionskanten beim Bestrahlen einer Probe mit Röntgenstrahlung. Diese treten auf, wenn die Energie hoch genug ist, Elektronen aus stark gebundenen kernnahen Zuständen in das Kontinuum anzuregen, da es zu einer schlagartigen Zunahme der Röntgenabsorption kommt. Die Energie der Röntgenkanten ist elementspezifisch und speziesspezifisch. Bei der XANES-Messung wird die Röntgenenergie um die Absorptionskante des Analyten variiert. Die Verschiebung relativ zur Lage des neutralen Elements gibt Aufschluss über den Oxidationszustand des Elements.^[296] Die Abschirmung der kernnahen Elektronen nimmt bei Verringerung der Anzahl der Valenzelektronen ab. Die effektive Kernladung erhöht sich und somit die Bindungsenergie der kernnahen Elektronen auch. Die Absorptionskante verschiebt sich somit zu höheren Energien. Zu einer weiteren Verschiebung der Absorptionskante kann es durch eine Veränderung der chemischen Umgebung kommen. Nach Fermis Goldener Regel für die Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen geht auch der Endzustand in die Übergangswahrscheinlichkeit ein. Dieser ist zusätzlich abhängig von der lokalen Umgebung des Absorberatoms. Detaillierter beschrieben finden sich die Prozesse bei XANES in einer Fachliteratur von Koningsberger und Prins.^[297] Da in dieser Arbeit auch die Effekte der chemischen Spezies auf die Empfindlichkeit der Analyse mittels LA-ICP-MS untersucht wurden, konnte die XANES-Messungen genutzt werden um die chemische Spezies in den Kunststoffkalibriermaterialien zu überprüfen (s. IV - Kapitel - 1.5 Bestimmung der chemischen Spezies von Additiven mittels XANES)

Kapitel 6: Zusätzliche Verfahren zur Charakterisierung von Kunststoffen

Der genaue Kohlenstoffanteil und die Dichte der im Rahmen des MaxLaP-Projektes produzierten Kunststoffstandardmaterialien waren von Interesse um die Nutzung von Kohlenstoff als interner Standard für die LA-ICP-MS zu überprüfen (s. IV – Kapitel 4: Interne Standardisierung zur Korrektur des Materialabtrages). Im Folgenden werden die dafür genutzten Methoden kurz vorgestellt.

6.1 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung der in Proben enthaltenen Anteile an Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel. Dazu wird die Probe in einer Sauerstoffatmosphäre verbrannt^[45]. Die gebildeten Gase CO_2 , H_2O , N_2 , NO , NO_2 , SO_2 und SO_3 werden durch ein Heliumträgergas über eine Katalysatorsäule mit Kupfer- oder Wolframspänen geführt, wo die enthaltenen Stickoxide zu molekularen Stickstoff und das SO_3 zu SO_2 reduziert werden. Des Weiteren werden in dieser Säule Halogene durch Silberwolle entfernt. Das Gasgemisch enthält nun ausschließlich SO_2 , N_2 , CO_2 und H_2O . Diese Bestandteile werden anschließend in spezifischen Trennsäulen zurückgehalten. N_2 wird als erstes vom Wärmeleitfähigkeitsdetektor erfasst, da es nicht auf den Trennsäulen zurückgehalten wird. Nacheinander werden dann die CO_2 -, SO_2 - und die H_2O -Absorbersäulen ausgeheizt und die Gase detektiert. Aus den Signalen kann man die Elementzusammensetzung der Probe ermitteln.

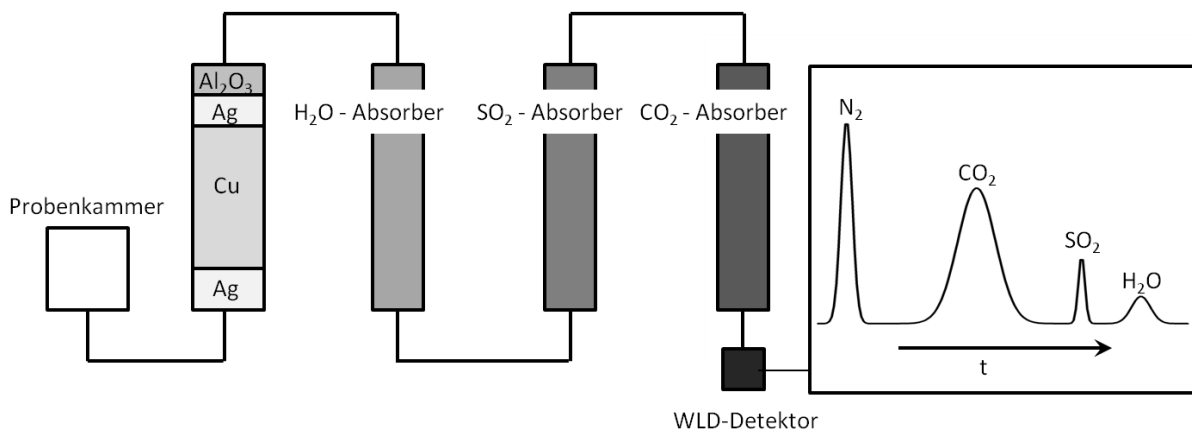


Abbildung 18 Schematische Darstellung einer Elementaranalyse

6.2 Dichtebestimmung fester Körper

Falls sich das Volumen eines Festkörpers nicht direkt durch Ausmessen der geometrischen Form ermitteln lässt, kann man es indirekt durch Verdrängung einer Flüssigkeit aus einem Volumenmessgefäß ermitteln. Der Festkörper wird vollständig untergetaucht und der Volumenzuwachs ermittelt. Das verdrängte Volumen kann auch indirekt über eine Wägung er-

II - Grundlagen

Kapitel 6: Zusätzliche Verfahren zur Charakterisierung von Kunststoffen

mittelt werden. Dazu wird ein Pyknometer verwendet, welches bis zu einer bestimmten Marke mit Flüssigkeit gefüllt und gewogen wird. Anschließend wird die zu bestimmende Probe in das Pyknometer gebracht und ebenfalls bis zur Marke aufgefüllt und gewogen.

(Gleichung 8)
$$\rho = \frac{m}{M + m - M'} \rho'$$

ρ	-	Dichte des Festkörpers
ρ'	-	Dichte der verwendeten Flüssigkeit
m	-	Masse des Festkörpers
M	-	Gesamtmasse Pyknometer und Flüssigkeit
M'	-	Gesamtmasse Pyknometer, Flüssigkeit und Probe

Statt Wasser wird oft die Verwendung anderer Flüssigkeiten präferiert. Dadurch können bessere Benetzungsgrade des Festkörpers erreicht werden.

Weitere Methoden zur Dichtebestimmung von Körpern stellen Auftriebsmethoden dar. Dabei wird aus dem Auftrieb, den ein Festkörper unter Wasser erfährt, die Dichte des Festkörpers ermittelt. Dafür werden hydrostatische Waagen verwendet^[298,299].

Für die Bestimmung der Dichte besonders kleiner Probenkörper von 0,1 - 1 mm eignet sich die sogenannte Schwebemethode. Zwei Flüssigkeiten mit unterschiedlicher Dichte werden gemischt und der untersuchende Stoff bei einem bestimmten Verhältnis der beiden Flüssigkeiten zum Schweben gebracht^[300].

Kapitel 7: Optische Verfahren zur Charakterisierung von Oberflächen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Laserablationskrater mittels Weißlichtinterferometrie genau charakterisiert und der Materialabtrag bestimmt (s. IV - Kapitel - 4.1.2 Weißlichtinterferometrie). Durch die Verwendung der Elektronenmikroskopie konnten auf Filtern abgeschiedene Partikel aus den lasergenerierten Aerosolen genauer untersucht werden (s. IV - Kapitel - 5.1 Elektronenmikroskopie an abgeschiedenen Aerosolen).

7.1 Weißlichtinterferometrie

Die Weißlichtinterferometrie (WLI) ist eine berührungslose Methode zur optischen Untersuchung von dreidimensionalen Profilen und Strukturen mit Abmessungen zwischen einigen Zentimetern und einigen Mikrometern. Das Prinzip beruht auf Interferenzen von breitbandigem Licht. Im Gegensatz zu Laserlicht hat dieses eine kurze Kohärenzlänge. In einem Interferometer wird ein Lichtstrahl über einen Strahlteiler gespalten. Der eine Strahl wird an einen Referenzspiegel reflektiert, der andere an der zu messenden Probe. Auf dem Rückweg überlagern sich beide Strahlen wieder. Dabei entsteht ein Interferenzbild mit hellen und dunklen Streifen, welches von einer Kamera erfasst wird und von einem Computer umgerechnet wird. Interferenzen treten dann auf, wenn die Längendifferenz zwischen Referenzspiegel und der Probenoberfläche kleiner als die Kohärenzlänge ist. Es ist somit möglich Distanzen zu messen, die in den Bereichen der Kohärenzlänge des verwendeten Lichtes liegen^[301]. Die Anwendung der Weißlichtinterferometrie bei der Charakterisierung von mittels Laser modifizierter Oberflächen ist in diversen Arbeiten beschrieben.^[302-304]

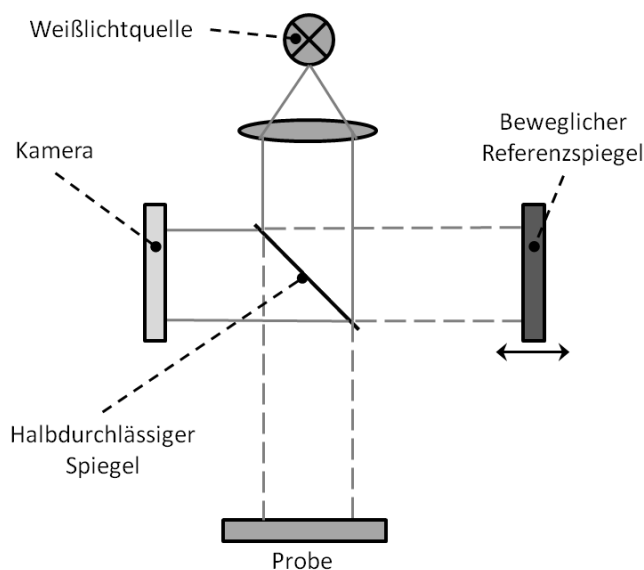


Abbildung 19 Schematische Darstellung des Strahlenganges in einem Weißlichtinterferometer

7.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie ermöglicht eine direkte Abbildung von Objekten mit sehr hoher lateraler Auflösung. Max Knoll und Ernst Ruska nutzten in den 1930er Jahren erstmals Elektronenstrahlen um Objekte höher aufgelöst darzustellen^[305]. Für seine Grundlagenarbeit in der Elektronenoptik und dem Design des ersten Elektronenmikroskops wurde Ernst Ruska im Jahr 1986 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet^[306].

Mikroskope unterliegen Grenzen in ihrem Auflösungsvermögen. Dies wird durch die Gleichung von Ernst Abbe deutlich:

$$(Gleichung 9) \quad d = \frac{\lambda}{2n \cdot \sin \alpha}$$

Die Wellenlänge ergibt sich nach de Broglie:

$$(Gleichung 10) \quad \lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

d	-	Auflösungsvermögen
h	-	Plancksches Wirkungsquantum
α	-	der maximale halbe Öffnungswinkel zwischen einem Objektpunkt und dem Objektiv
λ	-	Wellenlänge
m	-	Masse des Teilchens
v	-	Geschwindigkeit
n	-	Brechungsindex

Die maximale erreichbare Auflösung bei Nutzung von sichtbarem Licht liegt nach diesen Gleichungen bei rund 0,2 μm . Wobei neuere Entwicklungen dieses Limit durch sogenannte Lokalisationsmikroskopie unterschreiten können^[307].

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die Objektoberfläche mittels eines feingebündelten Elektronenstrahls abgerastert. Derzeit liegt die minimale Auflösungsgrenze von Elektronenmikroskopen im sub-Ångström-Bereich^[308]. Die für die Elektronenmikroskopie erforderlichen Elektronen werden über Glühemission aus einer Wolframhaarnadelkathode erzeugt und durch eine angelegte Spannung von typischerweise 8-30 kV beschleunigt. Die Fokussierung des erzeugten Elektronenstrahles erfolgt durch magnetische Linsen. Das ganze System befindet sich im Vakuum um die mittlere freie Weglänge der Elektronen zu erhöhen. Der Elektronenstrahl wird Punkt für Punkt über die Probe gefahren und die emittierten Sekundärelektronen, Röntgenstrahlen und rückgestreuten Elektronen von Detektoren aufgefangen.^[309] Die Detektion der Sekundärelektronen (SE-Detektor) ermöglicht eine Abbildung der Topographie des betrachteten Objektes. Das Herausschlagen von kernnahen Elektronen aus der Probe und das Auffüllen der entstandenen Elektronenlücken mit Elektronen führt zur Aussendung charakteristischer Röntgenstrahlung (s. II - Kapitel 5.2 Analysen mittels Röntgenstrahlung), die

II - Grundlagen

Kapitel 7: Optische Verfahren zur Charakterisierung von Oberflächen

Aufschluss über die Probenzusammensetzung gibt (EDX-Detektor). Die Analyse von rückgestreuten Elektronen (engl. backscattered electrons, BSE) ermöglicht die Aufnahme von Materialkontrastbildern, da schwere Elemente deutlich mehr Elektronen zurückstreuen als leichtere und somit auf den Kontrastbildern heller erscheinen.^[309]

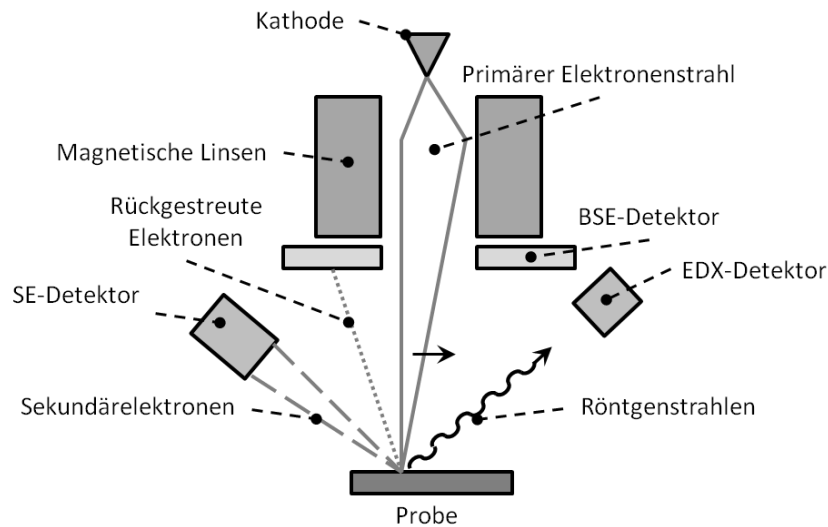


Abbildung 20 Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskopes

Für die Elektronenmikroskopie sollten die Proben elektrisch leitfähig sein, da es sonst zu einer lokalen Aufladung der Oberfläche kommt. Bei isolierenden Materialien ist die Bedampfung mit einer Edelmetall- oder Graphitschicht üblich. Außerdem können niedrigere Beschleunigungsspannungen verwendet werden, um ein Stromgleichgewicht zwischen eingestrahlt und abgestrahltem Elektronenstrom herzustellen.

Anwendungen der Elektronenmikroskopie finden sich zusammengefasst in Werken von Gordon^[310], Johansson, Moverare und Peng^[311] und Nagayama^[312].

III - Experimenteller Teil

Kapitel 1: Produktion der Kunststoffkalibrierstandards

III - Experimenteller Teil

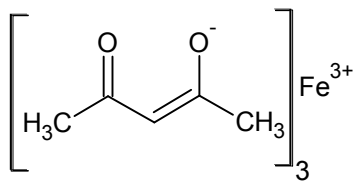
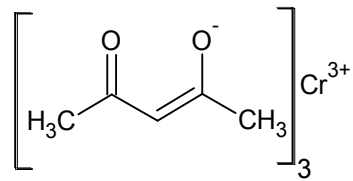
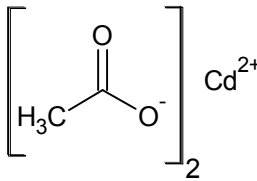
Kapitel 1: Produktion der Kunststoffkalibrierstandards

1.1 Produktion von dotiertem Standardmaterialien

Die Produktion der Kalibrierstandardmaterialien für die LA-ICP-MS erfolgte an der Fachhochschule Münster im Fachbereich Chemieingenieurwesen. Es wurden Standards auf LDPE- und ABS-Basis produziert. In die Standardmaterialien wurde Brom, Cadmium, Chrom, Eisen, Kupfer und Antimon eingearbeitet. Die Elemente wurden in Form von anorganischen und metallorganischen Verbindungen zugesetzt.

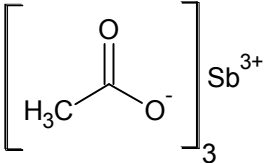
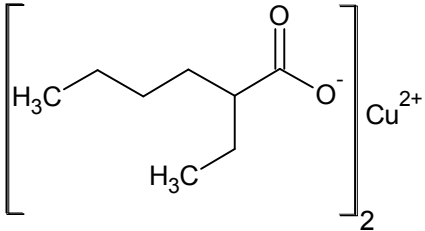
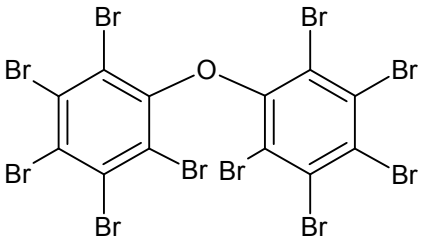
Dazu wurden zuerst Masterbatche mit hohen Gehalten mittels Extrusion in einem Doppelschneckenextruder (Teach-Line ZK 25T, Dr. Collin GmbH, Ebersberg, Deutschland) hergestellt. Der genutzte Extruder verfügt über fünf Temperierzonen und überwacht den Massedruck, die Massetemperatur und das Drehmoment während der Extrusion. Eine Übersicht über diese Einelementmasterbatche findet sich in Tabelle 3. Die Details zur Zusammensetzung des Rohpolymermaterials zeigt die Tabelle 6.

Tabelle 3 Übersicht der produzierten Einelementmasterbatche, Hersteller der zugesetzten Additive: (A) Merck, Darmstadt, Deutschland, (B) Sigma Aldrich, St. Louis, USA

Elementverbindung	Bezeichnung	Gehalt (Element) mg kg ⁻¹	Bezeichnung	Gehalt (Element) mg kg ⁻¹
Fe ₂ O ₃ (A)	LDPE-1	497	ABS-1	1246
Fe(III)-Acetylacetonat (A)				
	LDPE-2	524	ABS-2	498
Cr ₂ O ₃ (A)	LDPE-3	8900	ABS-3	781
Cr(III)-Acetylacetonat (B)				
	LDPE-4	513	ABS-4	448
CdO (A)	LDPE-5	305	ABS-5	361
Cd(II)-Acetat (A)				
	LDPE-6	452	ABS-6	570

III - Experimenteller Teil

Kapitel 1: Produktion der Kunststoffkalibrierstandards

Elementverbindung	Bezeichnung	Gehalt (Element) mg kg ⁻¹	Bezeichnung	Gehalt (Element) mg kg ⁻¹
Sb ₂ O ₃ (A)	LDPE-7	9600	ABS-7	1073
Sb(III)-Acetat (B) 	LDPE-8	558	ABS-8	580
CuO (A)	LDPE-9	10340	ABS-9	850
Cu(II)-2-Ethylhexanonat (B) 	LDPE-10	395	ABS-10	409
Decabromdiphenylether (A) 	LDPE-11	705	ABS-11	981

Das erhaltene Masterbatchgranulat wurde einerseits zu Scheiben (siehe unten) gepresst und andererseits wurden durch Mischen in einer Knetkammer mit anderen Eielementmasterbatchen und Verdünnen mit Rohpolymergranulat die Kalibrierstandardmaterialien für die Laserablation hergestellt. Das vermischte Material wurde anschließend mit Hilfe einer Heizpresse zu runden Scheiben mit einem Durchmesser von 4 cm und einer Dicke zwischen 2-3 mm gepresst (SimpliMed 3000, Buehler, Düsseldorf, Deutschland).

Die Materialien haben Elementgehalte von bis zu 70 mg kg⁻¹. Antimon bildet eine Ausnahme und wurde mit bis zu 220 mg kg⁻¹ im anorganischen ABS-Standard eingearbeitet. Es wurden für die Matrices LDPE und ABS je 3 Kalibrierstandardsätze produziert. Dabei wurde je ein Satz mit Elementen in ihren anorganischen Verbindungen versetzt, ein Satz mit nur organischen Vertretern und einer mit einer Mischung aus organischen und anorganischen Vertretern. Brom wurde in allen Standardsätzen als Decabromdiphenylether eingearbeitet. Die Tabelle 4 gibt einen Überblick über die in die verschiedenen Standardsätze eingearbeiteten Additive.

III - Experimenteller Teil

Kapitel 1: Produktion der Kunststoffkalibrierstandards

Tabelle 4 Übersicht der in die Kunststoffe eingearbeiteten Additive

Element	Verbindung		
	anorganisch - AS	gemischt - GS	organisch - OS
Eisen	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe(III)-Acetylacetonat
Cadmium	CdO	CdO	Cd(II)-Acetat
Chrom	Cr ₂ O ₃	Cr(III)-Acetylacetonat	Cr(III)-Acetylacetonat
Antimon	Sb ₂ O ₃	Sb(III)-Acetat	Sb(III)-Acetat
Kupfer	CuO	CuO	Cu(II)-2-Ethylhexanoat
Brom	Decabromdiphenylether		

Je Standardsatz (anorganisch AS, gemischt GS, organisch OS) wurden 6 Kalibrierstandards nach dem in Tabelle 5 dargestellten Schema produziert.

Tabelle 5 Übersicht der Additivgehalte der Kalibrierstandardmaterialien für die LA-ICP-MS berechnet aus der Einwaage der Masterbatche und Verdünnung mit Rohpolymergranulat

Standardnummer	Gehalte in den Standards (mg kg ⁻¹)					
	1	2	3	4	5	6
Fe	10	40	30	20	50	5
Cd	20	50	10	5	30	40
Cr	30	5	50	40	20	10
Sb	50	10	5	30	20	40
Cu	5	30	15	50	35	10
Br	40	20	50	30	5	10

Die Bezeichnung der Kalibrierstandardmaterialien setzt sich wie folgt zusammen:

	Matrix	-	Standardsatz	-	Standardnummer
bspw.	LDPE	-	AS	-	I

Es wurden Blindwerte ohne Additivzusatz auf LDPE und ABS-Basis hergestellt. Diese werden als LDPE-0 und ABS-0 bezeichnet.

Weiterhin wurden Standardmaterialien mit ähnlichen Gehalten der einzelnen Elemente produziert. Diese enthalten sowohl niedrige Gehalte (~ 5 mg kg⁻¹, LDPE-AS-low, LDPE-OS-low, ABS-AS-low, ABS-OS-low) als auch höhere Gehalte (~ 50 mg kg⁻¹, LDPE-AS-high, LDPE-OS-high, ABS-AS-high, ABS-OS-high).

Zudem wurden Standards mit Gehalten von ~ 83 mg kg⁻¹ hergestellt (LDPE-AS-83, LDPE-GS-83, LDPE-OS-83, ABS-AS-83, ABS-GS-83, ABS-OS-83). Insgesamt wurden 52 Kalibrierstandards produziert.

III - Experimenteller Teil

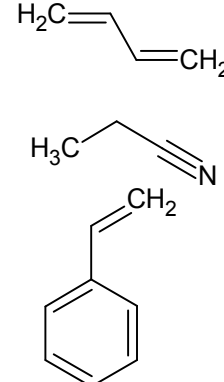
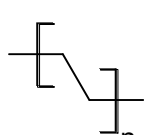
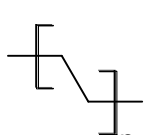
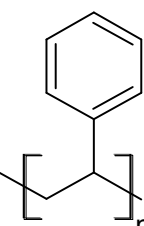
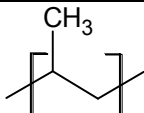
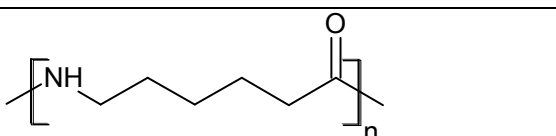
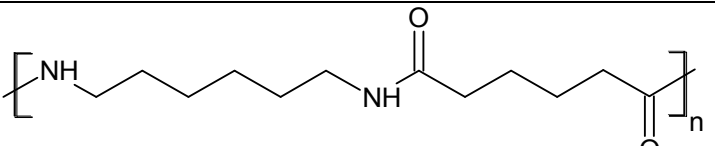
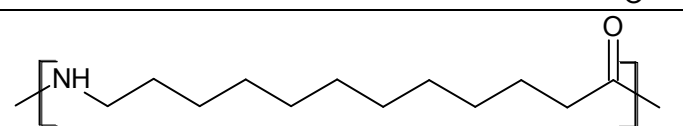
Kapitel 1: Produktion der Kunststoffkalibrierstandards

1.2 Produktion von undotierten Materialien

Zusätzlich zu den dotierten Materialien wurden aus Rohpolymergranulat runde Untersuchungskörper gepresst. Diese wurden mittels einer Bogensäge rechteckig zurechtgeschnitten, um eine bessere Positionierung in der Ablationszelle zu gewährleisten.

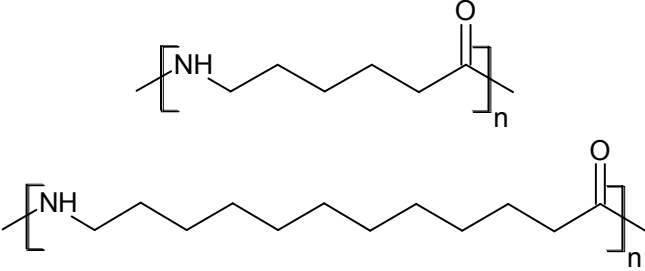
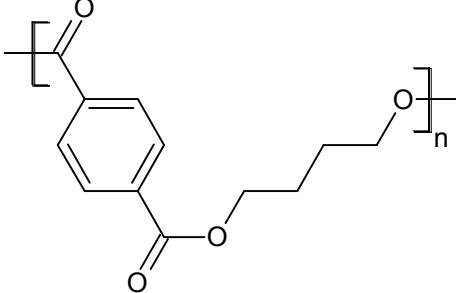
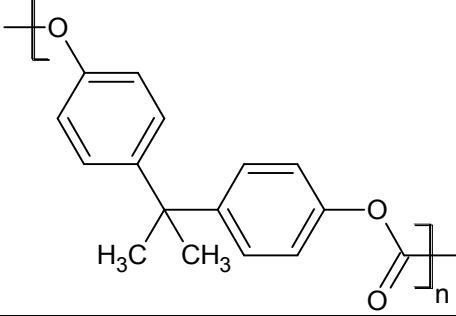
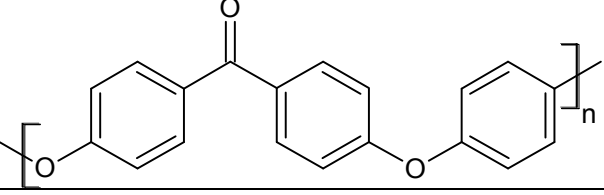
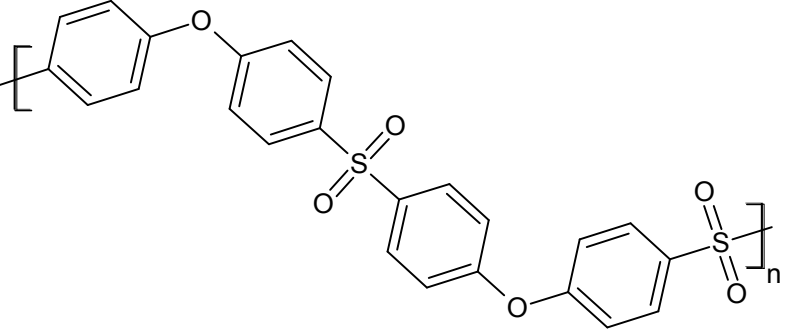
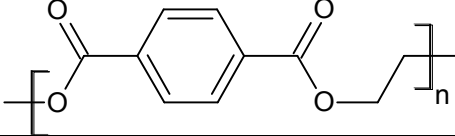
Einige Polymere konnten aufgrund ihrer Eigenschaften nicht zu polymeren Untersuchungskörpern gepresst werden und lagen für die Versuche nur als Rohgranulat (PA 6, PA 66, PPA, PVC, PES) vor. Diese Polymere sind im Folgenden mit einem Stern gekennzeichnet.

Tabelle 6 Akronyme, Strukturformeln und Produzenten des Rohgranulates für die Produktion der Kunststoffproben; *Polymere nur als Granulat verfügbar

<p>ABS Acrylnitril- Butadien- Styrol</p>	<p>A. Schulman GmbH, Kerpen Deutschland</p>		<p>HDPE High Density Polyethylen</p>	<p>A. Schulman GmbH, Kerpen Deutschland</p>	
<p>LDPE Low Density Polyethylen</p>	<p>A. Schulman GmbH, Kerpen Deutschland</p>		<p>HIPS High Impact polystyrol (Polystyrol mit 4-12% Polybutadien)</p>	<p>A. Schulman GmbH, Kerpen Deutschland</p>	
<p>PP Polypropylen</p>	<p>A. Schulman GmbH, Kerpen Deutschland</p>				
<p>PA 6* Polyamid 6 <i>Caprolactam</i></p>	<p>EMS-CHEMIE AG, Do- mat/Ems Schweiz</p>				
<p>PA 66* Polyamid 6</p>	<p>A. Schulman GmbH, Kerpen Deutschland</p>				
<p>PA 12 Polyamid 12 <i>Laurinlactam</i></p>	<p>EMS-CHEMIE AG, Do- mat/Ems Schweiz</p>				

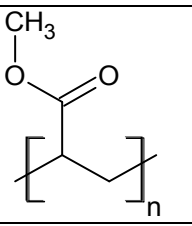
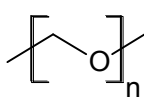
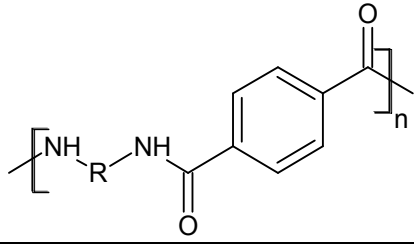
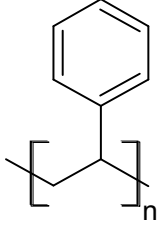
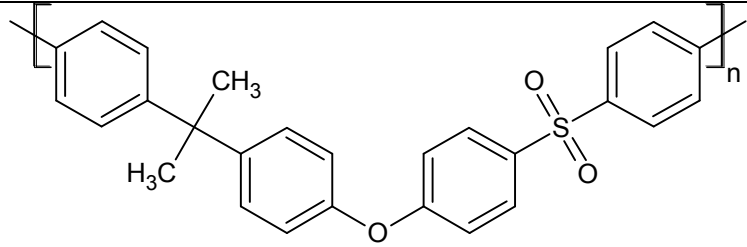
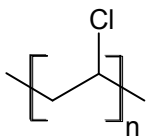
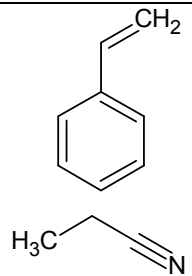
III - Experimenteller Teil

Kapitel 1: Produktion der Kunststoffkalibrierstandards

<p>PA 6/12 Polyamid 6/ 12 <i>Caprolactam- Laurinlactam</i></p>	<p>EMS-CHEMIE AG, Do- mat/Ems Schweiz</p>	 <p>The structure shows two repeating units of polyamide 6/12. The first unit has a six-carbon aliphatic chain between the amide groups, and the second unit has a twelve-carbon aliphatic chain. Both units are enclosed in brackets with a subscript 'n'.</p>
<p>PBT Polybutylen- terephthalat</p>	<p>BASF, Lud- wigshafen, Deutschland</p>	 <p>The structure shows the repeating unit of polybutylene terephthalate. It consists of a terephthalate ring (1,4-phenylene) linked to a butylene chain (four carbons) via an ester group. The unit is enclosed in brackets with a subscript 'n'.</p>
<p>PC Polycarbonat</p>	<p>A. Schulman GmbH, Kerpen Deutschland</p>	 <p>The structure shows the repeating unit of polycarbonate. It features a central carbon atom bonded to two methyl groups (H3C and CH3) and two phenoxy groups. One phenoxy group is part of the polymer backbone, and the other is linked to a carbonate group. The unit is enclosed in brackets with a subscript 'n'.</p>
<p>PEEK Polyether- etherketon</p>	<p>Victrex Poly- mer Solutions, Hofheim, Deutschland</p>	 <p>The structure shows the repeating unit of polyether ether ketone (PEEK). It consists of two phenoxy groups linked by an ether oxygen, and two benzophenone groups linked by a carbonyl group. The unit is enclosed in brackets with a subscript 'n'.</p>
<p>PES* Polyether- sulfon</p>	<p>BASF, Lud- wigshafen, Deutschland</p>	 <p>The structure shows the repeating unit of polyether sulfone (PES). It consists of two phenoxy groups linked by an ether oxygen, and two sulfone groups linked by a sulfur atom. The unit is enclosed in brackets with a subscript 'n'.</p>
<p>PET Polyethylen- terephthalat</p>	<p>Skypet Poly- mers, Coimbatore, Indien</p>	 <p>The structure shows the repeating unit of polyethylene terephthalate (PET). It consists of a terephthalate ring (1,4-phenylene) linked to an ethylene chain (two carbons) via an ester group. The unit is enclosed in brackets with a subscript 'n'.</p>

III - Experimenteller Teil

Kapitel 1: Produktion der Kunststoffkalibrierstandards

<p>PMMA Polymethyl- methacrylat</p>	<p>A. Schulman GmbH, Kerpen Deutschland</p>		<p>POM Polyoxy- methylen</p> 
<p>PPA* Poly- phthalamid</p>	<p>EMS-CHEMIE AG, Do- mat/Ems Schweiz</p>		
<p>PS Polystyrol</p>	<p>A. Schulman GmbH, Kerpen Deutschland</p>		
<p>PSU Polysulfon</p>	<p>BASF, Lud- wigshafen, Deutschland</p>		
<p>PVC* Poly- vinylchlorid</p>	<p>Granulat GmbH, Troisdorf, Deutschland</p>		<p>SAN Styrol- acrylnitril</p> <p>A. Schulman GmbH, Ker- pen Deutschland</p> 

Kapitel 2: Charakterisierung der Kunststoffstandardmaterialien

2.1 Spurenanalyse der Additive in den Kunststoffkalibrierstandards

Für die Bestimmung der Additivgehalte in den Kunststoffkalibrierstandards wurden verschiedene analytische Verfahren genutzt. Diese ergänzen sich und ermöglichen zudem eine Verifizierung der Gehalte aller Additive in den Proben.

Alle verwendeten Mono- und Multielementstandardlösungen waren für die Ultraspurenanalytik bestimmt und sind im Anhang dieser Arbeit aufgeführt. Die genutzten Säuren HNO_3 p.a. und HCl p.a. stammen von Merck (Darmstadt, Deutschland) und wurden im Haus durch Subboiling weiter aufgereinigt, um den Anforderungen der Spurenanalyse zu genügen. Diese Säuren werden in dieser Arbeit mit s.b. gekennzeichnet. Es wurde hochreines Wasser verwendet, welches mit einer Milli-Q-Anlage (Millipore, Bedford, MA, USA; spezifischer Widerstand $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), hergestellt wurde. Dieses Wasser wird im Folgenden Milli-Q-Wasser genannt.

Für die Analyse wurden mit einem Keramikmessers (Böker Ceramic, Solingen, Deutschland) auf einer metallfreien gereinigten Oberfläche Stücke von den Kunststoffstandards abgetrennt, in 1 % HNO_3 von Oberflächenkontaminationen befreit und mit Milli-Q-Wasser abgespült. Die Einwaage der Proben wurde an einer Mikrowaage (Sartorius RC210D, Göttingen, Deutschland) mit einer Ablesegenauigkeit von $10 \mu\text{g}$ durchgeführt.

2.1.1 Quantitative Analyse mittels ICP-Massenspektrometrie nach Mikrowellenaufschluss

2.1.1.1 Chemikalien und Geräte

Der Aufschluss der Kunststoffproben erfolgte am Hochdruck-Mikrowellenaufschlusssystem Ultraclave III (MLS GmbH, Leutkirch, Deutschland): Methode A (s. Tabelle 7). Die Analyse der Eisengehalte in den anorganischen Standardproben der ABS-Standardsätze wurde aufgrund der erhöhten Gasentwicklung an der Multiwave 3000 (Anton Paar, Ostfildern-Scharnhausen, Deutschland), einem Aufschlusssystem mit Druckausgleich, durchgeführt: Methode B. Als Aufschlussgefäße dienten Quarzgefäße.

Die Aufschlusslösungen wurden in vorher gereinigten sterilen Messröhrchen aus Polypropylen (PP) mit 15 mL Fassungsvermögen (Greiner Bio One, Kremsmünster, Österreich) verdünnt und gemessen. Die Analysen der Aufschlusslösungen erfolgten an den ICP-Sektorfeldmassenspektrometern Element XR und Element 2 (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Deutschland).

III - Experimenteller Teil

Kapitel 2: Charakterisierung der Kunststoffstandardmaterialien

Tabelle 7 Aufschlussmethoden für Kunststoffe und Messparameter für die quantitative Bestimmung der Additivgehalte in Kunststoffproben

	Methode A				Methode B ^a			
	ElementXR				Element2			
ICP-MS	Micro Mist Zerstäuber 200 µL min ⁻¹ selbstansaugend Zyklonsprühkammer Quartzinjektor Ø 1 mm				PFA Micro Zerstäuber 100 µL min ⁻¹ selbstansaugend Zylindrische PFA Sprühkammer Saphirinjektor Ø 1,5 mm			
Auflösung	low ($R = 300$), medium ($R = 4000$)				medium ($R = 4500$)			
RF Power	1300 W				1250 W			
Hilfsgas	1 L min ⁻¹				0,75 L min ⁻¹			
Kühlgas	15 L min ⁻¹				16 L min ⁻¹			
Trägergas	0,8 L min ⁻¹				1 L min ⁻¹			
Additionalgas	-				0,075 L min ⁻¹			
Probeneinwaage	60 mg				40 mg			
Mikrowellen-system	UltraClave III				Microwave 3000			
	Zeit	Energie	T	P	Zeit	Energie	T	P
Programm	[min]	[W]	[°C]	[bar]	[min]	[W]	[°C]	[bar]
	10	1000	20 → 110	150	10	0 → 1400	20 → 120	0 → 40
	10	1000	110	150	40	1400	120 → 220	40 → 80
	10	1000	110 → 160	150				
	10	1000	160	150				
	20	1000	160 → 250	160				
	45	1000	250	160				
Isotope	¹¹¹ Cd(LR), ¹¹² Cd (LR, MR), ¹¹³ Cd (LR), ¹¹⁴ Cd (LR, MR), ⁶³ Cu (LR, MR), ⁶⁵ Cu (LR, MR), ⁵² Cr (MR), ⁵³ Cr (MR), ⁵⁶ Fe (MR), ¹²¹ Sb (LR, MR), ¹²³ Sb (LR, MR), ⁴⁵ Sc(MR), ⁸⁹ Y(LR,MR)				⁴⁵ Sc (MR), ⁵⁶ Fe (MR)			

^a für die Fe₂O₃-Bestimmung in ABS-Matrices

2.1.1.2 Probenvorbereitung

Methode A – Salpetersäureaufschluss

Es wurden rund 60 mg jeder Standardprobe abgewogen und in Quarzaufschlussgefäße überführt. Dazu wurden 4 mL konz. HNO₃ s.b. und der interne Standard gegeben und der mikrowellenunterstützte Hochdruckaufschluss durchgeführt. Die Aufschlusslösung wurde mit 4 mL Milli-Q-Wasser verdünnt. Die Kalibrierung wurde durch Standardaddition auf die Aufschlüsse der Rohgranulate matrixangepasst durchgeführt: Nach der Überführung der Aufschlusslösung wurden je 1 mL abgenommen, mit je 0,1; 0,2; 0,4 und 1 mL Cd, Fe, Cu, Sb, Cr, Zn 400 µg kg⁻¹ Standard versetzt und mit Milli-Q-Wasser auf 10 mL aufgefüllt. Die weiteren Proben wurden ohne Zusatz auf 10 mL aufgefüllt und gemessen.

III - Experimenteller Teil

Kapitel 2: Charakterisierung der Kunststoffstandardmaterialien

Der Multielementstandard wurde in einem 25 mL PFA-Messkolben präpariert. Dazu wurden 10 mL Milli-Q-Wasser und 250 μl HNO_3 s.b. vorgelegt und mit je 500 μL Cu, Fe, Sb, Cd, Cr, Zn 1000 mg kg^{-1} in 2-3 % HNO_3 Standardlösung versetzt. Anschließend wurde bis zur Markierung mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 500 μl in einen weiteren 25 mL PFA-Messkolben überführt, mit 250 μl HNO_3 s.b. versetzt und mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt. Der erhaltene 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ Standard wurde für die Standardaddition genutzt.

In einen 25 mL PFA-Messkolben wurden 10 mL Milli-Q-Wasser und 250 μl HNO_3 s.b. vorgelegt. Dazu wurden je 200 μl 1000 mg kg^{-1} Y und Sc in 2-3 % HNO_3 Standardlösung pipettiert und anschließend mit Milli-Q-Wasser bis zur Markierung aufgefüllt. Der erhaltene 8 mg L^{-1} Y; Sc-Standard wurde als interner Standard genutzt. Als Säureblindwerte wurden 4 mL HNO_3 s.b. mit 4 mL Milli-Q-Wasser und 250 μl internen Standards versetzt und davon 5 mL in ein 50 mL Messröhrchen überführt und mit 45 mL Milli-Q-Wasser aufgefüllt. Das Schema der Probenvorbereitung ist in Abbildung 21 dargestellt.

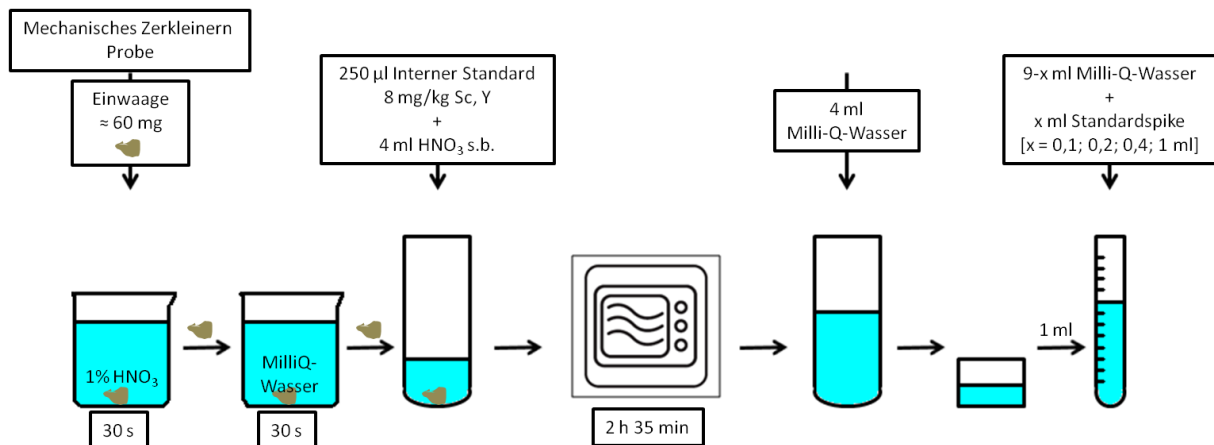


Abbildung 21 Schema der Probenpräparation der Kunststoffproben für die Analyse mittels ICP-MS

Je eine aufgeschlossene Probe jedes Standardsatzes und der Blindwertstandards sowie der Rohgranulatproben (LDPE, ABS), wurden semiquantitativ auf eine Vielzahl möglicher Elementverunreinigungen untersucht (Übersichtsanalyse). Dazu wurden die Proben gegen externe Multielementstandards gemessen und über ihre Signalintensitäten quantitativ analysiert. Als externe Multielementstandards dienen ein namix-(Nitric acid), ein BPS-, sowie ein hamix-(Hydrochloric acid) Standard.

Diese Standards sind hausinterne Standards, die regelmäßig auf ihre Elementgehalte im Rahmen des Qualitätsmanagements gegen weitere Standards geprüft werden.

Die Zusammensetzung der genutzten Standards ist im Anhang aufgelistet. Der namix-Standard wurde aus kommerziellen Standardlösungen hergestellt und enthält 1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ der Analyten in 1 % HNO_3 gelöst. Als interner Standard konnten für die Quantifizierung gegen den namix-Standard Scandium und Yttrium genutzt werden. Der hamix-Standard enthält 1 $\mu\text{g kg}^{-1}$

der Analyten in 2% HCl. Der BPS-Standard enthält die Elemente B, P, S in 2 % HNO₃. Die makroskopische Homogenität für jeden Standardsatz wurde durch den Aufschluss und die Analyse von 3 Proben aus jeweils einer Standardprobe aus den 6 Standardsätzen untersucht.

Methode B – Salpeter-/Salzsäureaufschluss

Für die Analyse der Eisengehalte in den anorganischen ABS-Standards musste der Aufschluss mit einer Mischung aus 5 mL konz. HNO₃ s.b. und 1 mL konz. HCl s.b. durchgeführt werden. Da es zu einer erhöhten Gasentwicklung dieser Säuremischung kommt, wurde ein anderes Mikrowellensystem mit Druckausgleich genutzt.

Der Aufschluss wurde ohne Verwendung eines internen Standards durchgeführt, da so die Verwässerung der Aufschlusssäuren umgangen werden konnte. Nach dem Aufschluss wurden 250 µl interner Standard und 42,5 mL Milli-Q-Wasser hinzugegeben. Von dieser Lösung wurden 10 mL abgenommen und für die Quantifizierung genutzt. Die Kalibrierung erfolgte mittels Standardaddition.

2.1.2 Analyse mittels ICP-OES nach Schmelzaufschluss

Die Analyse der Chromgehalte in den anorganischen MaxLaP-Standards konnte nicht über einen Mikrowellenaufschluss realisiert werden. Für den Aufschluss des refraktären Chrom(III)-oxids wurde ein Schmelzaufschluss benötigt. Die hohe Konzentration an Aufschlussmitteln in der Aufschlusslösung macht eine Untersuchung mit der ICP-MS ohne starke Belastung dieser unmöglich. Deswegen musste mit der ICP-OES gemessen werden, die eine erhöhte Matrixlast toleriert. Die Nachweisstärke der OES ist jedoch deutlich geringer, so dass nur eine Quantifizierung des ABS Chromoxidmasterbatches möglich war und aus dem erhaltenen Analyseergebnis die Gehalte der Standards berechnet werden konnten. Zur Überprüfung des Verfahrens wurde der zertifizierte Standard BAM-H010 genutzt.

Es wurden 100 mg des Probenmaterials in 1 % HNO₃ von Oberflächenkontaminationen befreit, anschließend mit Milli-Q-Wasser abgespült und in einem Porzellantiegel bei 700°C im Muffelofen verascht. Nach Abkühlung wurden 300 mg einer 1:1 Mischung NaNO₃ und Na₂CO₃ hinzugegeben und der Schmelzaufschluss unter leichtem Schwenken des Tiegels über einem Bunsenbrenner durchgeführt.

Nach Aufschluss wurde die erkaltete Schmelze mit warmem Milli-Q-Wasser aufgenommen, bis auf 14 mL mit Milli-Q-aufgefüllt und anschließend an einem ICP-OES (Spectro Arcos, SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Kleeve, Deutschland) gemessen. Die Quantifizierung erfolgte über eine matrixangepasste externe Kalibrierung. Dazu wurde ein zehnfacher Blindwertansatz ohne Kunststoffzugabe präpariert. Nach dem Aufschluss wurde der Blindwertansatz aufgenommen und aliquote Teile mit Chromstandardlösung (5 mg kg⁻¹, 100 mg kg⁻¹) versetzt.

2.1.3 Direkte Feststoffanalyse mittels Röntgenfluoreszenzanalyse

2.1.3.1 RFA zur Analyse der Bulkzusammensetzung der Kunststoffkalibrierstandards

Die Kunststoffkalibrierstandards (organisch, gemischt, anorganisch), die Masterbatche sowie die Materialien BAM-H001 bis BAM-H010 wurden mit dem Thermo-Niton-XL3t-900 (Analyticon Instruments GmbH, Rosbach, Deutschland) auf ihre Elementgehalte hin untersucht. Das Thermo-Niton-XL3t-900 ist ein mobiler Röntgenfluoreszenz-Analysator für die Elementanalyse vor Ort ohne aufwendige Probenvorbereitung. Er ermöglicht qualitative und semiquantitative Messungen im mg kg^{-1} bis hin in den Prozentbereich. Das Gerät wurde messtäglich durch die Analyse eines mitgelieferten LDPE-Standards, der mit Cadmium, Chrom, Blei, Brom und Quecksilber versetzt war, überprüft und kalibriert.

Die Messung erfolgte an einem mit Blei abgeschirmten Messplatz. In diesen wird das Analysegerät von unten eingespannt und die Probe von oben auf dem Messfenster positioniert. Die Messung erfolgt bei geschlossenem Deckel. Die Auswertung erfolgte unmittelbar mit der Software des Gerätes. Es wurde mit einem Programm des Gerätes für Kunststoffmatrices (LDPE) gearbeitet. Dabei wurde in zwei Modi gemessen. Zum einem im Low Range Modus mit $5 \mu\text{A}$, einem Cu-Filter und einer Energie von 20 keV, zum anderen im Main Range Modus mit $5 \mu\text{A}$, einem Mo-Filter und einer Anregungsenergie von 50 keV.

Vor der Analyse wurden die Proben mit fusselfreien Laborwischtüchern KIMWIPES Lite 100 (Kimberly-Clark, Dallas, USA) von oberflächlichen Kontaminationen befreit. Jede Probe wurde 6-mal 50 s lang in jedem Modus untersucht. Der zertifizierte Kunststoff BAM-H010 und die in der Zertifizierung befindlichen Kunststoffe BAM-H001-BAM-H009 (alle auf ABS-Basis) wurden gemessen und anhand dieser eine Matrixkorrektur der Ergebnisse für die ABS-Standardproben vorgenommen.

2.1.3.2 RFA mit Synchrotronstrahlung

Die Arbeiten mit Synchrotronstrahlung wurden an der Synchrotronquelle BESSY II an der BAM-Line am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB) in Berlin durchgeführt.

2.1.3.2.1 μ -SYRFA zur Bestimmung der Homogenität der Standardmaterialien

Aufgrund der begrenzten Messzeit an der Synchrotronquelle konnte je nur ein anorganischer und ein organischer Standard der beiden Matrices LDPE und ABS gemessen werden. Dafür wurde Standard 5 ausgewählt. Die Analysen der Proben wurden mit einer Strahlgröße von $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ und einer Anregungsenergie von 45 keV in einer 45° -Anordnung durchgeführt.

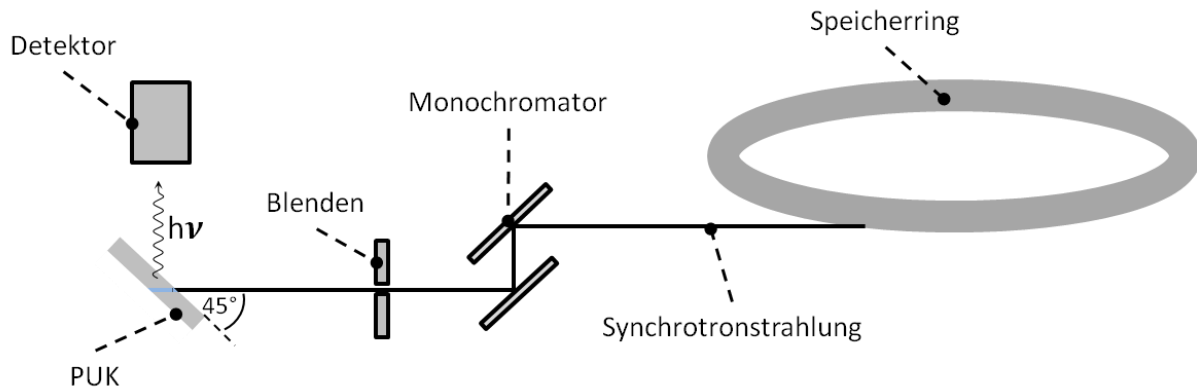


Abbildung 22 Versuchsanordnung zur Bestimmung der Homogenität von ABS-AS-5, ABS-OS-5, LDPE-AS-5 und LDPE-OS-5 mittels μ -SYRFA; **blau** – beprobtes Volumen

Eine Anregung mit 30 keV zeigte eine starke Bande über dem Sb-Peak. Durch eine Erhöhung der Energie auf 45 keV konnte Sb gemessen werden. Allerdings verschiebt sich dadurch die Bremsstrahlung zu höheren Energien, so dass Chrom nicht mehr bestimmbar ist. Die Bestimmung der Güte der Einarbeitung von Chrom wurde mittels LA-ICP-MS geklärt.

Mit der μ -SYRFA wurden 140 Messpunkte für jeweils 2 min bestrahlt und das Fluoreszenzspektrum aufgenommen. Die Detektion der Fluoreszenzstrahlung erfolgte mit einem Siliciumdrittdetektor (XFlash®, Bruker, Rheinstetten, Deutschland) mit einer Linienbreite von Mn $K\alpha$ 130 eV. Um die Standardabweichung der Methode zu bestimmen, wurde zerstörungsfrei an einer Stelle für 18 Sekunden 100-mal gemessen. Die Auswertung der Röntgenfluoreszenzspektren wurde mit der QXAS Software (Quantitative X-Ray System, International Atomic Energy Agency, IAEA, Wien, Österreich) durchgeführt. Die erhaltenen Peaks wurden auf die Streustrahlung normiert.

2.1.3.2.2 XANES zur Bestimmung der Eisen-Spezies

Als Vergleichsproben für die XANES-Messung wurden Cellulose-Presslinge mit verschiedenen Eisenspezies als Additive präpariert. Dazu wurde Cellulose (Aldrich Chemistry, St. Louis, Vereinigte Staaten) mit einer Korngröße von 20 μm eingewogen und mit Pulver verschiedener Eisenspezies versetzt. Die Mischung wurde mittels Mörser homogenisiert und mit einer Presse (HTP 40, HERZOG, Maschinenfabrik GmbH + Co, Osnabrück, Deutschland) bei 200 bar 15 s lang gepresst. Die Tabelle 8 gibt einen Überblick über die hergestellten Pulverpresslinge.

III - Experimenteller Teil

Kapitel 2: Charakterisierung der Kunststoffstandardmaterialien

Tabelle 8 Pulverpresslinge als Vergleichsproben für XANES-Messungen

Name	Verbindung	Gehalt mg kg ⁻¹
Pressling 1	FeSO ₄ *7H ₂ O	696
Pressling 2	FeCl ₃ *6H ₂ O	343
Pressling 3	Fe ₂ O ₃	348
Pressling 4	Blindwert	-

Die eingestrahlte Energie wurde im Bereich um die Absorbtionskante von Eisen variiert. Die Fluoreszenzstrahlung der Probe wurde mit einem SiLi-Detektor (e2V, Scientific Instruments ltd., Buckinghamshire, England) mit einer Linienbreite von Mn K α 130 eV detektiert. An dem gemessenen XANES-Spektrum von reinem Eisen wurde mit Hilfe der ersten Ableitung die Lage der Absorbtionskante bestimmt und die Abweichung vom Literaturwert^[313] korrigiert. Die Kantenlage der anderen Proben wurde relativ zu dieser konstant gehalten.

2.1.4 Direkte Feststoffanalyse mittels DC-arc-OES

Der Gleichstrombogen wurde ausschließlich für die Charakterisierung des anorganischen LDPE Standardsatzes genutzt, da sich die Verwendung der ETV-ICP-OES für den Routineeinsatz zur Analyse größerer Probenmengen als geeigneteres Verfahren erwies.

2.1.4.1 Herstellung von Standards zur Kalibrierung der DC-arc-OES

Für die Kalibrierung der DC-arc-OES wurden Multielementstandards auf Graphitbasis mit unterschiedlicher Elementkonzentration dargestellt. Dazu wurden Verdünnungsreihen (1000, 500, 250, 100, 50, 25, 10, 5 mg L⁻¹) aus ICP-IV-Standardlösung (1000 mg L⁻¹) und aus einer Hg-, Sb-, Sn-Standardlösung (1000 mg L⁻¹) dargestellt. Die Hg-, Sb-, Sn- Standardlösung wurde aus flüssigen Monoelementstandards hergestellt (s. Anhang).

Es wurde Reinstgraphit (Spektralkohle Pulver, Qualität EKP-S, VEB Elektrokohle Lichtenberg, ehemalige DDR) mit je 0,4 mL der beiden Standardlösungen in Polypropylengefäßen dotiert und 4 Tage in einer geschlossenen Laminar-Flow-Box (Microflow, Biological Safety Cabinet, Nalge Nunc International, New York, USA) getrocknet. Anschließend wurden die Gefäße verschlossen und die Mischungen 5 x 2 Minuten in der Kugelmühle Mixermill 8000-D (SPEX SamplePrep, Stanmore, England) homogenisiert. Die erhaltene Kalibrierreihe (200, 100, 50, 20, 10, 5, 2, 1 mg kg⁻¹) wurde in Graphitelektroden überführt und mittels DC-arc-OES vermessen.

2.1.4.2 Probenvorbereitung und Messparameter

Die Standardpolymere (LDPE-AS-1-6) mussten zunächst im Muffelofen (Controller B170, Nabertherm, Lilienthal, Deutschland) verascht werden, da es sonst zu einem starken Verspritzen von Polymermaterial und einem ungleichmäßigen Abbrand der Elektrode während der Messung

III - Experimenteller Teil

Kapitel 2: Charakterisierung der Kunststoffstandardmaterialien

kommen kann. Von den Standardpolymeren wurden 5 - 10 mg Probenmaterial mit einem Keramikmesser abgetrennt, mit 1 % -iger HNO_3 von Oberflächenkontaminationen befreit, in Graphitelektroden eingewogen und für 30 min bei 500°C verascht.

Für die Messung wurde der Gleichstrombogen DCA-301 (Spectral Systems, Fürstfeldbruck, Deutschland) mit dem optischen Emissionspektrometer des ICP-OES (IRIS Advantage Duo HR, Thermo Fisher Scientific, Dreieich, Deutschland) über einen Lichtleiter gekoppelt und die Proben gemessen. Die Messung am Gleichstrombogen wurde mit einem Programm durchgeführt, das hinsichtlich des vollständigen Abbrandes der Elektrode optimiert wurde (s. Tabelle 9). Es wurde auf den Einsatz von Hilfsgasen verzichtet, da auch ohne diese ein vollständiger und gleichmäßiger Abbrand der Elektrode zu beobachten war.

Das Verfahren wurde durch Messung eines in der Zertifizierung befindlichen Referenzpolymers BAM-H002 verifiziert.

Tabelle 9 Stromstärkenprogramm sowie betrachtete Emissionslinien für Messungen von veraschten Kunststoffen mittels DC-arc-OES

Stromprogramm	Rampe [s]	Stromstärke [A]
	1.	6
	2.	10
	3.	25
	Cd 228,8 nm; 232,1 nm	
	Cr 267,7 nm; 283,5 nm; 284,3 nm	
Emissionslinien	Cu 324,7 nm; 327,3 nm	
	Fe 240,4 nm; 259,9 nm; 261,1 nm	
	Sb 231,1 nm; 259,8 nm	

2.1.5 Direkte Feststoffanalyse mittels ETV-ICP-OES

2.1.5.1 Probenvorbereitung

Für die Bestimmung der Additivgehalte musste die Kunststoffmatrix verascht werden. Hierfür wurde ein Muffelofen (Controller B170, Nabertherm, Lilienthal, Deutschland) genutzt. Die Einwaagen betragen 5-10 mg. Die Graphitschiffchen wurden vor Einwaage der Proben im ETV-Ofen bei 2400°C unter CCl_2F_2 -Zugabe ausgeheizt. Nach der Einwaage wurden die Graphitschiffchen auf dem Probenhalter der ETV-ICP-OES positioniert und dieser wurde dann für die Veraschung der Matrix im Muffelofen genutzt. Für die Veraschung wurde der Muffelofen von Raumtemperatur bis 500°C innerhalb von 30 min aufgeheizt und diese Temperatur 5 min gehalten.

Anschließend wurden die Proben entnommen. Um die Kontamination aus der Umgebungsluft während des Abkühlens außerhalb des Muffelofens zu reduzieren, wurde über dem Probenhalter eine Porzellanschale positioniert. Soweit wie möglich wurde die Probenvorbereitung in einer Laminar-Flow-Box (Mobilen W90, Variolab, Waldner-Laboreinrichtungen GmbH + Co, Wangen, Deutschland) durchgeführt.

2.1.5.2 Ansetzen der Multielementstandards für die Quantifizierung

Die Quantifizierung erfolgte über eingetrocknete flüssige Multielementstandards. Zur Herstellung des flüssigen Multielementstandards wurden in einem 250 mL Quarzmesskolben 100 mL Wasser und 2,5 mL HNO₃ s.b. vorgelegt und mit je 500 µl Cu, Fe, Sb, Cd, Cr 1000 mg L⁻¹ in 2-3 % HNO₃ versetzt. Anschließend wurde bis zur Markierung mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt. Von diesem 4 mg L⁻¹ - Standard wurden je 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 µl in Graphitschiffchen eingetrocknet.

Die matrixangepasste Kalibrierung für die Quantifizierung der ABS-Standardsätze wurde durch Zugabe der flüssigen Standards in die Graphitschiffchen zu 5 mg ABS-Rohgranulat hergestellt. Anschließend erfolgten die Veraschung im Muffelofen und die Messung.

2.1.5.3 Quantifizierung mittels ETV-ICP-OES

Die Messungen wurden an einer elektrothermischen Verdampfungseinheit (ETV 4000, Spectral Systems, Fürstenfeldbruck, Deutschland) mit einer automatischen Probenwechslereinheit (AWD-50, Ingenieurbüro Schuierer, Ismaning, Deutschland) durchgeführt.

Die Anregung des generierten Probenaerosols erfolgte in einem induktiv gekoppelten Plasma und die Detektion über optische Emissionsspektroskopie (IRIS Advantage Duo HR, Thermo Fisher Scientific, Dreieich, Deutschland). Die Messparameter und Temperaturprogramme sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Das verwendete Spektrometer hat eine Wellenlängenumschaltung bei 210 nm zwischen UV und VIS-Bereich. Da die ETV ein transients Vorgang ist, kann jeweils nur ein Bereich pro Probe gemessen werden. Deswegen wurden für alle Elemente Wellenlängen ausgewählt, die im VIS-Bereich des Spektrometers liegen. Für die Multielementbestimmung wurden folgende Linien axial betrachtet: Cd 226,502 nm; 228,802 nm; 326,106 nm; 361,051 nm; Cr 266,602 nm; 276,654 nm; 285,568 nm; 301,757 nm; 302,435 nm; Cu 222,778 nm; 224,261 nm; 249,215 nm; Fe 234,396 nm; 235,912 nm; 248,327 nm; 248,327 nm; 248,815 nm; 271,902 nm; 272,090 nm; 274,648 nm; Sb 217,581 nm; 231,147 nm; 252,852 nm; 287,792 nm. Vor der Analyse der MaxLaP-Standards wurde von 40 µl eingetrocknetem Multielementstandard und eines veraschten MaxLaP-Standards der zeitliche Signalverlauf über die Dauer des Messprogramms betrachtet und für jeden Analyt Integrationsfenster für die Analyse festgelegt. Jede Standardpolymerprobe wurde fünfmal gemessen und der Mittelwert der fünf Messungen als Ergebnis genutzt. Ein Grubbs-Test wurde durchgeführt, um den Einfluss von Ausreißern durch Kontaminationen zu reduzieren. Zur Überprüfung der Langzeitstabilität und der Geräteperformance wurden an jedem Messtag Kontrollproben gemessen. Anhand der Spektren dieser Messung wurde die Optik justiert.

III - Experimenteller Teil

Kapitel 2: Charakterisierung der Kunststoffstandardmaterialien

Tabelle 10 *Reinigungsprogramm, Messprogramm und -parameter für die quantitative Analyse von Additiven in Kunststoffproben mittels ETV-ICP-OES*

ICP-OES	IRIS Advantage Duo HR axial viewing	
RF-Power	1150 W	
Hilfsgas	1 L min ⁻¹	
Plasmagas	15 L min ⁻¹	
ETV Gasflüsse	150 mL min ⁻¹ Argon gemischt mit 2 ml min ⁻¹ CCl ₂ F ₂ (Transportgas)	
	400 mL/min Argon (Bypassgas)	
Probeneinwaage	5-10 mg	
Pyrolyse	Vor Analyse im separaten Muffelofen	
Ofen	ETV 4000	
	<i>T</i> [°C]	Rampe [s]
Messprogramm	400	15
	450	15
	2100	8
	2250	17
	<i>T</i> [°C]	Rampe [s]
Reinigungsprogramm	450	12
	480	15
	2250	5
	2350	20

2.2 Elementaranalyse

Die Ermittlung der Elementgehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff der Kunststoffrohgranulatproben erfolgte an einem Elementaranalysator (VARIO Macro CHN, Hanau, Deutschland). Die Einwaage von rund 50 – 60 mg Kunststoff wurde in eine Zinkfolie verpackt und unter Zugabe von reinem Sauerstoff verbrannt. Über die ermittelte Peakfläche und unter Kenntnis der Einwaage konnte der Anteil der jeweiligen Komponente berechnet werden. Jede Probe wurde zweimal analysiert.

Die Überprüfung des Verfahrens wurde messtäglich durch die mehrmalige Elementaranalyse von 90-100 mg Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) zwischen den Messungen der Proben durchgeführt.

2.3 Dichtebestimmung

Die Dichte der Kunststoffstandards wurde mittels Pyknometer (Blaubrand Duran 25 cm³ nach Gay-Lussac) bestimmt. Dazu wurde es mit Milli-Q-Wasser bei einer bestimmten Temperatur und somit bekannter Dichte gefüllt. Anschließend wurde das Pyknometer verschlossen. Überschüssiges Wasser konnte durch eine Kapillare im Deckel entweichen. Das so gefüllte Pyknometer wurde von Wassertropfen und Feuchtigkeit an der äußeren Gefäßwand befreit und gewogen. Es

III - Experimenteller Teil

Kapitel 2: Charakterisierung der Kunststoffstandardmaterialien

wurde darauf geachtet, dass die Dauer zwischen Verschließen des Gefäßes und Wägung immer gleich war.

Für die Dichtebestimmung der polymeren Untersuchungskörper wurden 0,2 - 0,5 g große Stücke abgetrennt, ausgewogen und im Pyknometer platziert. Die Kunststoffe die nur als Granulat zur Verfügung standen wurden in dieser Form vermessen. Das Pyknometer wurde erneut vollständig mit Wasser gefüllt, geschlossen und gewogen. Die Dichte der Kunststoffe wurde durch eine Doppelbestimmung ermittelt.

Kapitel 3: Laserablation

3.1 Messaufbau

Eine Ablationszelle der ETH-Zürich, ähnlich der zur Sedimentanalyse von der Arbeitsgruppe von Prof. Günther „Trace Element and Micro Analysis“ entwickelt wurde^[110], allerdings mit kleineren Dimension von $28 \times 7 \times 4,5$ cm (Länge \times Breite \times Höhe) wurde durch einen zweiten Gaseinlass modifiziert (s. Abbildung 23), um ein besseres Auswaschverhalten zu erreichen.

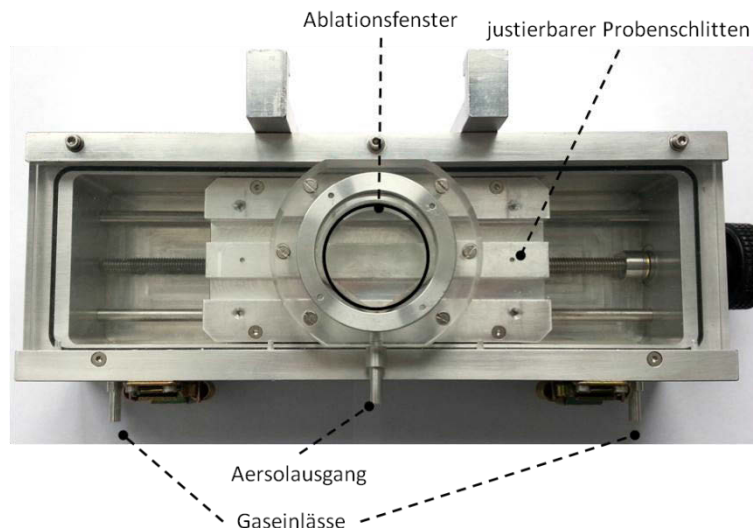


Abbildung 23 Verwendete Laserablationszelle „ETH-Zelle“ nach Umbau

Der innere Bereich der Zelle hat eine Größe von $25 \times 7 \times 3,4$ cm und das runde Ablationsfenster einen Durchmesser von 4,6 cm. Mit Hilfe eines verstellbaren Schlittens können größere oder mehrere Proben ohne Ausbau und Öffnung der Zelle nacheinander untersucht werden. An den Rändern des Schlittens befinden sich Halterungen mit denen die Proben eingespannt werden können. Diese wurden entfernt um eine bessere Positionierung der Kunststoffproben zu ermöglichen. In der weiteren Arbeit wird die Zelle ETH-Zelle genannt.

Der Gasfluss durch die ETH-Zelle erfolgt über zwei Einlässe links und rechts im unteren Bereich der Zelle. Der Gasauslass befindet sich seitlich am oberen Bereich der Ablationszelle. Die Zelle wurde in ein Laserablationssystem LSX-213 (CETAC, Omaha, USA) montiert und konnte während der Ablation durch Schrittmotoren in alle drei Raumrichtungen bewegt werden (Scan). Der in dem System verwendete Laser ist ein Nd:YAG-Laser, der mit der fünften harmonischen Fundamentalen von 1064 nm, einer Wellenlänge von 213 nm arbeitet. Der Laser wurde im Q-switch Modus betrieben.

Die Probe wurde über einen LED-Lichtkranz beleuchtet. Die Aufnahme der Probenoberfläche erfolgte über eine Kamera, die über der Zelle angebracht war. So war es möglich, den Prozess der Ablation zu beobachten und die Fokussierung des Lasers auf die Probenoberfläche

einzustellen. Die Spotgröße der Ablation wurde über Lochblenden verschiedener Größen eingestellt.

Das Laserablationssystem wurde mit Kunststoffschläuchen R3603 Tygon (Saint-Gobain Performance Plastics, Köln, Deutschland) an die ICP-MS gekoppelt. Zur Reduzierung des Aerosolweges wurde die Gasführung nicht über die geräteeigenen Ventile geleitet, sondern stattdessen direkt von der Ablationszelle in das ICP-MS geführt. Das Trägergas Argon wurde über ein T-Stück nach der Zelle dem Ablationsgas Helium zugeführt.

Als Massenanalysator diente ein ICP-Quadrupol-MS X-Series II (Thermo Electron Corporation, Waltham, USA) mit einer Quarzfackel. Die verwendeten Konen waren aus Nickel (AHF Analysetechnik, Tübingen, Deutschland). Die Argonflüsse des Kühlgases, des Trägergases und des Hilfsgases konnten separat über die Computersoftware variiert werden. Der Heliumablationsgasfluss konnte mit der Software des Laserablationssystems eingestellt werden.

3.2 Parameteroptimierung

3.2.1 Charakterisierung der ETH-Zelle

Zur Charakterisierung der Ablationszelle wurde das zertifizierte ABS-Kunststoffreferenzmaterial ZRM BAM-H010 verwendet. Dieses Material wurde in vorherigen Arbeiten mittels Röntgenfluoreszenzanalyse charakterisiert. Dabei wurde eine mikrohomogene Verteilung der Elemente belegt^[36]. Die Kunststoffprobe wurde an 550 Messpunkten in einem Raster ablatiert. Die Messung wurde in zwei Blöcke mit je 275 Messpunkten unterteilt.

Zwischen beiden Messblöcken wurde das Ablationsfenster gereinigt sowie eine Driftmessung an einem festen Messpunkt in der Zelle durchgeführt. Für die Driftkorrektur wurde im Linienscan mit $10 \mu\text{m s}^{-1}$, 20 Hz, 1,1 mJ und $200 \mu\text{m}$ Spotgröße \varnothing 100 s lang ablatiert. Von den erhaltenen Signalen wurden nach Abzug des Blindwertes die Integrale gebildet. Die Messparameter finden sich in Tabelle 11, die Einstellungen des ICP-MS in Tabelle 14.

Tabelle 11 Laserparameter für die Charakterisierung der Laserablationszelle „ETH-Zelle“

Messmodus	Rastermodus
Shutter Delay [s]	60
Spotgröße \varnothing [μm]	200
Pause zwischen den Messpunkten [s]	20
Distanz zwischen den Spots [μm]	1000
Anzahl der Schüsse/Messpunkt	60
Gasflussrate He [mL min^{-1}]	900
Gasflussrate Ar [mL min^{-1}]	500
Energie [mJ]	1,1
Pulsfrequenz [Hz]	20
Gemessene Isotope	^{13}C , ^{53}Cr , ^{81}Br , ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{207}Pb

3.2.2 Messung der Laserleistung

Da die Laserenergie stark von der Blitzlampe abhängt und diese einem starken Verschleiß unterliegt, musste die Laserenergie regelmäßig überprüft werden. Die bei den Ablationen eingesetzte Laserenergie wurde mit Hilfe eines Pyrometers (H410 Laser Power and Energy Meters, Scientech, Boulder, USA) mit einem pyroelektronischen Detektor PHD25 (Laser2000 GmbH, Weßling, Deutschland) bestimmt. Für die Messungen muss die Fokussierlinse des Lasersystems entfernt werden.

Die Messung erfolgte, bis die Laserenergie ein stabiles Niveau erreicht hatte. Die Energie wurde mit der größtmöglichen Aperturöffnung und einer Frequenz von 20 Hz gemessen.

3.2.3 Einfluss der Ablationsparameter auf die Messung

Um die optimalen Ablationsparameter zu bestimmen, wurden die relevanten Parameter am Ablationssystem variiert und mit diesen Ablationen von dem ZRM BAM-H010 durchgeführt. In Tabelle 12 sind die untersuchten Parameter sowie Analyten aufgeführt. Die Versuche wurden in Argon- und in Heliumatmosphäre durchgeführt. Der Ablationsgasfluss wurde mit 900 mL min^{-1} konstant gehalten. Mit jeder Einstellung wurden drei Ablationen durchgeführt und die erhaltenen integralen Intensitäten hinsichtlich ihrer relativen Standardabweichungen verglichen.

III - Experimenteller Teil

Kapitel 3: Laserablation

Tabelle 12 *Untersuchte Parameter bei der Optimierung der LA-ICP-MS von Kunststoffen*

Probe	BAM-H010
Ablationsgase	He, Ar
Ablationsgasflussrate [mL min ⁻¹]	900
Zusatzgas nach Zelle Ar [mL min ⁻¹]	500
Laserenergie [mJ]	1,1
Vortriebsgeschwindigkeit [$\mu\text{m s}^{-1}$]	10, 30, 50
Spotgröße \emptyset [μm]	50, 100, 150, 200
Frequenz [Hz]	5, 10, 15, 20
Pulsanzahl	5, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 1000, 2000
Gemessene Isotope	¹³ C, ⁵³ Cr, ⁸¹ Br, ¹¹² Cd, ²⁰⁶ Pb

3.3 Laserablation von Kunststoffstandardmaterialien

3.3.1 Messbedingungen

Zur Kalibrierung wurden die hinsichtlich höchster Signalintensität, bester Reproduzierbarkeit und geringem Oberflächenverbrauchs optimalen Parameter gewählt (Tabelle 13). Die Proben wurden an neun Punkten in einem quadratischen Raster mit 600 μm Abstand zwischen den Messpunkten beprobt.

Tabelle 13 *Parameter für die Kalibrierung der LA-ICP-MS mittels Kunststoffstandardmaterialien*

Ablationsgas	He
Ablationsgasflussrate [mL min ⁻¹]	900
Zusatzgas nach Zelle Ar [mL min ⁻¹]	500
Laserenergie [mJ]	1,1
Pulsdauer [ns]	4
Scanmodus	Einzelpunktmodus
Spotgröße \emptyset [μm]	200
Frequenz [Hz]	20
Pulsanzahl pro Messpunkt	9 \times 400
Entfernung zwischen Messpunkten [μm]	600
Pause zwischen den Messpunkten [s]	30

3.3.2 Kalibrierung der Laserablation gekoppelt an ein ICP-Quadrupolmassenspektrometer

Die Kalibrierungen am ICP-Quadrupolmassenspektrometer wurden im Standardbetrieb (Normalmodus) und unter Nutzung einer Kollisionszelle (CCT-Modus - Collision Cell Technology) durchgeführt. Messwöchentlich wurde eine Optimierung und Leistungsüberprüfung des ICP-MS-Systems durchgeführt.

Dazu wurde eine Standardlösung mit Elementgehalten von 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ Ba, Be, Bi, Ce, Co, In, Li, Ni, Pb, U in 5 % HNO_3 gemessen. Das Gerät passt dabei automatisch die Linseneinstellungen

III - Experimenteller Teil

Kapitel 3: Laserablation

auf die optimalen Parameter hinsichtlich der Signalintensität und –stabilität, sowie Oxidbildungsrate an. Die Parameter des ICP-MS für die Messung von festen Proben wurden an jedem Messtag durch Ablation von dem zertifizierten Referenzglas NIST SRM-612 optimiert und mit der Messung von ZRM BAM-H010 für die Ablation von Kunststoffen angepasst.

Zum Einstellen der optimalen Parameter der Messungen im CCT-Modus wurde eine Lösung mit einer Auswahl an Elementen über großen Massenbereich hergestellt (s. Anhang). Der erhaltene Standard mit Elementkonzentrationen von $10 \mu\text{g L}^{-1}$ wurde für die Optimierung der Parameter für Messungen mit der Kollisionszelle genutzt.

Um das Leistungsvermögen der Kollisionszelle hinsichtlich der Abtrennung von Molekülstörungen zu überprüfen wurde ein Co, Se, As-Standard mit einer Analytkonzentration von $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ in 5 % HCl und eine Blindwertlösung mit 5 % HCl hergestellt (s. Anhang). Die Optimierung der LA-ICP-MS für Kunststoffe erfolgte an den MaxLaP-Polymeren LDPE-0, LDPE-AS3, LDPE-OS3. Die ermittelten optimalen Parameter des Quadrupol-MS im CCT-Modus und im normalen Modus sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14 Einstellungen des ICP-Quadrupolmassenspektrometers X-Series II für den Betrieb im Normalmodus und im CCT-Modus für die Analyse von Lösungen und Aerosolen von der Laserablation

	Normalmodus		CCT-Modus	
	Lösungsanalytik	Laserablation	Lösungsanalytik	Laserablation
Extraktionslinse	-90	-165	-71	-169
Focus	14,7	14,1	6,1	6,1
Zerstäubergasflussrate [L min^{-1}]	0,84	0,50	0,85	0,50
DA	-54,1	-65,1	-74,5	-62
Sample Depth	145	303	145	375
CCT-Gasflussrate [mL min^{-1}]		0		6
PB		-2		-10
Hex		-4		-5
Kühlgasflussrate [L min^{-1}]			13	
Hilfsgasflussrate [L min^{-1}]			0,7	
Linse 1			-1000	
Linse 2			-80	
Linse 3			-195,3	
D1			-50	
D2			-140	
Power [W]			1200	
Hor			113	
Vert			240	
Integrationszeit [ms]			10	
Isotope			^{13}C , ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{63}Cu , ^{81}Br , ^{111}Cd , ^{121}Sb	

3.3.3 Kalibrierung der Laserablation gekoppelt an ein ICP-Sektorfeldmassenspektrometer

Die Verwendung eines höher auflösenden Massenspektrometers erlaubt die Auflösung von spektralen Interferenzen ohne die Verwendung der Kollisions- oder der Reaktionszellentechno-

III - Experimenteller Teil

Kapitel 3: Laserablation

logie. In dieser Arbeit wurden zusätzlich zu den Messungen an dem Quadrupolmassenspektrometer Messungen an einem hochauflösenden ICP-Sektorfeldmassenspektrometer (ElementXR, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Deutschland) durchgeführt.

Da die Laserablation ein transientes Signal liefert und ICP-Sektorfeldmassenspektrometer eine geringere Geschwindigkeit als Quadrupolgeräte bei der Ansteuerung der verschiedenen Massenfenster aufweisen, musste die Messdauer der Isotope während eines Messzyklus im Vergleich zu den Standardbedingungen am Quadrupol reduziert werden. Das gewährleistet eine hohe zeitliche Auflösung der Messung. Außerdem wurden zur Reduzierung der Dauer eines Messzyklus alle Analyten in mittlerer Auflösung gemessen, um das zeitintensive Umschalten des Spaltes beim Wechsel der Auflösung zu umgehen. Die Einstellungen des Element XR für die Messung von Aerosolen sind in Tabelle 15 zu finden.

Tabelle 15 *Parametereinstellungen des ICP-Sektorfeldmassenspektrometers Element XR für die Analyse von Additiven in Kunststoffen mittels LA-ICP-MS*

Auflösung	MR ($R = 4000$)
Integrationszeit [ms]	10
Z-Position [mm]	-3,4
Kühlgasflussrate [L min ⁻¹]	15
Hilfsgasflussrate [L min ⁻¹]	1
Zusatzgas nach Zelle Ar [L min ⁻¹]	0,5
Power [W]	1350
Isotope	¹³ C, ⁵² Cr, ⁵⁶ Fe, ⁶³ Cu, ⁸¹ Br, ¹¹¹ Cd, ¹²³ Sb

3.3.4 Einfluss der Elementspezies auf die Empfindlichkeit

Um den Einfluss der Elementspezies auf die Empfindlichkeit der Analyse mittels LA-ICP-MS zu untersuchen, wurde von den hochkonzentrierten mit organischen und anorganischen Additiven (50 mg kg⁻¹) versetzten LDPE und ABS Standards (LDPE-OS-50, LDPE-AS-50, ABS-OS-50, ABS-AS-50) ablatiert. Es wurden auf jedem Polymer sechs Messserien mit jeweils 80 Messpunkten durchgeführt. Von jedem Messpunkt wurde mit den optimalen Parametern, die auch für die Kalibrierung genutzt wurden, ablatiert (Tabelle 13). Zwischen den Messpunkten wurde eine Ablationspause von 25 s eingelegt.

Nach jeweils zwei Messserien wurde eine Ablation auf dem LDPE-OS-50 Standard durchgeführt, um mögliche Änderungen bei der Empfindlichkeit der Messung zu korrigieren. Hierfür wurde im Linienscanmodus eine Ablation über 5 Minuten mit 10 μm s⁻¹ durchgeführt. Vor und nach der Ablation wurde jeweils für 60 s der Blindwert des Gases gemessen. Die Daten dieser Versuchsreihen wurden neben der Untersuchung des Einflusses der Elementspezies auf die LA-ICP-MS auch genutzt, um die Homogenität der Standardmaterialien zu bewerten.

3.3.5 Überprüfung der Homogenität der Kalibrierstandards

Zur Überprüfung der Homogenität der Kalibrierstandards wurde eine Auswahl der Standards im Einzelpunktmodus an vielen Messpunkten beprobt (s. III - Kapitel 3.3.4 Einfluss der Elementspezies auf die Empfindlichkeit). Außerdem wurden im Linienscanmodus orts aufgelöste Intensitätsprofile der Oberflächen der 83 mg kg⁻¹ Kalibrierstandards aufgenommen. Von den LDPE-83 und ABS-83 Standards (organische, gemischte und anorganische Dotierung) wurden mit 20 Hz, 10 μm s⁻¹, 1,1 mJ Bereiche von 2 × 2 mm² im Linienscanmodus ablatiert. Die Spotgröße Ø betrug 200 μm und es wurde kein Abstand zwischen den einzelnen Linien gelassen.

3.3.6 Kalibrierung der LA-ICP-MS mittels aufgetropfter Standardlösungen

Es wurde ein 40 mg kg⁻¹ Kalibrierstandard aus Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Pr, Sb, Sc 1000 mg L⁻¹ Standardlösungen in 1% HNO₃ hergestellt. Von dieser Lösung wurde eine Kalibrierreihe erstellt, in dem immer von der höheren Konzentration 5 mL abgenommen und in 4,95 mL Milli-Q mit 50 μl konz. HNO₃ gegeben wurden. So wurde eine Konzentrationsreihe mit 1,25; 2,5; 5; 10; 20; 40 mg L⁻¹ Elementkonzentration dargestellt.

Für die Kalibrierung wurden auf die Kunststoffstandards LDPE und ABS mit 50 mg kg⁻¹ Additivgehalt in organischer und anorganischer Form (LDPE-OS-50, LDPE-AS-50, ABS-OS-50, ABS-AS-50) Tropfen der Konzentrationsreihe mit 1 μL Volumen aufgebracht.

Anschließend wurde der komplette Bereich im Linienscanmodus ablatiert. Es wurde mit voller Laserenergie 1,2 mJ, 20 Hz, 100 μm s⁻¹ und einer Spotgröße Ø von 200 μm ablatiert. Drei Kalibrierungen wurden für die Quantifizierung jeder Probe genutzt. Die Signale von Sc und Pr wurden verwendet um die Ausmaße des Tropfens präzise bestimmen zu können und die Integrationsgrenzen für die Auswertung anzupassen.

Des Weiteren wurden mit dieser Kalibriermethode auch die Additivgehalte im ZRM BAM-H010 quantifiziert.

3.3.7 Überprüfung der Eignung des Kohlenstoffsignals als interner Standard

Die Eignung des ¹³C-Signals als interner Standard zum Ausgleich des variierenden Materialabtrages bei der Ablation von unterschiedlichen Polymeren wurde durch die Ablation an den verschiedenen Rohpolymeren überprüft. Es wurde unter Standardbedingungen (s. Tabelle 13) jeweils eine dreifach Bestimmung mit unterschiedlichen Pulsanzahlen (80, 160, 240, 400), sowie in einer Wiederholung des Experimentes mit weniger Pulsen (20, 40, 60, 80, 100, 150) ablatiert. Die Messung des ¹³C-Signals erfolgte an dem ICP-Quadrupolmassenspektrometer im normalen

Messmodus ohne Nutzung der CCT-Option. Um die Signaldriften während der Messung auszugleichen wurde jeweils nach zwei Proben eine Kontrollprobe (BAM-H010) dreifach mit jeweils 400 Pulsen beprobt und auf den Mittelwert der integralen ^{13}C -Signale normiert.

Kapitel 4: Aerosoluntersuchungen

4.1 Messaufbau

Der Gasauslass des Laserablationssystems wurde über graphitdotierte Silikonschläuche mit einem Aersolverdünnungssystem (Rotating Disk Thermodiluter Modell 379020A TSI, Aachen, Deutschland) mit einer Versorgungseinheit (Thermal Conditioner Air Supply Modell 379030 TSI, Aachen, Deutschland) verbunden. Über die Regulierung der Drehgeschwindigkeit einer rotierenden Scheibe mit Vertiefungen (Rotating Disk) erfolgt eine definierte Verdünnung des Aerosols erfolgen. Dieser Aufbau ermöglicht eine Verdünnung des Aerosols ohne eine Veränderung der Druckbedingungen in der Ablationskammer.

Das Aerosol wurde mit gefilterter Luft vermischt. Um die Bildung eines Unterdruckes in der Ablationskammer zu verhindern, wurde ein hocheffizienter Luftpartikelfilter (engl. High Efficiency Particulate Airfilter – HEPA-Filter) über eine Weiche an den Ablationsgasfluss gekoppelt. Der Diluter saugte 1 L min^{-1} über eine Pumpe ab. Der Gesamtgasfluss setzte sich demnach aus 900 mL min^{-1} Ablationsgas und 100 mL min^{-1} durch den HEPA-Filter gefilterter Luft zusammen. Der Aerosolgasfluss wurde nach der Verdünnung über einen Probenteiler (Probenteiler (4 Ströme) 3708, TSI, Aachen, Deutschland) in zwei Gasströme geteilt und dieses um den Faktor 50 mit gefilterter Luft verdünnte Aerosol vermessen.

Der eine Teil wurde zu einem optischen Partikelzähler OPC (Portable Aerosol Spectrometer, Modell 1.108, Grimm, Ainring, Deutschland) weitergeleitet. Dort wurden die Partikel im Bereich von $0,3 - 20 \mu\text{m}$ direkt detektiert.

Der andere Teil des Aerosolgasflusses wurde über einen elektrostatischen Klassifizierer (Modell 3080 TSI, Aachen, Deutschland) mit Aerosolneutralisator (Modell 3087, TSI, Aachen, Deutschland) und einem differentiellen Mobilitätsanalysator DMA (Modell 3081, Aachen, Deutschland) größenfraktioniert zu einem Kondensationspartikelzähler CPC (Modell 3785, TSI, Aachen, Deutschland) geleitet und detektiert. Dabei wurden die größeren Partikel des Aerosols zuerst über einen Impaktor herausgefiltert. Der durch den SMPS getrennte monodisperse Partikelfluss wurde zu einem Kondensationspartikelzähler geleitet und optisch detektiert.

Der DMA wurde im Unterdruckmodus betrieben. In diesem Modus wird der Fluss des Aerosols über den CPC gesteuert. Ein Messzyklus des SMPS dauerte 115 s. Die Parameter des SMPS sind in folgender Tabelle 16 aufgeführt.

III - Experimenteller Teil

Kapitel 4: Aerosoluntersuchungen

Tabelle 16 *Parametereinstellungen des SMPS-Systems für die Messung lasergenerierter Aerosole*

Impaktor D ₅₀ [nm]	672
Hüllgasflussrate [L min ⁻¹]	10
Aerosolflussrate [L min ⁻¹]	1,0
CPC-Flussrate [L min ⁻¹]	1,0
Scanzeit [s]	100
Rücksetzzeit [s]	15
untere Partikelgröße [nm]	7,23
obere Partikelgröße [nm]	294,3
DMA innerer Radius [cm]	0,937
DMA äußerer Radius [cm]	1,961
DMA charakteristische Länge [cm]	44,369

Der OPC misst alle 6 s die komplette Partikelverteilung in seinem Messbereich. Demnach führt er rund 20 Gesamtmessungen während eines Messzykluses des SMPS aus. Der Gesamtaufbau des Systems ist in Abbildung 24 schematisch dargestellt.

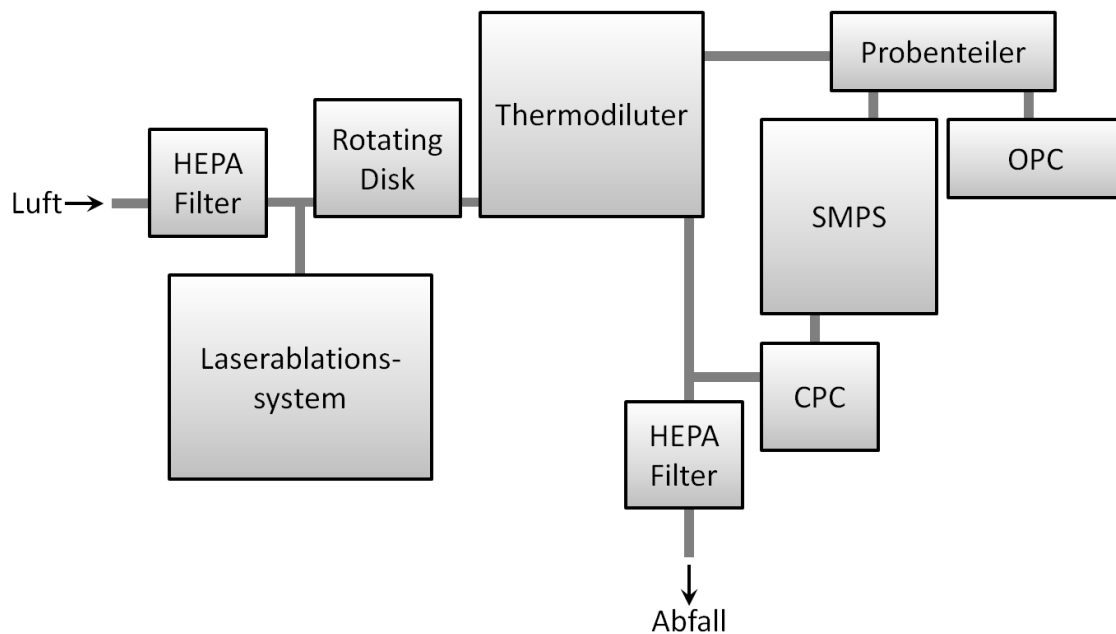


Abbildung 24 *Experimenteller Aufbau zur Charakterisierung lasergenerierter Aerosole*

Dieser Aufbau ermöglicht die Messungen von Partikeln von 7 - 300 nm mittels SMPS-CPC und der größeren Partikelfractionen von 0,3 - 20 µm mittels OPC. Um eine Kontamination der Raumluft mit Partikeln zu vermeiden, wurde die Abluft ebenfalls durch einen HEPA-Filter geleitet.

4.2 Partikelbildung unter Heliumatmosphäre

Es wurden 21 Rohpolymere ohne Additivdotierung hinsichtlich ihrer Partikelbildung durch Laserablation in einer Heliumatmosphäre untersucht. Unter diesen Kunststoffen sind aliphatische, aromatische, sauerstoff-, stickstoff-, schwefel- und chlorhaltige. Die untersuchten Polymere, ihre Strukturformeln und die in den darauffolgenden Abbildungen genutzten Akronyme sind in Tabelle 6 (s. III - Kapitel 1.2 Produktion von undotierten Materialien) aufgelistet.

Der Einfluss der Additivdotierungen auf die Partikelbildung bei der Laserablation wurde anhand der sechs Standards mit den höchsten Gehalten an gemischten, organischen und anorganischen Additivzusätzen (83 mg kg^{-1}) der ABS- und LDPE-Standardsätze betrachtet. Außerdem wurden die Chrommasterbatche der ABS- und LDPE-Standards untersucht, um den Einfluss von höheren Additivkonzentrationen auf die Bildung der Partikel zu untersuchen. Die ZRM's NIST SRM-612 (Glas) und BAM-H010 (ABS) sowie ein 2 mm dickes Kupferblech wurden als Proben genutzt und ebenfalls hinsichtlich ihrer Partikelbildung bei Laserablation untersucht.

Um einen möglichst optimalen Partikeltransport von der Ablationszone zu den Detektoren zu gewährleisten, wurde in einem Bereich der Zelle gearbeitet, der bei vorherigen Experimenten die günstigste Kombination von Auswaschzeiten und Vollständigkeit der Auswaschung zeigte. Die Polymere, die als Granulat vorlagen, wurden in dem mittleren Bereich der Zelle genau auf dem Probenschlitten gemessen (s. Abbildung 43). Um einen über die Dauer der Messung gleichmäßigen Partikelfluss zu generieren, wurde mit den Standardbedingungen aber im Linienscanmodus gearbeitet. Im Einzelpunktmodus ändert sich die Partikelbildung mit zunehmender Kratertiefe.

Tabelle 17 Ablationsparameter für die Charakterisierung lasergenerierter Aerosole

Lasersystem	LSX-213
Energie	1,2 mJ
Frequenz	20 Hz
Ablationsmodus	Linienscanmodus
Vortriebsgeschwindigkeit	$10 \mu\text{m s}^{-1}$
Spotgröße	$200 \mu\text{m}$

Bei fast allen Experimenten wurde das Aerosol über den Diluter 1/50 verdünnt, bei Wahl einer anderen Verdünnung ist dies explizit erwähnt. Auf jedem Polymer wurden zwei Linienscans durchgeführt. Die Länge der Scans wurde so gewählt, dass je 4 Messzyklen des SMPS durchlaufen wurden. Die Messung der Partikelgrößen wurde 20 Sekunden nach Start der Laserablation begonnen.

4.3 Einfluss der Ablationsparameter auf die Partikelbildung

Der Einfluss der Ablationsparameter und der verwendeten unterschiedlichen Ablationsgase auf die Partikelbildung bei der Laserablation wurde an einer Auswahl von 7 Polymeren (PMMA, PET, POM, PA 12, PC, LDPE, ABS), sowie den nicht polymeren Matrices (NIST SRM-612, Kupfer) untersucht. Die Ablation erfolgte mit den in Kapitel 4.2 Partikelbildung unter Heliumatmosphäre - beschriebenen Parametern; allerdings wurde auf jeder Probe nur ein Linienscan durchgeführt.

Die Einflüsse der Vortriebsgeschwindigkeit, der Frequenz und der Laserenergie auf die Partikelbildung wurden untersucht. Zusätzlich wurde das Auswaschverhalten der Ablationszelle bei der Ablation von PMMA mit unterschiedlichen Ablationsgasströmen untersucht.

Die Auswirkungen der Ablationsgase auf die Partikelbildung wurden mit He, Ar, N₂, O₂ und Druckluft als Ablationsgase untersucht. Die Messungen erfolgten je Ablationsgas an einem separaten Tag, wobei an jedem Tag vor und nach den Messungen jeweils von PMMA ablatiert wurde, um eine Vergleichbarkeit der Messungen sicherzustellen.

Die Gasflussraten wurden für Argon über einen Volumenflussregler und für N₂, O₂ und Druckluft über ein Ventil eingestellt und mit einem Massendurchflussmesser (Modell 4140 0,01 – 20 L min⁻¹ Luft, N₂, O₂; TSI, Aachen, Deutschland) überprüft. Die Druckluft wurde vor ihrer Verwendung als Ablationsgas mit einem Ölfilter (Modell 3074B Filtered Air Supply, TSI) von Ölrückständen gereinigt.

Kapitel 5: Untersuchung der Elementfraktionierung in verschiedenen Partikelphasen

5.1 Abscheidung der Aerosole auf Filtern

Die bei der Ablation gebildeten Partikel wurden aus dem Aerosol mit einem Filter (RoTrac Kapillarporenmembranen, Porendurchmesser $0,2\ \mu\text{m}$, Radius $25\ \text{mm}$ (Oxyphen AG, Wetzikon, Schweiz)) aufgefangen. Dazu wurde an den Aerosolaustritt der Ablationszelle ein Filterhalter (Aerosol Standard Filterhalter, $47\ \text{mm}$, stainless steel, Millipore, Darmstadt, Deutschland) über Kunststoffschläuche angebracht.

Aufgrund von Heliumlieferungsengpässen musste auf Argon als Ablationsgas ausgewichen werden. Es wurde mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $900\ \text{mL min}^{-1}$ gearbeitet. Der Laser arbeitete mit einer Frequenz von $20\ \text{Hz}$, $200\ \mu\text{m}$ Spotgröße \emptyset und $100\ \%$ Energie ($1,2\ \text{mJ}$). Von dem ZRM BAM-H010 und dem LDPE-AS-5 wurden jeweils 1000 Pulsen im Einzelpunktmodus und 10000 Pulsen im Linienscanmodus ablatiert. Die Filter mit den abgeschiedenen Partikeln wurden mit Gold bedampft und anschließend mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

5.2 Größenfraktionierte Abscheidung durch Impaktoren

Um die durch die Laserablation gebildeten Partikel hinsichtlich ihrer Elementverteilung in verschiedenen Größenfraktionen analysieren zu können, wurde das lasergenerierte Aerosol durch einen Impaktor (Low Pressure Impactor, Dekati, Kangasala, Finnland) geleitet. In diesem wurden die Aerosolpartikel grössenselektiv auf Polycarbonatmembranen (Nuclepore Membran $25\ \text{mm}$ Whatman®, Th. Geyer, Renningen, Deutschland) abgeschieden. Die Größenselektion der Partikel erfolgte nach ihrem aerodynamischen Durchmesser.

Der Impaktor besteht aus 13 Stufen, in denen jeweils eine andere Partikelgröße im Bereich von $0,03 - 10\ \mu\text{m}$ abgeschieden wird. Jede Stufe hat einen spezifischen Wert für $D_{50\%}$. Dieser Wert bedeutet, dass $50\ \%$ der Partikel dieses Durchmessers abgeschieden werden. Vor der Probennahme wurde jede Prallplatte der Impaktorstufen mit einer Polycarbonatmembran belegt, auf der die jeweiligen Partikel grössenselektiv einschlagen konnten. Die Membranen wurden durch Substrathalter auf der Prallplatte befestigt und die Düse über der Prallplatte mit einem Dichtungsring verbunden. Der Aufbau einer Impaktorstufe, des gesamten Impaktors und des experimentellen Aufbaus ist schematisch in Abbildung 25 dargestellt.

III - Experimenteller Teil

Kapitel 5: Untersuchung der Elementfraktionierung in verschiedenen Partikelphasen

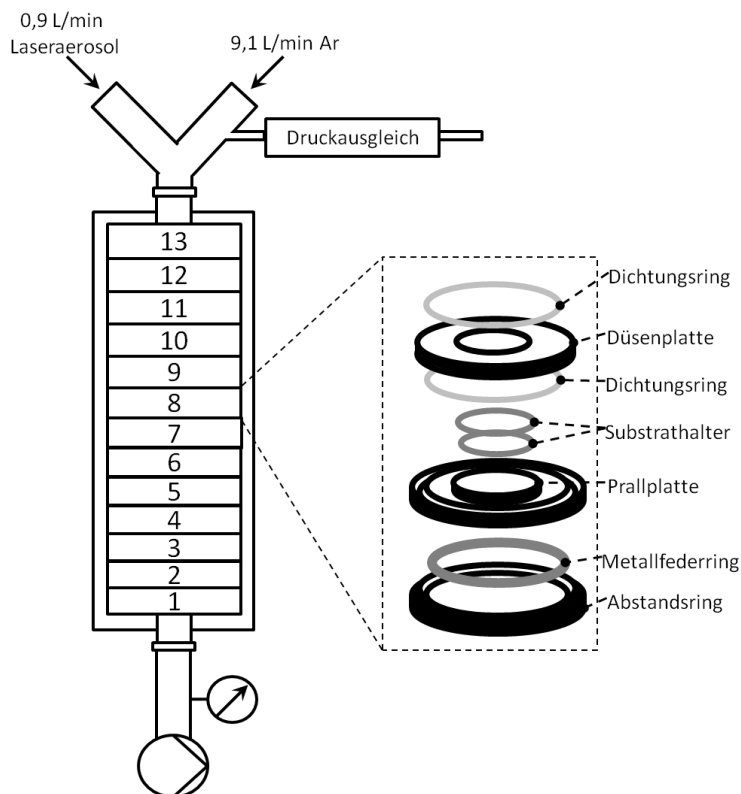


Abbildung 25 Schematischer Aufbau des Impaktors und einer Impaktorstufe

An den Ausgang des Impaktors wurde ein Unterdruck von 100 mbar angelegt. Das Aerosol wurde vor dem Impaktor mit Argon gemischt. Der Argongasfluss wurde über den Volumenflussregler des Quadrupolmassenspektrometers auf $9,1 \text{ L min}^{-1}$ eingestellt. Die Laserablation wurde mit 900 mL min^{-1} He durchgeführt. Somit ergibt sich ein Gesamtgasfluss von 10 L min^{-1} , was der theoretischen Nennleistung der Pumpe entspricht.

Um den Aufbau eines Überdruckes bei geringerer Pumpleistung zu verhindern, wurde ein Druckausgleich geschaffen, der aber trotzdem die Kontamination mit Partikeln aus der Umgebungsluft verhindert. Dafür wurde ein weiterer Schlauch über ein Y-Stück an der Argonzuführung angebracht. Dieser Schlauch wurde mit einer Gaswaschflasche verbunden. An der Gaswaschflasche wurde ein weiterer Schlauch befestigt, der in ein mit Wasser gefülltes Becherglas führte. Die Gaswaschflasche verhinderte, dass bei einem Unterdruck Wasser in den Impaktor und anschließend die Pumpe gesogen wurde. Durch diesen Aufbau war eine größenfraktionierte Beprobung der Aerosole ohne Veränderung der Ablationsbedingungen möglich.

Von dem ZRM BAM-H010 wurde an 60 Punkten im Raster mit einem Abstand von $600 \mu\text{m}$ in der ETH-Zellenmitte mit je 400 Pulsen ablatiert. Für den Blindwert wurde der Gasfluss entsprechende Zeit ohne die Ablation von Kunststoffen beprobt. Des Weiteren wurden die MaxLaP-Kunststoffstandardsätze LDPE-OS-83 und LDPE-AS-83 beprobt, wobei von jedem Standard an 112 Messpunkten mit 400 Laserpulsen, $1,1 \text{ mJ}$, 20 Hz und $200 \mu\text{m}$ Spotgröße \varnothing ablatiert wurde. Zwischen den Messpunkten wurde ein Abstand von $300 \mu\text{m}$ eingehalten. Die Polycarbo-

natmembranen mit der Partikelfracht wurden mittels Mikrowellenhochdruckaufschlusses und anschließender ICP-MS analysiert.

5.3 Größenfraktionierte Elementbestimmung der lasergenerierten Aerosole

Die auf den Polycarbonatmembranen abgeschiedenen Partikel der Ablationen von LDPE mit organischen bzw. anorganischen Zusätzen sowie dem ZRM BAM-H010 wurden mittels Mikrowellenhochdruckaufschluss nach dem Standardverfahren der Lösungsanalyse mittels ICP-MS analysiert (s. III – Kapitel 2.1.1 Quantitative Analyse mittels ICP-Massenspektrometrie nach Mikrowellenaufschluss).

Für die Standardaddition wurde der $400 \mu\text{g L}^{-1}$ Standard noch einmal $1/50$ verdünnt, so dass er $8 \mu\text{g L}^{-1}$ Gehalt aufweist.

Kapitel 6: Bestimmung des Materialabtrages

6.1 Mikroskopie

Die Krater der Laserablation aus den Parameterstudien (vergl. III - Kapitel 3.2 Parameteroptimierung), den Aerosoluntersuchungen (vergl. III - Kapitel 4: Aerosoluntersuchungen), der Überprüfung der Eignung von ^{13}C als interner Standard (vergl. III - Kapitel 3.3.7 Überprüfung der Eignung des Kohlenstoffsignals als interner Standard), sowie den Ablationen der 21 Rohpolymere unter Standardbedingungen aber mit verschiedenen Pulsanzahlen (20, 50, 100, 200, 400, 1000 Pulsen) wurden betrachtet, gemessen und das Abtragsvolumen daraus berechnet.

Die Ablationskrater wurden mittels eines Lichtmikroskopes (Polyvar, Reichert-Jung, New York, USA) untersucht. Dabei wurde die Kratertiefe über die z-Fokussierung des Mikroskops auf die Oberfläche und den Kraterboden ausgemessen. Die Kraterausdehnung wurde mit der Bildarchivierung und -bearbeitungssoftware (DHS-Bilddatenbank Version 14, Dietermann und Heuser Solution GmbH, Greifenstein-Beilstein, Deutschland) bestimmt.

6.2 Weißlichtinterferometrie

21 Rohpolymere wurden mit 5, 10, 20, 30, 50, 100 Pulsen mit einer Laserenergie von 1,2 mJ, 20 Hz, 200 μm Spotgröße \emptyset im Einzelpunktmodus ablatiert und die erhaltenen Ablationskrater mittels Weißlichtinterferometrie untersucht. Die Bildgebung erfolgte mit einem Interferometer NewView 5022 (Fa. Zygo, Darmstadt, Deutschland). Das Gerät hat eine theoretische Auflösung von 0,1 nm in z-Richtung. Die systematische Messunsicherheit U , mit $k=2$, beträgt ± 4 nm.

Für die Messung von Kratern mit mehr als 150 μm Tiefe musste im erweiterten Modus (extended Mode) des Interferometers gemessen werden. Die Steuerung der Optik wird dann nicht mehr über Piezokristalle sondern über Schrittmotoren gewährleistet. Dadurch können größere Dimensionen gemessen werden, allerdings mit einer geringeren Tiefenauflösung. Die Bearbeitung der Daten erfolgte mittels Matlab (The MathWorks, Natick, Massachusetts, USA) und ImageJ (Wayne Rasband, National Institutes of Health, Maryland, USA). Dabei entstanden Tiefenprofile der Ablationszonen.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

Vor Nutzung der hergestellten Kunststoffuntersuchungskörper als Standardmaterial für die Kalibrierung der Laserablation musste das Material mittels verschiedener Techniken hinsichtlich seiner qualitativen und quantitativen Einarbeitung der Elemente überprüft werden. Für die Studien zur Untersuchung der Anwendbarkeit des ^{13}C -Signals als interner Standard zur Normierung des variierenden Materialabtrages sind außerdem die genaue Dichte sowie der Kohlenstoffgehalt der Kunststoffe von Bedeutung.

1.1 Elementarzusammensetzung der Kunststoffe

Für die Nutzung des ^{13}C -Signals zum Ausgleich unterschiedlicher Abtragsraten bei der Laserablation von verschiedenen Polymeren ist die genaue Kenntnis des Kohlenstoffanteils in den Polymeren nötig, der durch die Elementaranalytik bestimmt werden kann.

Durch Messungen von Kontrollproben bspw. EDTA kann die Richtigkeit und Präzision der Messungen abgeschätzt werden. Es zeigt sich, dass die verwendete Methode sehr präzise bei der Bestimmung der Elementarzusammensetzung von Kunststoffmaterialien ist (s. Abbildung 85 im Anhang). Die relativen Standardabweichungen der 23 Einzelbestimmungen der EDTA-Analyse betragen 0,35 % für Kohlenstoff, 0,45 % für Wasserstoff und rund 1 % für Stickstoff. Die Richtigkeit der Analyse C, H, N ist mit einer relativen Abweichung von dem zertifizierten Referenzwert von 0,1-0,7 % ebenfalls hervorragend.

Durch Elementaranalyse der 21 in dieser Arbeit betrachteten Rohpolymere konnten die Anteile von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff präzise ermittelt werden. In der Tabelle 18 sind die ermittelten Elementgehalte (C, H, N) für die untersuchten Rohpolymere aufgeführt.

Tabelle 18 Elementzusammensetzung der untersuchten Rohpolymere ermittelt über Elementanalyse mit zweifacher Standardabweichung der Bestimmungen

Probe	C [%]	± [%]	H [%]	± [%]	N [%]	± [%]
SAN	84,4	0,2	7,2	0,0	5,5	0,0
ABS	84,4	0,3	7,6	0,0	5,2	0,0
LDPE	85,6	0,2	14,3	0,1	0,0	0,0
HIPS	89,7	0,8	8,1	0,0	0,0	0,0
PET	61,5	0,6	4,2	0,0	0,0	0,0
HDPE	85,7	0,3	14,5	0,1	0,0	0,0
PS	90,1	0,3	7,6	0,0	0,0	0,0
PMMA	58,7	0,2	7,9	0,0	0,0	0,0
POM	39,8	0,0	6,7	0,0	0,1	0,0
PA66	63,0	0,3	9,7	0,1	12,0	0,0
PC	73,1	0,9	5,5	0,1	0,0	0,0
PP	85,3	0,3	14,5	0,0	0,0	0,0
PA6/12	68,3	0,8	11,1	0,1	8,8	0,1
PSU	72,9	1,6	4,9	0,1	0,1	0,3
PVC	39,4	0,6	5,0	0,0	0,0	0,0
PEEK	79,2	0,9	4,1	0,1	0,0	0,0
PA12	71,9	0,4	11,7	0,1	6,9	0,2
PBT	64,7	0,3	5,5	0,0	0,0	0,0
PES	61,1	0,9	3,5	0,1	0,0	0,0
PA6	62,1	1,4	9,6	0,4	12,2	0,5
PPA	64,6	1,1	8,1	0,4	11,5	0,7

1.2 Dichte der Kunststoffe

Die Bestimmung der Dichte der vorliegenden Kunststoffmaterialien ist ein wichtiger Beitrag für die Bestimmung der ablatierten Materialmenge und wurde mittels Pyknometer durchgeführt. Da die Dichte von Kunststoffen einer Matrix aufgrund des unterschiedlichen Vernetzungsgrades stark von der Produktion des Materials abhängt, ist eine genaue Bestimmung der Dichten nötig, um den Materialabtrag präziser ermitteln zu können. Die folgende Abbildung 26 gibt die ermittelten Dichten der untersuchten Kunststoffe wieder. Die Bandbreite reicht von $0,91-1,41 \text{ g cm}^{-3}$, wobei die Unsicherheit der Messungen im Bereich von rund 1 % liegt. Die Dichte des ZRM BAM H-010 wurde zum einen als Granulat und zum anderen als Kunststoffstück bestimmt. Es zeigte sich eine Wiederfindung von 99,5 %.

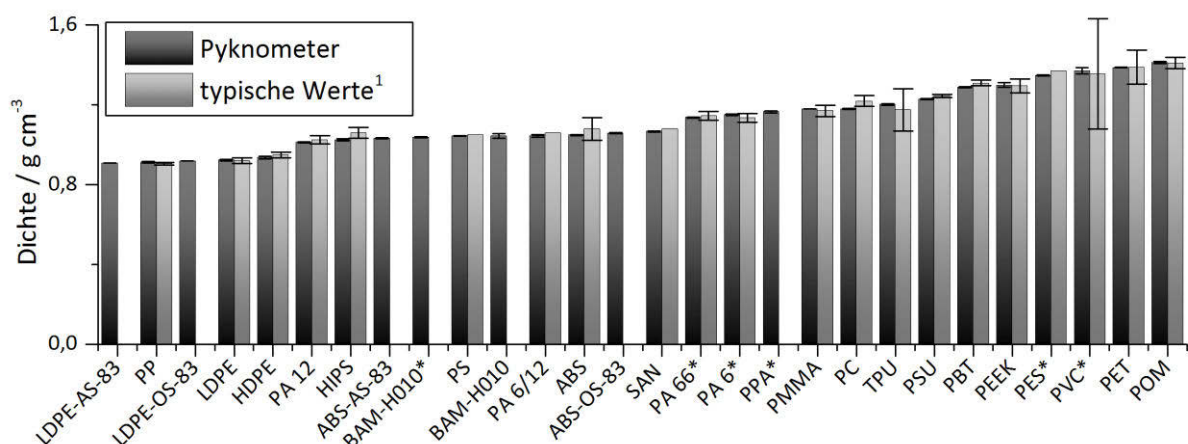


Abbildung 26 Dichten der untersuchten Polymere ermittelt mittels Pyknometer; *-als Granulat bestimmt; ¹-aus Fachliteratur^[314-317]

1.3 Quantitative Einarbeitung der Additive

Die vollständige quantitative Einarbeitung der Additive in die polymeren Matrices wurde mit verschiedenen Verfahren der Elementspurenanalyse überprüft. Die Vielzahl der genutzten analytischen Verfahren diente zum einen der Analyse aller zugesetzten Additive, da nicht alle Elemente mit einem Verfahren analysierbar sind und des Weiteren zur Verifizierung der Ergebnisse. Die Analysen sollten belegen, inwieweit sich das an der FH Münster entwickelte Verfahren zur Produktion von Kalibrierstandardmaterialien eignet. Hierbei ging es zum einen um die Richtigkeit der quantitativen Einarbeitung als auch um die Homogenität des Materials. Außerdem sollten mögliche Kontamination detektiert und somit das Herstellungsverfahren verbessert werden.

1.3.1 Aufschluss und anschließende Analyse mittels ICP-MS

Die Aufschlüsse der beiden Matrices ABS und LDPE erfolgten mittels Mikrowellenhochdruckaufschluss. Es waren nach Aufschluss keine Rückstände in den Aufschlusslösungen erkennbar. Von den untersuchten Polymeren wurde eine Übersichtsanalyse auf alle mittels ICP-MS quantifizierbaren Elemente durchgeführt. Die Bestimmung der Gehalte erfolgte semiquantitativ mit nicht-matrixangepassten externen Multielementstandards. Die Additivelemente wurden anschließend mittels Standardaddition auf den Blindwertstandards quantifiziert.

1.3.1.1 Übersichtsanalysen der Kunststoffkalibriermaterialien

Im Anhang in Tabelle 48 im Anhang befinden sich die Analyseergebnisse der Übersichtsanalyse. Da das Rohpolymergranulat, die Blindwertstandards und je ein Standard der jeweiligen Standardsätze untersucht wurden, kann der Eintrag von Elementen in die Matrix bei der Herstellung bestimmten Arbeitsschritten zugeordnet werden. In folgender Tabelle 19 sind die Elementverunreinigungen von LDPE mit den Arbeitsschritten aufgeführt.

Tabelle 19 Analytgehalte des LDPE-Kalibriermaterials ermittelt durch Lösungsanalytik mittels ICP-MS nach Mikrowellenhochdruckaufschluss, semiquantitative Übersichtsanalyse; grau - als Additiv zugesetzte Elemente

LDPE* – Rohgranulat vom Hersteller
 LDPE-0 – Rohgranulat nach Schneckenextruder und Knetkammer
 LDPE-OS-5; LDPE-AS-5 – mit Additivelementen (Br, Cd, Cr, Cu, Fe, Sb) versetztes Rohgranulat

Element	Gehalt in mg kg ⁻¹			
	LDPE*	LDPE-0	LDPE-AS-5	LDPE-OS-5
Al	0,2	1,8	1,4	1,1
B	0,2	0,3	0,5	0,4
Ba	0,0	0,0	0,2	0,1
Ca	0,5	2,7	3,8	3,5
Cd	0,0	0,4	22,7	23,6
Cr	0,0	1,4	n.a.	18,4
Cu	0,1	14,4	56,3	45,3
Fe	0,4	5,6	58,6	50,3
Mg	0,1	0,7	0,7	0,7
Mn	0,0	0,1	0,1	0,2
Na	0,1	0,9	0,9	2,2
Ni	0,1	0,6	0,7	0,6
P	0,3	0,5	1,6	1,3
Pb	0,0	0,1	0,5	1,1
Pd	2,3	3,6	5,3	3,8
S	4,1	6,5	6,2	6,3
Sb	0,3	1,9	14,4	18,7
Se	0,6	1,0	0,9	0,7
Sn	0,0	0,3	0,6	0,2
Zn	0,0	3,6	8,1	5,9

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

In dem unbehandelten Rohgranulat LDPE* finden sich Al(0,2), B(0,2), Ca(0,5), Cu(0,1), Fe(0,4), Mg(0,1), Na(0,1), Ni(0,1), P(0,3), Pd(2,3), S(4,1), Sb(0,3) und Se(0,6) (Gehalte in Klammern in mg kg⁻¹). Durch Extrusion im Schneckenextruder, Verarbeitung in der Knetkammer und anschließendem Pressen des Rohgranulats zu dem Blindwertstandard LDPE-0, wird das Rohgranulat mit weiteren Elementen kontaminiert. So werden die Gehalte von Al(1,8), Ca(2,7), Cd(0,4), Cr(1,4), Cu(14,4), Fe(5,6), Sb(1,9) deutlich erhöht. Bei Verarbeitung der Masterbatche zu den Kalibrierstandards für die Laserablation über einen Schneckenextruder und anschließendem Pressen zeigen sich auch dabei Kontaminationen, vor allem mit Cu, Zn, Fe sowie Pb. Der erhöhte Se-Gehalt findet seine Ursache in einer Selenuntergrundproblematik des verwendeten Analysesystems.

Die auftretenden Kontaminationen vor allem mit den als Additiv für die Kalibrierung der LA-ICP-MS zugesetzten Elementen Fe und Cu sind nicht erwünscht, aber in dem Produktionsprozess schwer vermeidbar. Bei der Produktion der ABS-Standardmaterialien wurde deshalb ein weiterer Reinigungsschritt des Extruders sowie der Presse durchgeführt, um die Kontamination des Kalibriermaterials zu reduzieren.

Die Analytgehalte der unterschiedlichen Materialien im Herstellungsprozess sind in folgender Tabelle 20 für die Produktion der ABS-Standardmaterialien aufgeführt. In dem untersuchten Ausgangsmaterial ABS* wurden ähnliche Elemente wie in den LDPE-Proben gefunden. Li(6) wurde in dem LDPE-Material nicht festgestellt. Durch verbesserte Reinigung der Produktionsanlage konnte die Kontamination der Proben mit Cu und Zn in den Verarbeitungsschritten verringert werden (wahrscheinlich wegen der Vermeidung der vorher verwendeten Messingreinigungsutensilien). Auch eine Kontamination mit Fe konnte nicht mehr festgestellt werden.

Magnesium wurde in den ABS-Standards mit erhöhtem Gehalt von 20-36 mg kg⁻¹ gefunden, in dem ABS-Rohmaterial und dem ABS-0 Standard konnte es nur mit deutlich geringerem Gehalt von 0,2 mg kg⁻¹ bestimmt werden. Die LDPE-Proben zeigen in keiner der untersuchten Proben eine so hohe Magnesium Konzentration. In diesen Proben liegt der Gehalt von Magnesium bei 0,7 mg kg⁻¹. Schwefel wurde in den LDPE Proben mit 5 mg kg⁻¹ gefunden, die ABS-Proben weisen einen rund 10-mal höheren Schwefelgehalt auf.

Im organischen Standard ABS-OS-5 ist ein hoher Gehalt an Pb (5,3 mg kg⁻¹) festzustellen, der weder im anorganischen Standard ABS-AS-5 noch im Rohgranulat oder dem Blindwertstandard zu finden ist. Dies könnte auf einen mit Blei kontaminierten organischen Masterbatch zurückzuführen sein.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

Tabelle 20 Analytgehalte des ABS-Kalibriermaterials ermittelt durch Lösungsanalytik mittels ICP-MS nach Mikrowellenhochdruckaufschluss, semiquantitative Übersichtsanalyse; grau- als Additiv zugesetzte Elemente

ABS* – Rohgranulat vom Hersteller
 ABS-0 – Rohgranulat nach Schneckenextruder und Knetkammer
 ABS-OS-5; ABS-AS-5 – mit Additivelementen (Br, Cd, Cr, Cu, Fe, Sb) versetztes Rohgranulat

Element	Gehalt in mg kg ⁻¹			
	ABS*	ABS0	ABS-AS5	ABS-OS5
Li	6,0	6,0	4,9	5,0
Al	0,3	0,4	0,7	0,6
B	0,3	0,2	0,2	0,4
Ba	0,0	0,0	0,1	0,1
Ca	3,1	0,8	1,3	1,1
Cd	0,0	0,0	26,9	23,7
Cr	0,0	0,1	n.a.	21,4
Cu	0,5	7,3	45,2	46,2
Fe	0,2	n.a.	n.a.	49,2
Mg	0,2	0,2	34,6	19,3
Na	1,8	0,6	2,0	2,9
Ni	0,2	0,2	0,2	0,2
P	0,5	0,1	0,4	0,4
Pb	0,0	0,0	0,5	5,3
Pd	3,0	2,4	2,8	3,4
S	61,1	62,7	77,4	62,8
Sb	0,0	0,1	83,3	62,3
Se	0,8	0,6	0,7	1,0
Sn	0,0	1,0	0,4	1,0
Zn	0,3	0,3	0,9	0,7

Die durch die Übersichtsanalyse ermittelten Additivgehalte können mit den durch matrixangepasste externe Kalibrierung bestimmten Werten (s. IV - Kapitel 1.3.1.2 Bestimmung der Additivgehalte mittels ICP-MS) verglichen werden und die Wiederfindung zwischen den Kalibrierungen ermittelt werden. Es zeigen sich sehr gute Übereinstimmungen zwischen den ermittelten Gehalten. Für Chrom zeigt sich im organischen Zusatz eine Wiederfindung des Vergleichswertes von 92-105 %, die anorganischen Zusätze konnten nicht analysiert werden. Eisen und Kupfer weisen Wiederfindungen von 93-98 % bzw. 85-93% auf und für Antimon beträgt die Wiederfindung zwischen 90 und 98 %. Nur Cadmium zeigt eine geringere Wiederfindungsrate von 80 %. Die niedrigeren Wiederfindungsraten könnten ihre Ursache in der geringeren Säurekonzentration von 1% HNO₃ der namix-Standardlösung, bzw. der anderen Matrixzusammensetzung (2% HNO₃ und 2% HCl) der hamix-Standardlösung im Vergleich zu 5 % HNO₃ der Aufschlusslösungen haben. Dies kann zu Matrixeffekten im Plasma führen und einen Unterschied in der Empfindlichkeit der Bestimmung der Analyte ausmachen.

Zusammenfassend ergeben sich Kontaminationen der Kalibrierstandardproben durch die Verarbeitung mit den mechanischen Geräten, wo speziell Fe- und Cr-Kontaminationen festgestellt wurden. Durch Reinigung des Extruders mittels Messingbürste kam es zu Kontaminationen mit Cu und Zn. Weiterhin können die Masterbatche verunreinigt sein und somit die Standards mit Kontaminationen belasten. Die Optimierung des Produktionsprozesses führte zu einer starken Reduktion der Kontaminationen. Dennoch ist bei der Vielzahl an Quellen für Kontaminationen eine quantitative Einarbeitung über Schneckenextruder und Knetkammer schwierig und es müssen vor Nutzung der Kunststoffe als Kalibriermaterial für die Laserablation die genauen Gehalte der Additive ermittelt werden. Für die weniger kontaminationsanfälligen Elemente wie Cd und Sb ist das Produktionsverfahren geeignet, um diese als Additive quantitativ in Kunststoffmatrices einzuarbeiten.

1.3.1.2 Bestimmung der Additivgehalte mittels ICP-MS

Um die präzisen Additivgehalte in den Kunststoffstandardmaterialien zu ermitteln, eignet sich das Verfahren der externen matrixangepassten Kalibrierung. Dazu wurden die Lösungen der Aufschlüsse der Blindwertkalibriermaterialien LDPE-0 und ABS-0 mit Multielementflüssigstandards versetzt und die erhaltene Standardadditionskalibrierung als matrixangepasste externe Kalibrierung für die quantitative Analyse der Standardmaterialien verwendet. Dadurch werden Matrixeffekte durch eventuell vorhandene nicht vollständig mineralisierte Kohlenstoffspezies in den Aufschlusslösungen kompensiert.

Die Messungen von Kontrollproben in bestimmten Intervallen erlauben eine Überprüfung der Analysen und Anbindung der Messungen der Probenaufschlusslösungen an die anfangs aufgenommene Kalibrierung. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der ICP-MS mit pneumatischer Verneblung als Probeneinlasssystem liegen im Bereich von 1 ng kg^{-1} für Cd bis hin zu 150 ng kg^{-1} für Kupfer. In Tabelle 21 sind sie bezogen auf den Feststoff (Einwaage 60 mg) sowie auf die untersuchten Aufschlusslösungen dargestellt.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

Tabelle 21 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der ICP-MS von Lösungen ermittelt aus den Standardabweichungen der Messungen des Blindwertes ABS-0 nach DIN 32645 Leerwertmethode

links - bezogen auf die Konzentration in der Aufschlusslösung

rechts - bezogen auf den Feststoff bei 60 mg Probeneinwaage

LR – niedrige Auflösung

MR – mittlere Auflösung

Lösung	NWG	BG	Feststoff	NWG	BG
	[ng kg ⁻¹]	[ng kg ⁻¹]		[mg kg ⁻¹]	[mg kg ⁻¹]
⁶³ Cu (LR)	228	684	⁶³ Cu (LR)	0,26	0,78
⁶⁵ Cu (LR)	265	796	⁶⁵ Cu (LR)	0,30	0,91
¹¹⁰ Cd (LR)	3	8	¹¹⁰ Cd (LR)	0,00	0,01
¹¹¹ Cd (LR)	1	4	¹¹¹ Cd (LR)	0,00	0,00
¹¹² Cd (LR)	5	14	¹¹² Cd (LR)	0,01	0,02
¹¹³ Cd (LR)	3	9	¹¹³ Cd (LR)	0,00	0,01
¹¹⁴ Cd (LR)	2	7	¹¹⁴ Cd (LR)	0,00	0,01
¹²¹ Sb (LR)	30	91	¹²¹ Sb (LR)	0,04	0,10
¹²³ Sb (LR)	19	56	¹²³ Sb (LR)	0,02	0,06
⁵² Cr (MR)	9	27	⁵² Cr (MR)	0,01	0,03
⁵³ Cr (MR)	7	21	⁵³ Cr (MR)	0,01	0,02
⁵⁶ Fe (MR)	74	221	⁵⁶ Fe (MR)	0,08	0,25
⁶³ Cu (MR)	140	419	⁶³ Cu (MR)	0,16	0,48
⁶⁵ Cu (MR)	145	434	⁶⁵ Cu (MR)	0,17	0,49
¹¹² Cd (MR)	13	39	¹¹² Cd (MR)	0,02	0,04
¹¹⁴ Cd (MR)	5	14	¹¹⁴ Cd (MR)	0,01	0,02
¹²¹ Sb (MR)	10	30	¹²¹ Sb (MR)	0,01	0,03
¹²³ Sb(MR)	17	51	¹²³ Sb(MR)	0,02	0,06

Es werden sehr niedrige Bestimmungsgrenzen im ng kg⁻¹-Bereich ermittelt. Die ermittelten Bestimmungsgrenzen im Bezug auf den Feststoff im µg kg⁻¹-Bereich zeigen, dass die genutzte Methode für die Analyse der Kunststoffstandardmaterialien mit Gehalten im unteren mg kg⁻¹-Bereich ausgezeichnet geeignet ist.

Die Analyse aller Standardmaterialien mittels ICP-MS nach Mikrowellenhochdruckaufschluss zeigte, wie auch schon in der Übersichtsanalyse, Kontaminationen vor allem durch Kupfer und Eisen. Bei dem dreifachen Aufschluss einer Probe je Standardsatz war ein leichter Trend zu beobachten, der erste Hinweise auf die Homogenität der Einarbeitung der Additive in die Kunststoffmatrices gibt.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

Tabelle 22 relative Standardabweichung der Analysegehalte der Messungen von je 3 Aufschlüssen je einer Probe (Standard 5) der 6 Standardsätze

	LDPE RSD in %				ABS RSD in %		
	anorganisch	gemischt	organisch		anorganisch	gemischt	organisch
Cu	10,8	1,1	1,4	Cu	2,4	1,5	1,1
Cd	1,4	1,0	1,6	Cd	0,6	0,9	1,7
Sb	0,6	6,0	2,6	Sb	1,0	1,6	1,3
Cr	n.a.	4,1	3,9	Cr	n.a.	0,7	2,7
Fe	6,0	3,3	3,6	Fe	n.a.	n.a.	3,2
	anorganische Additive						
	organische Additive						

So wie die Dreifachbestimmung der organischen Additive zumeist geringere relative Standardabweichungen auf als die Analyse in den Standardsätzen mit anorganischen Additivzusätzen (s. Tabelle 22). Weiterhin sind die relativen Standardabweichungen in den Kunststoffproben auf ABS-Basis geringer. Die höchsten Abweichungen finden sich bei der Bestimmung von Kupfer in anorganischer Form in der LDPE-Matrix. Die Homogenität der Einarbeitung der Additive in die Kalibriermaterialien wird noch einmal in einem späteren Kapitel - 1.4 Homogenität der Additiveinarbeitung - gesondert behandelt und ist für die Nutzung der Standardmaterialien für mikroanalytische Techniken von entscheidender Bedeutung.

Eisen konnte in der anorganischen Form (Fe_2O_3) in den ABS-Standardsätzen nach Aufschluss mit HNO_3 nicht bestimmt werden. Deshalb wurde für die Bestimmung von Eisen dem Aufschluss HCl zugesetzt und es musste folglich wegen der höheren Gasentwicklung auf ein Mikrowellensystem mit Druckausgleich gewechselt werden. Die Analyse der Aufschlusslösungen ermöglichte die Gehaltsbestimmung der anorganischen Eisenverbindungen in der ABS-Matrix.

Einige Additivelemente konnten mit dem Verfahren des Mikrowellenaufschlusses und anschließender ICP-MS nicht analysiert werden. Brom konnte aufgrund der geringen Empfindlichkeit der ICP-MS bei der Messung dieses Elements, sowie der Flüchtigkeit beim Mikrowellenaufschluss, nicht bestimmt werden. Weiterhin ist Chrom als Cr_2O_3 in beiden Matrices nicht bestimmbar, da es unter den gewählten Aufschlussbedingungen nicht löslich ist.

Deswegen wurden alternative Methoden für eine quantitative Chrombestimmung (s. IV - Kapitel 1.3.2 DC-arc-OES und 1.3.3 ETV-ICP-OES), sowie für die Verifizierung der Schmelzaufschluss mit anschließender Analyse mittels ICP-OES angewendet. Für die Bestimmung der Bromgehalte in den Matrices wurde die RFA (s. IV - Kapitel 1.3.4 RFA) genutzt.

1.3.2 DC-arc-OES

Die Methode der DC-arc-OES ist eine direkte Feststoffmethode mit der vor allem die refraktären Additive (bspw. Cr_2O_3) der Analyse zugänglich gemacht werden können.

Die ersten Untersuchungen am Gleichstrombogen von unveraschten LDPE-Proben zeigten einen nicht reproduzierbaren Abbrand der Elektrode. Das Polymer spritzte heraus und verbrannte sehr ungleichmäßig. Eine vorherige Veraschung des in den Graphitelektroden eingewogenen Polymers in einem Muffelofen bei 500°C sorgt dagegen für einen deutlich gleichmäßigeren Abbrand und ermöglicht eine Quantifizierung über mit flüssigen Standardlösungen dotierten Graphitpulvern.

Die quantitativen Ergebnisse für die Analyse des Standardsatzes LDPE-AS sind in Tabelle 23 aufgeführt.

Tabelle 23 *Quantitative Analyseergebnisse der Bestimmung der Additivgehalte der Kunststoffkalibrierstandards LDPE-AS mittels DC-arc-OES; Unsicherheit aus Standardabweichung der 3-fach Bestimmung*

	Cu 324,7 nm mg kg ⁻¹ ±		Referenz ¹ mg kg ⁻¹ ±		Cr 267,7 nm mg kg ⁻¹ ±		Referenz ² mg kg ⁻¹ ±		Fe 240,4 nm mg kg ⁻¹ ±		Referenz ¹ mg kg ⁻¹ ±	
LDPE-AS1	39	14	34	7	41	5	33	1	27	16	21	2
LDPE-AS2	73	6	67	13	3	0,4	7	0,2	58	4	51	6
LDPE-AS3	42	5	38	8	53	9	48	1	51	8	42	5
LDPE-AS4	80	7	86	17	41	10	38	2	33	5	31	4
LDPE-AS5	80	22	69	14	18	1	21	1	76	13	64	8
LDPE-AS6	45	28	35	7	8	3	10	1	12	8	12	1
R^2	0,986				0,999				0,985			
NWG [mg kg ⁻¹]	2,7				1,0				9,5			
BG [mg kg ⁻¹]	8,2				3,0				28,5			

¹ aus Messungen mittels ICP-MS nach Mikrowellenhochdruckaufschluss

² aus ETV-ICP-OES Messungen

Die ermittelte Nachweisgrenze für Antimon (NWG $28,5 \text{ mg kg}^{-1}$) ist für die Quantifizierung in den MaxLaP-Polymeren nicht ausreichend, weswegen die ermittelten Gehalte dieser Additive in Tabelle 23 nicht aufgeführt sind. Cadmium wurde auf zu empfindlichen Emissionslinien gemessen ($228,8 \text{ nm}$ und $232,1 \text{ nm}$). Bei der gewählten Probenmenge kommt es zu einer Übersättigung des Detektors. Die Wahl unempfindlicherer Linien (bspw. $361,0 \text{ nm}$) könnte die Bestimmung ermöglichen.

Die niedrigste Nachweisgrenze wird bei den MaxLaP-Additiven für Chrom mit 1 mg kg^{-1} erreicht. Auch ist der Korrelationskoeffizient mit $0,999$ besser als für die übrigen Analyten. Die Quantifizierung des anorganischen LDPE Standardsatzes hinsichtlich der Chromgehalte ist sehr vielversprechend. Es werden Wiederfindungen von $80\text{-}120\%$ der mittels ETV-ICP-OES ermittelten Werte erzielt.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

Die Präzision der Messergebnisse für Kupfer und Eisen ist deutlich geringerer und es werden schlechtere Korrelationskoeffizienten ihrer Kalibrierfunktionen erhalten als bei der Analyse von Chrom. Dies ist auf eine inhomogenere Verteilung dieser Additive in diesem Standardsatz der MaxLaP-Polymere zurückzuführen (s. IV - Kapitel 1.4 Homogenität der Additiveinarbeitung), sowie möglicher Kontaminationen während des Veraschens der polymeren Matrix im Muffelofen.

Die Verifizierung der Methode durch Analyse des Kunststoffkandidatenreferenzmaterials BAM-H002 ergab für Chrom einen Gehalt, mit recht hoher Unsicherheit, der aber mit den Ergebnissen aus der Isotopenverdünnungsanalyse übereinstimmt.

Gehalt in mg kg ⁻¹	
Analyseergebnis	Vergleichswert
506 ± 70	466,6 ± 2,7

Die Analyse mittels DC-arc-OES ist eine schnelle Methode, deren Empfindlichkeit aber nicht für die Quantifizierung der MaxLaP-Polymere ausreichend ist. Auch ist diese Methode mit sehr hohem Arbeitsaufwand verbunden und somit nur bedingt routinetauglich bzw. automatisierbar. In dieser Arbeit wurde sie deshalb nur für die Quantifizierung des anorganischen LDPE-Standardsatzes (LDPE-AS1-LDPE-AS6) genutzt und auch nicht weitergehend optimiert. Als alternative Methode, die ebenfalls auf der optischen Emissionspektrometrie beruht, wurde die ETV-ICP-OES herangezogen.

1.3.3 ETV-ICP-OES

Die elektrothermische Verdampfung sollte vor allem für die Chromoxidbestimmung in den Standardmaterialien genutzt werden. Die übrigen Additive bis auf Brom, das während der Probenvorbereitung im Muffelofen verdampft und nur eine geringe Empfindlichkeit bei der ICP-OES aufweist, wurden simultan mitbestimmt.

Vor der Analyse wurden die Proben in einem Muffelofen bei 500°C verascht, was die Plasmastabilität während der Analyse gewährleistet und eine Kalibrierung gegen eingetrocknete flüssige Multielementstandardlösungen ermöglicht. Die Veraschung der Proben kann auch in einem Veraschungsschritt vor der eigentlichen Analyse direkt in der ETV-Einheit erfolgen. Dabei werden die gebildeten Gase nicht in das Plasma geleitet, sondern über ein Ventil abgeleitet. Jedoch hat die räumliche Trennung der Veraschung und der Verdampfung der Analyten einige Vorteile. Durch die gleichzeitige Veraschung der Proben reduziert sich die Analysezeit und für alle Proben sind die Veraschungsparameter identisch. Weiterhin ist die Anwendung längerer Temperaturprogramme möglich. Der ETV-Ofen ist nach der Messung einer Probe stark mit Modifierngas belastet, was zu Analytverlusten bei der Veraschung der nachfolgenden Probe führt

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

und durch die Nutzung des Muffelofens umgangen werden kann. Nachteilig bei der Arbeit mit einem Muffelofen können Kontaminationen durch die längere Probenvorbereitung sein.

Vor der Routinemessung aller 52 Kalibrierstandardproben wurde die Methode hinsichtlich der Aufgabenstellung optimiert. Die Matrixabtrennung wurde in einem separaten Muffelofen durchgeführt und die veraschten Proben anschließend mittels ETV-ICP-OES analysiert. Die LDPE-Standardmaterialien zeigten nach Veraschen keinen sichtbaren Rückstand mehr. ABS-Proben zeigten einen schwarzen Rückstand in den Graphitschiffchen. Der Einfluss des Rückstandes auf die Quantifizierung wurde untersucht.

1.3.3.1 Wahl der Emissionslinien

Für die Elementanalyse mittels ICP-OES ist die Wahl der spektralen Linien essentiell. Bei der Nutzung von sehr empfindlichen Emissionslinien kommt es schnell zu einer Überladung des Detektors und die Kalibrierfunktion ist nicht in ihrem linearen Bereich. Zu unempfindliche Linien zeigen zumeist höhere Nachweisgrenzen. Weiterhin sollten die ausgewählten Linien nicht durch Interferenzen überlagert sein. In ersten Experimenten wurden verschiedene Linien in Bezug auf ihre Nachweisgrenzen und ihren linearen Bereich der Kalibrierfunktionen überprüft.

Die folgende Tabelle 24 gibt einen Überblick über die betrachteten Emissionslinien. Die für die Analyse der Standardmaterialien genutzten Linien sind gekennzeichnet.

Tabelle 24 Nachweisgrenzen in absoluten Mengen Analyt für die Spurenelementbestimmung mittels ETV-ICP-OES sowie Bestimmungsgrenzen für eine Probeneinwaage von 5 mg; Kalibrierung über getrocknete Standardlösungen; **grau** - die für die Quantifizierung der Kunststoffmaterialien genutzten Linien

	NWG BG mg kg ⁻¹				NWG BG mg kg ⁻¹		
	nm	ng	5 mg Probe		nm	ng	5 mg Probe
Cd	226,5	0,1	0,1	Fe	234,3	8,9	5,3
	228,8	0,2	0,1		235,9	8,8	5,3
	326,1	0,3	0,2		248,3	9,9	6,0
	361,0	0,5	0,3		248,8	9,6	5,8
Cr	266,6	1,2	0,7	Sb	271,9	9,0	5,4
	276,6	1,4	0,8		272,0	8,9	5,3
	285,5	1,3	0,8		274,6	9,2	5,5
	301,7	1,6	1,0		Pb	261,4	1,9
Cu	302,4	1,1	0,7	Sb ^a	217,5	13	7,8
	222,7	0,4	0,2		231,1	11	6,4
	224,2	0,7	0,4		217,5	2,0	1,2
	249,2	1,3	0,8		231,1	1,8	1,1

^a – ohne zusätzliche Addition von CCl₂F₂

Für jeden Analyten wurde mindestens eine Emissionslinie mit einer in dem Messbereich guten Linearität (bis 640 ng Elementmenge absolut), sowie für die Anforderungen hinreichende Nachweisgrenzen ermittelt (Cd 361,0 nm, Cr 302,4 nm, Cu 224,2 nm, Fe 272,0 nm, Sb 217,5 nm). Die

Korrelationskoeffizienten bei der Aufnahme der flüssigen Kalibrierung sind für alle Analyten $> 0,99$. Die Analytgehalte in den Kunststoffmaterialien reichen von 5-80 mg kg⁻¹, was bei einer Einwaage von 5 mg einer absoluten Analytmenge von 25-400 ng entspricht. Die niedrigste Nachweisgrenze wurde für Cadmium auf der Emissionslinie 226,5 nm bestimmt. Allerdings ist diese Linie zu empfindlich und es musste für die Quantifizierung der Kunststoffstandardmaterialien auf die unempfindlichere Linie 361,0 nm zurückgegriffen werden.

Die Nachweisgrenzen wurden auch durch die Analyse der Blindwertproben LDPE-0 und ABS-0 bestimmt. Hierbei wurden ähnliche Nachweisgrenzen ermittelt. Nur Cu und Fe zeigten höhere Nachweisgrenzen aufgrund der Kontamination der Materialien mit diesen Elementen im Herstellungsprozess. Weiterhin ist eine Kontamination mit Fe während der Probenvorbereitung im Muffelofen schwer zu vermeiden.

1.3.3.2 Temperaturprogramm und Gasphasenmodifizier

Der ETV-Ofen kann Proben bis zu einer Temperatur von 2800°C erhitzen. Diese Temperatur ist für die Chromoxidbestimmung (Sdp. Cr₂O₃ ~ 4000°C^[318]) nicht ausreichend. Weiterhin ist die Beanspruchung des Ofens und somit der Verschleiß, deutlich höher als bei niedrigerer Temperatur. Darum wurde nur mit einer maximalen Temperatur von 2250°C gearbeitet. Bei dieser Temperatur wird eine vollständige Verdampfung von Chromoxid nur unter Zugabe eines Gasphasenmodifizier erreicht.

Mit Verwendung von Freon CCl₂F₂ als Modifizier konnten die komplette Verdampfung von Chromoxid erreicht werden (s. Abbildung 27 a) und zusätzlich die Memoryeffekte der Analyse von Cr, Fe, Cu drastisch reduziert werden. Ohne die Nutzung von CCl₂F₂ werden Blindwerte von rund 10 % der Analysegehalte der vorher untersuchten Proben und eine Verschleppung bis zu 3 Messungen nach der Probe (s. Abbildung 27 b) beobachtet.

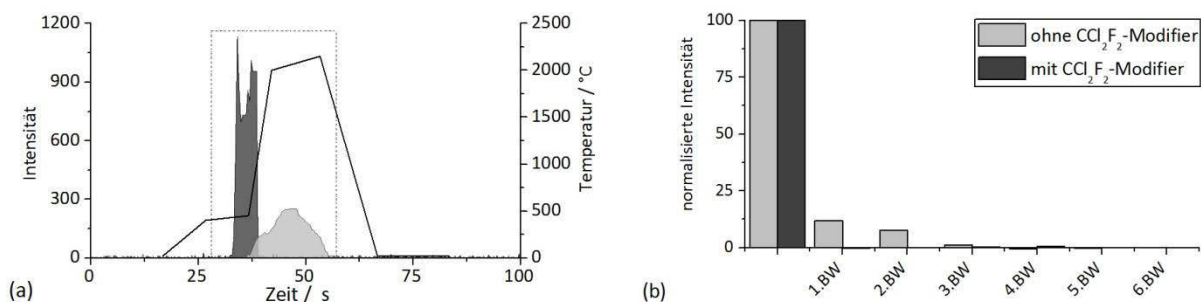


Abbildung 27 a – Zeitabhängige Nettolinienintensität für die Bestimmung von Chrom mittels ETV-ICP-OES mit und ohne Nutzung der Modifizergases CCl₂F₂ mit eingezeichnetem Temperaturprogramm für die Messung der Kunststoffstandardmaterialien sowie eingezeichnetem Integrationsbereich für die Quantifizierung; b – Messung von Blindwerten nach Messung einer eingetrockneten Multielementstandardlösung (160 ng Absolut Elementmenge sind auf 100 % normiert) mit und ohne Verwendung von CCl₂F₂

Die vollständige Verdampfung der Analyten führt ebenfalls zu einer Verbesserung der Präzision der Messungen. Für Cu und Cd können RSD-Werte einer 5-fach Bestimmung von 1,8 % bzw.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

1,9 % erreicht werden. Cadmium zeigt ohne Verwendung des Modifizergases RSD's von 26 % und Kupfer von 13 %.

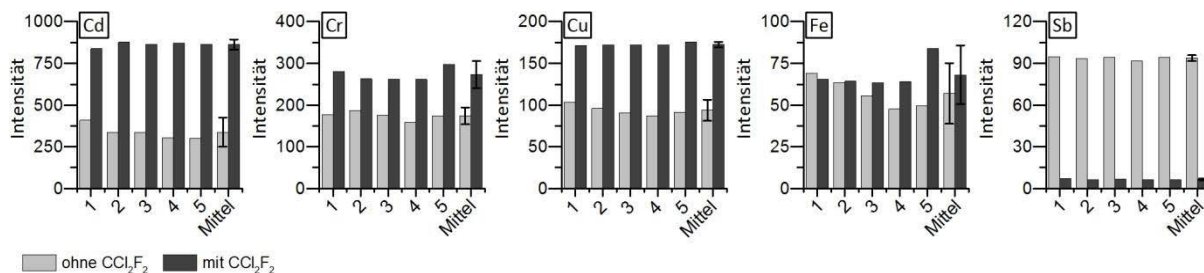


Abbildung 28 Integrierte Signalintensitäten von 5 Bestimmungen eingetrockneter Multielementstandardlösungen mittels ETV-ICP-OES mit und ohne Nutzung von CCl_2F_2 als Modifizergas

Eisen und Chrom zeigen nur eine geringe Verbesserung der Präzision bei der Bestimmung mit Freon. Möglich sind hier Kontaminationen durch die Probenvorbereitung. Um den Einfluss dieser möglichst gering zu halten wurde bei der Analyse der Kalibrierstandardmaterialien ein Grubbs-Test durchgeführt.

Die Verwendung von Freon führt aufgrund einer vollständigen Verdampfung der Analyten zu einer deutlichen Erhöhung der Nachweisstärke. Für die Bestimmung von Cadmium wird die höchste Steigerung der Empfindlichkeit mit einem Faktor von 3 festgestellt. Cadmium ist ein typischer Carbiddbildner. Carbide sind schwerflüchtig. Der Zusatz von Freon unterdrückt die Carbiddbildung und führt zur Bildung leichtflüchtiger Halogenide. Cr, Cu und Fe zeigen eine Erhöhung der Empfindlichkeit um den Faktor 1,5. Für Antimon führt die Zugabe des Modifiers zu einer Reduzierung der Empfindlichkeit um den Faktor 10 und die Quantifizierung ist nicht möglich. Der Verzicht auf den Modifier führt zu einer Reduzierung der Nachweisgrenze bei der Antimonbestimmung, sowie einer Erhöhung der Präzision (RSD-Werte von 10 % auf 2 % bei einer 5-fach Bestimmung).

Da die Bestimmung der übrigen Analyten vor allem Chrom Vorrang hatte, wurde Antimon nur in einigen ausgewählten Proben ohne Freonzugabe bestimmt.

1.3.3.3 Matrixangepasste Quantifizierung der ABS-Kalibriermaterialien

Nach der Veraschung der Kunststoffe im Muffelofen zeigten die ABS-Proben Rückstände in den Graphitschiffchen. Da Matrixrückstände zu einer fehlerhaften Quantifizierung mit eingetrockneten flüssigen Kalibrierstandards führen können, wurde eine Standardadditionskalibrierung auf dem Blindwertmaterial ABS-0 durchgeführt und mit der einer externen Kalibrierung verglichen. Die bei der Messung erhaltenen Kalibrierfunktionen sind in Abbildung 29 aufgeführt.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

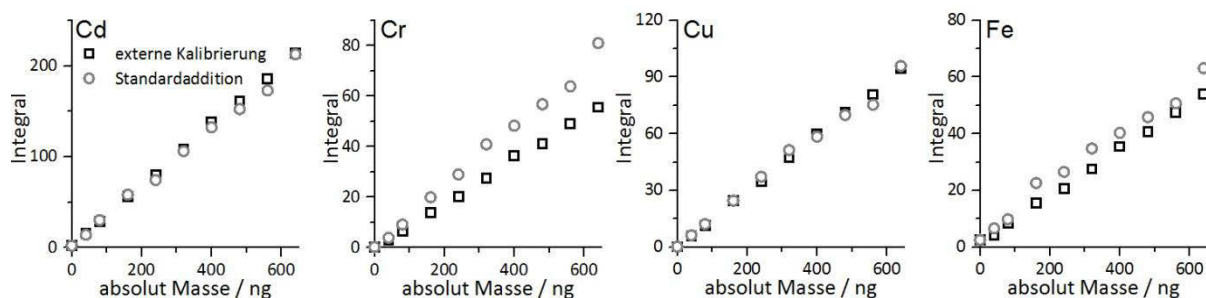


Abbildung 29 Vergleich verschiedener Kalibrierstrategien (externe Kalibrierung und Standardaddition auf veraschten ABS-Rohpolymergranulat) für die ETV-ICP-OES

Die Kalibrierfunktionen der externen Kalibrierung und der Standardadditionskalibrierung haben ähnlich Steigungen für die Analyten Cd, Cu und Fe. Cr jedoch weist eine deutlich höhere Empfindlichkeit bei der Standardadditionskalibrierung auf (Faktor von $\sim 1,5$).

Die Bestimmung von Chrom in dem Kandidatenreferenzmaterial BAM-H001 führt bei Nutzung der externen Kalibrierung zu einem Überbefund. Die Nutzung der Standardadditionskalibrierfunktion auf dem Blindwert ABS-0 für die Quantifizierung von BAM-H010 ergab den zertifizierten Wert für Chrom. Die Ursache hierfür liegt in der nicht vollständigen Matrixabtrennung, was zu einer zusätzlichen Plasmabelastung und anderem Verdampfungsverhalten führt und somit die Anbindung an eingetrocknete Standardlösungen einschränkt. Cadmium und Blei wurden ebenfalls in dem Referenzmaterial und in den Kandidatenreferenzmaterialien bestimmt und lieferten ausgezeichnete Wiederfindungen der zertifizierten Werte.

Tabelle 25 Analyse der Kandidatenreferenzmaterialien BAM-H005, -H008, -H009 und dem zertifizierten Material BAM-H010 (alle ABS); Unsicherheit aus 2-facher Standardabweichung der 5-fach Bestimmung

	Cd	Cr	Pb
BAM-H005 (mg kg ⁻¹)			
ETV-ICP-OES	178	44 ± 2	16 ± 1
Referenzwert ^a	181,2 ± 0,4	45,6 ± 0,1	15,3 ± 0,1
BAM-H008 (mg kg ⁻¹)			
ETV-ICP-OES	2,7 ± 0,5	5,6 ± 0,9	26 ± 1
Referenzwert ^a	2,7 ± 0,1	6,8 ± 0,2	24,6 ± 0,1
BAM-H009 (mg kg ⁻¹)			
ETV-ICP-OES	51 ± 1	26 ± 1	6,0 ± 0,1
Referenzwert ^a	49,9 ± 0,1	25,7 ± 0,1	5,58 ± 0,02
BAM-H010 (mg kg ⁻¹)			
ETV-ICP-OES	94 ± 1	473 ± 26	490,0 ± 50
Referenzwert ^b	93 ± 5	470 ± 36	479 ± 17

^a Referenzwert durch Isotopenverdünnungsanalyse

^b zertifizierter Referenzwert

1.3.3.4 Bestimmung der Additivgehalte mittels ETV-ICP-OES

Bei einer rückstandslosen Veraschung ist die Quantifizierung über eine externe Kalibrierung möglich. Die Bestimmung von Chrom in den ABS-Kalibrierstandards sollte zur Quantifizierung über Standardaddition erfolgen. Die Messungen der LDPE-Standards wurden ohne das Verfah-

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

ren der Standardaddition durchgeführt. Die Tabelle 26 gibt die Elementgehalte der Kunststoffstandards mit hohen und niedrigen Gehalten wieder.

Tabelle 26 *Quantitative Analyseergebnisse der Bestimmung der Kunststoffkalibrierstandards mit hohen und niedrigen Gehalten ermittelt durch Analyse mittels ETV-ICP-OES; Unsicherheit aus 2-facher Standardabweichung der 5-fach Bestimmung*

ABS	Cd 361,0		Cr 302,4		Gehalt in mg kg ⁻¹ Cu 224,2		Fe 272,2		Sb 217,5	
	low	high	low	high	low	high	low	high	low	high
anorganische Additive										
ETV-ICP-OES	5,5±0,3	56,0±1,3	7,3±0,2	77,8±3,0	11,7±4,0	57,3±1,2	8,7±1,3	60,0±1,5	21,6±4,0	209,6±6,4
Einwaage ^a	5,9±0,4	59,0±4,2	5,2±0,3	50,1±3,3	4,8±0,3	46,8±3,3	5,1±0,4	46,7±3,3	21,6±1,5	212,3±15
Referenzwert ^b	5,6±0,1	54,1±0,6	7,6±0,6	72,5±6,0	9,6±0,3	60,1±2,2	7,4±0,6	52,2±4,2	20,9±0,8	214,2±4,3
organische Additive										
ETV-ICP-OES	4,7±0,6	53,0±0,8	3,9±0,3	49,8±1,7	15,9±6,4	69,6±1,3	7,9±1,9	55,6±3,1	13,8±2,2	155,3±3,2
Einwaage ^a	4,8±0,3	49,9±3,5	5,1±0,4	51,6±3,6	5,0±0,3	49,5±3,4	4,9±0,3	50,2±3,5	15,7±1,1	157,6±11
Referenzwert ^b	4,9±0,2	50,7±2,0	5,5±0,3	54,1±3,2	12,2±0,2	69,0±1,4	5,5±0,3	49,8±3,0	15,0±0,9	151,8±4,6

LDPE	Cd 361,0		Cr 302,4		Gehalt in mg kg ⁻¹ Cu 224,2		Fe 272,2		Sb 217,5	
	low	high	low	high	low	high	low	high	low	high
anorganische Additive										
ETV-ICP-OES	4,8±0,3	47,2±0,4	3,9±0,2	49,4±3,4	12,4±5,2	62,7±16	11,0±8,8	55,2±14	-	-
Einwaage ^a	4,9±0,3	50,2±3,5	3,7±0,2	49,7±3,4	7,2±0,6	50,0±4,3	5,0±0,6	49,8±6,0	-	-
Referenzwert ^b	4,4±0,1	43,4±1,3	n,a	n,a	9,2±1,8	48,2±9,6	7,1±0,8	52,7±6,3	-	-
organische Additive										
ETV-ICP-OES	5,6±0,1	56,1±2,8	6,1±0,7	41,8±6,4	32,5±2,5	78,8±7,5	8,6±2,9	52,1±5,7	-	42,4±7,8
Einwaage ^a	5,2±0,4	49,5±3,7	5,4±0,4	49,4±3,4	4,3±0,3	43,6±3,0	4,5±0,3	46,1±3,3	-	53,6±3,8
Referenzwert ^b	5,3±0,2	49,1±1,5	5,8±0,4	40,7±2,9	29,7±3,0	71,0±7,1	6,3±0,4	44,2±3,0	-	44,5±3,6

^a berechnet durch Verdünnung der Masterbathe mit Rohpolymergranulat

^b Ermittelt durch ICP-MS/für Chromoxid ICP-OES

Die Quantifizierung der Standardmaterialien über die ETV-ICP-OES zeigt für alle Analyten gute Wiederfindungen mit den Werten, die über ICP-MS nach Mikrowellenhochdruckaufschluss bzw. für Chromoxid nach Schmelzaufschluss und anschließender Analyse mittels ICP-OES ermittelt worden sind. Der Gehalt für Chrom der aus der Einwaage der Masterbathe berechnet wurde weicht stark ab, was auf einen höher konzentrierten Masterbatch hinweist (s. IV – Kapitel 1.3.4 RFA).

Die Ergebnisse der Bestimmung der Gehalte der anorganischen Additive Fe und Cu zeigen vor allem in der LDPE-Matrix aufgrund der Homogenität der Einarbeitung eine geringe Präzision. Die Präzision der Methode ist bei hinreichender Homogenität der Verteilung der Additive jedoch hervorragend und die ETV-ICP-OES ist für die Spurenanalyse in Kunststoffmaterialien sehr gut geeignet.

1.3.4 RFA

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine schnelle Methode ohne aufwendige Probenvorbereitung. Durch die Analyse mit der RFA sollte die quantitative Einarbeitung von Brom, welches durch die übrigen genutzten Analyseverfahren nicht zugänglich ist, in die Kunststoffmaterialien überprüft werden.

1.3.4.1 Einfluss der Messzeit

Bei der RFA ist die Messzeit ein entscheidender Parameter für die Präzision und Nachweisstärke der Messung. So wurde die Messdauer von 30 s auf 50 s in jedem Messmodus erhöht um präzisere Ergebnisse zu erhalten. Damit konnten die Messunsicherheiten bei der Bestimmung der Additivgehalte reduziert werden. Die Tabelle 27 gibt eine Übersicht über den Einfluss der Messzeit bei der Messung des ZRM BAM-H010.

Tabelle 27 *Abhängigkeit der Unsicherheit von der Messzeit; ermittelte Unsicherheit bei der 6-fachen Gehaltsbestimmung von BAM-H010 mittels RFA*

	Zert. Gehalt		Gehalt RFA		30 s	50 s
	mg kg ⁻¹	±	mg kg ⁻¹	±	%	%
Cr	470	36	420	2	3	0,4
Cd	93	5	118	7	45	7
Br	240	21	215	3	8	1
Pb	479	17	486	6	9	1

Weiterhin zeigt sich bei der Quantifizierung des zertifizierten ABS-Standards, dass es zu Matrixeffekten kommt und die Bestimmung zu Minder- und Überbefunden bei der Analyse der ABS-Kalibrierstandards führt. Es wurden Korrekturfaktoren mit Hilfe von zertifizierten Referenzmaterialien bestimmt und die ermittelten Gehalte in den ABS-Standardmaterialien so korrigiert. Dies war nur für die in dem Referenzmaterial vorhandenen Elemente möglich; für Fe und Sb ist mit einer Abweichung in der Bestimmung zu rechnen, da keine mit diesen Elementen eingearbeiteten zertifizierten Kalibriermaterialien vorlagen.

1.3.4.2 Bestimmung der Additivgehalte mittels RFA

Die Kunststoffstandards enthalten nur geringe Gehalte an Analyten (5-50 mg kg⁻¹). In Abbildung 30 sind die Röntgenfluoreszenzspektren der analysierten Kunststoffstandardmaterialien aufgetragen.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

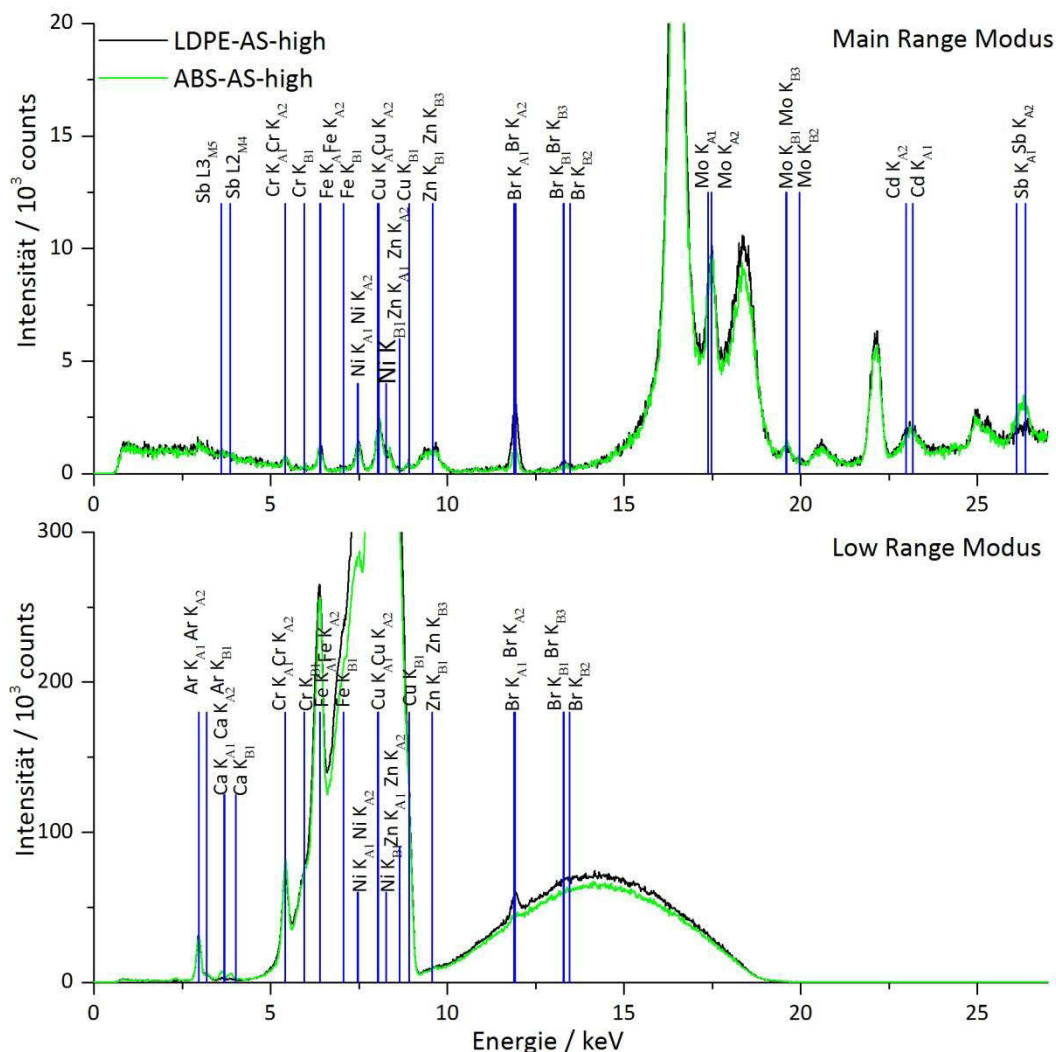


Abbildung 30 Röntgenfluoreszenzspektren der anorganischen Kalibrierstandardmaterialien LDPE-AS-high und ABS-AS-high im Main Range Modus mit $5\ \mu\text{A}$, einem Mo-Filter und einer Anregungsenergie von 50 keV und im Low Range Modus mit $5\ \mu\text{A}$, einem Cu-Filter und einer Anregungsenergie von 20 keV; mit eingezeichneten Fluoreszenzlinien

Die mit RFA aufgenommenen Spektren zeigen für Br, Fe, Cu deutliche Signale bei Anregung mit 50 keV (Main Range Modus). Die Fluoreszenzlinien von Sb liegen im Bereich der Rayleigh- und Compton-Streuung. Die Fluoreszenzsignale von Chrom werden von der Bremsstrahlung überdeckt. Die Anregung mit 20 keV (Low Range Modus) ermöglicht durch eine Verschiebung der Bremsstrahlung die Bestimmung von Chrom. Antimon zeigt keine auswertbare Fluoreszenzstrahlung im unteren Anregungsbereich.

Die Analyse der Einelementmasterbatche (ABS-1-ABS-11; LDPE-1-LDPE-11) sollte die quantitative Einarbeitung der Elemente belegen, da die Gehalte der Kalibrierstandardmaterialien auf Grundlage dieser Gehalte berechnet wurden. Die Messungen mittels ETV-ICP-OES (vergl. IV - Kapitel 1.3.3 ETV-ICP-OES) zeigten für die Einarbeitung von Chromoxid in die ABS-Kalibrierstandardmaterialien deutlich erhöhte Gehalte. Die Überprüfung des Chrom-ABS-Masterbatches sollte klären, ob dieser höhere Gehalte als angenommen enthält.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

In der Abbildung 31 sind die durch Röntgenfluoreszenzanalytik bestimmten Gehalte gegen die aus der Einwaage der Elementverbindungen berechneten Gehalte aufgetragen.

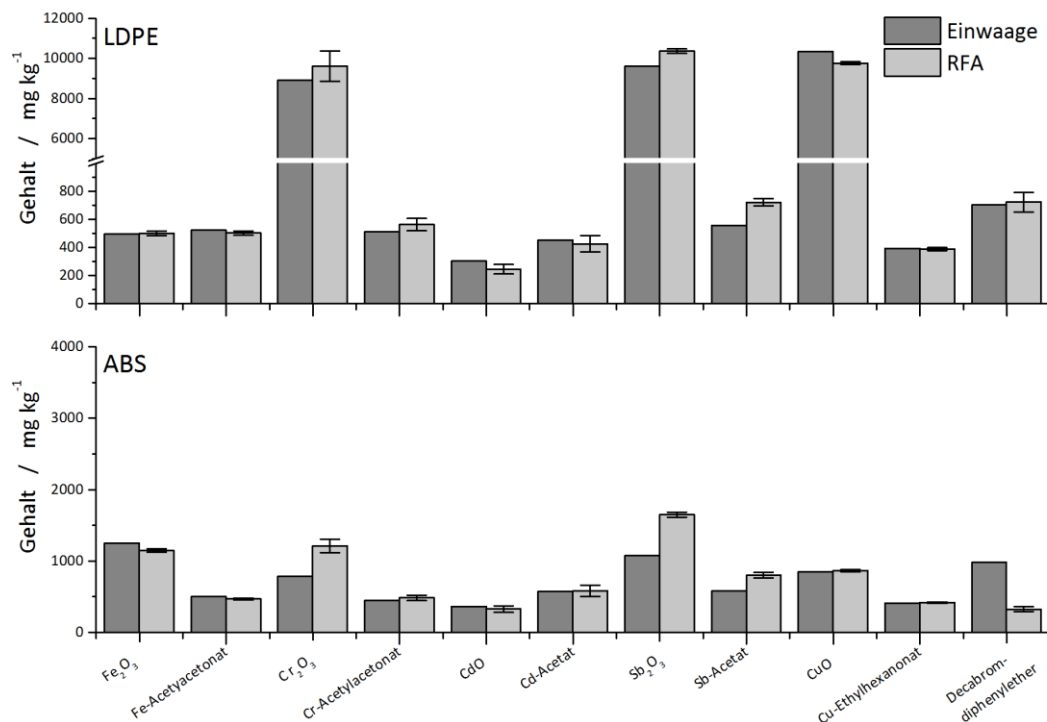


Abbildung 31 Additivgehalte der Masterbathe ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse und durch Berechnung aus der Einwaage der Elementverbindungen und Verdünnung mit Rohpolymergranulat durch Extrusion

Die Spezies der eingearbeiteten Verbindung ist bei der Röntgenfluoreszenzanalyse nicht relevant. Die ermittelten Gehalte von Cd, Cu und Fe zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus den Einwaagen der Elementverbindungen berechneten. Die Einarbeitung der Elemente in die Masterbathe ist demnach quantitativ erfolgt. Allerdings ist auch hier zu berücksichtigen, dass der Röntgenfluoreszenzanalysator für die Quantifizierung von LDPE-Proben kalibriert worden ist und für Fe, Cu und Sb kein zertifizierter ABS-Standard vorlag.

Antimon kann aus den oben genannten Gründen nicht zufriedenstellend quantifiziert werden. Für Chrom werden bei der Analyse des anorganischen Chrom-LDPE-Masterbatches ebenfalls sehr gute Wiederfindungen erzielt. Die Bestimmung des ABS-Chromoxid-Masterbatches weist auf einen deutlich erhöhten Gehalt in diesem hin. Die Gehalte von Chromoxid in den entsprechenden ABS-Standards wurden hinsichtlich des höheren Gehaltes des Masterbatches angepasst. Die Analysen mittels ETV-ICP-OES bestätigen diese höheren Gehalte.

Analysen nach Aufschluss oder nach Veraschen ermöglichen aufgrund der Flüchtigkeit von Decabromdiphenylether keine Brombestimmung. Die Röntgenfluoreszenzanalytik ermöglicht diese. Der LDPE-Brom-Masterbatch zeigt eine ausgezeichnete Wiederfindung mit dem berechneten Wert, wohingegen der Brom-Masterbatch auf ABS Basis einen sehr deutlichen Minderbefund von nur rund einem Drittel aufweist. Die Analyse von Brom im zertifizierten

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

Referenzmaterial BAM-H010 zeigt keinen Bromminderbefund, so kann ein Matrixeffekt ausgeschlossen werden. Auf Grundlage der ermittelten Bromgehalte wurden die Gehalte in den ABS-Kalibrierstandardmaterialien neu berechnet.

Die Bestimmung der hohen Gehalte in den Masterbatches war unproblematisch möglich. Die deutlich niedrigeren Gehalte in den Standardmaterialien sind nur mit höheren Unsicherheiten oder gar nicht möglich. Die folgende Abbildung 32 gibt die Ergebnisse der Bestimmung der LDPE- und ABS-Kalibrierstandards mit hohen und niedrigen Gehalten wieder.

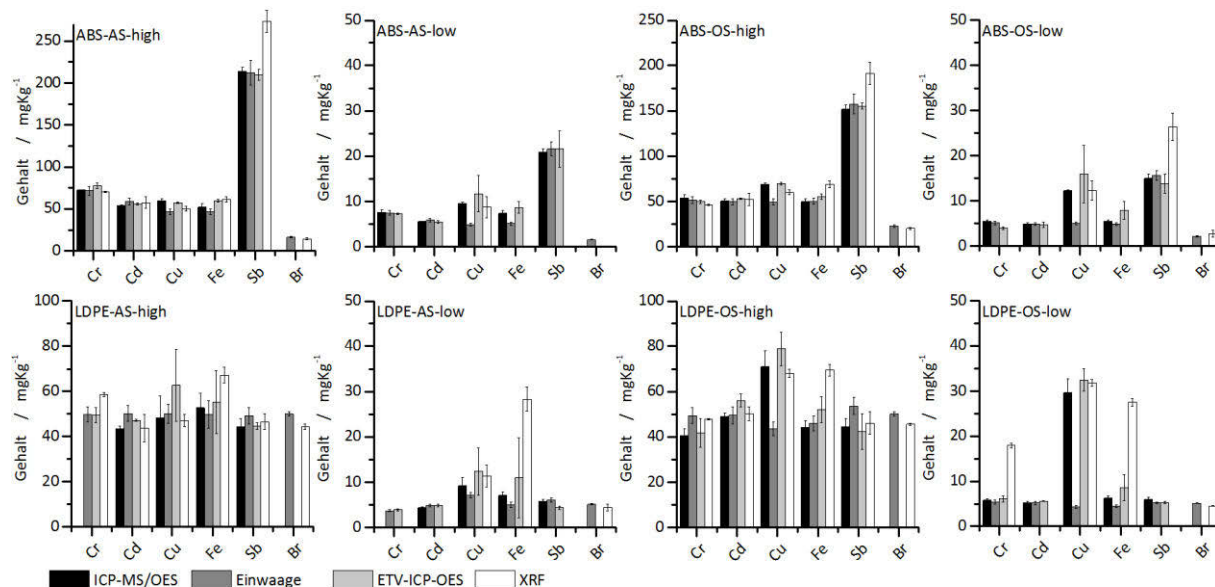


Abbildung 32 Additivgehalte der Standardkalibriermaterialien mit hohen und niedrigen Gehalten; ermittelt durch ICP-MS nach Mikrowellenaufschluss bzw. für Chromoxid nach Schmelzaufschluss und ICP-OES, ETV-ICP-OES nach Veraschen, RFA und berechnet durch Einwaage der Enelementmasterbathe und Verdünnung mit Rohpolymer

In der Abbildung 32 sind für Chrom und Brom die nach Analyse der Masterbathe neu berechneten Gehalte aufgeführt. Die RFA zeigt für die hohen Gehalte gute Übereinstimmungen mit den Ergebnissen der anderen verwendeten Analyseverfahren.

Die niedrigen Gehalte konnten mit der RFA aufgrund ihrer Nachweisstärke nicht präzise bestimmt werden oder liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Antimon kann wie bei der Analyse der Masterbathe nicht fehlerfrei bestimmt werden. Für Fe werden im ABS- und LDPE-Standardatz Mehrbefunde von $\sim 18 \text{ mg kg}^{-1}$ erhalten. Dies ist auf Matrixeffekte der RFA zurückzuführen. So ist die quantitative Bestimmung von Fe ohne geeignete Referenzmaterialien fehlerbehaftet. Trotz allem eignet sich die RFA zur Überprüfung der Einarbeitung von Eisen in die Kunststoffkalibriermaterialien und zur Überprüfung der über andere Verfahren ermittelten Gehalte (s. Abbildung 33). Um Matrixeffekte besser abschätzen zu können, sind auch in der RFA zertifizierte Referenzmaterialien unersetzlich.

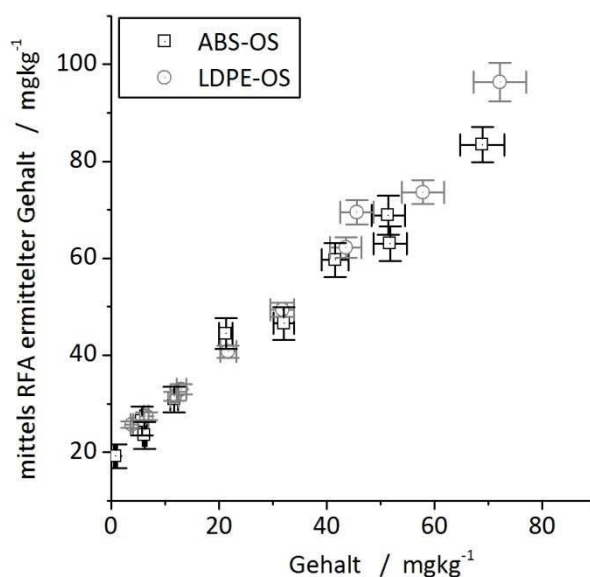


Abbildung 33 Mittels RFA ermittelte Fe-Gehalte in den Kunststoffstandardsätzen LDPE-OS und ABS-OS aufgetragen über den Gehalten bestimmt durch ICP-MS Analyse nach Mikrowellenaufschluss

Da die Bestimmung der Gehalte der Additive in Kunststoffmaterialien mittels RFA nahezu zerstörungsfrei ist, können die analysierten Proben für weitere Versuche genutzt werden. Bei längeren Messserien kann es zu einer Veränderung der Matrix durch die Röntgenstrahlung kommen, was bei längerer Bestrahlung des ZRM BAM-H010 festgestellt wurde^[16].

1.4 Homogenität der Additiveinarbeitung

Nicht nur die quantitative Einarbeitung der Additive in die Kunststoffmatrix ist von entscheidender Bedeutung, sondern auch die Homogenität der Verteilung der Additive im Kunststoffkalibriermaterial. Die LA-ICP-MS ist eine mikroanalytische Technik mit nur sehr geringem Probenvolumen, eine homogene Einarbeitung der Additive in die Kunststoffmatrix ist demnach essentiell für die Verwendung der Materialien als Kalibrierstandards für die LA-ICP-MS. Für die Untersuchungen der Homogenität der Einarbeitung wurden die LA-ICP-MS sowie die μ -SYRFA genutzt. Beide Techniken sind Mikrostrahltechniken, die das Betrachten von sehr kleinen Probenvolumina ermöglichen.

Die Kenntnis des beprobten Volumens ist wichtig für die Einschätzung der erhaltenen Daten. Bei einem größeren beprobten Volumen spielen kleine lokale Additivcluster eine geringere Rolle. Die Angabe des beprobten Volumens ist demnach von entscheidender Bedeutung für die ermittelte Homogenität. Das untersuchte Volumen ergibt sich bei der Laserablation aus dem Materialabtrag pro Puls (s. IV - Kapitel 4.1.2 Weißlichtinterferometrie) sowie der verwendeten Pulsanzahl für die untersuchte Probe. Das beprobte Volumen bei der Analyse mittel μ -SYRFA ergibt sich aus der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in die Matrix, sowie der Transmission der ausgesendeten Fluoreszenzstrahlung. Unter Kenntnis der Matrixzusammensetzung (s. IV - Kapi-

tel 1.1 Elementarzusammensetzung der Kunststoffe) und der Additivdotierung kann mit geeigneter Software (bspw. Henke http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html) die Transmission des Primärstrahles berechnet werden.

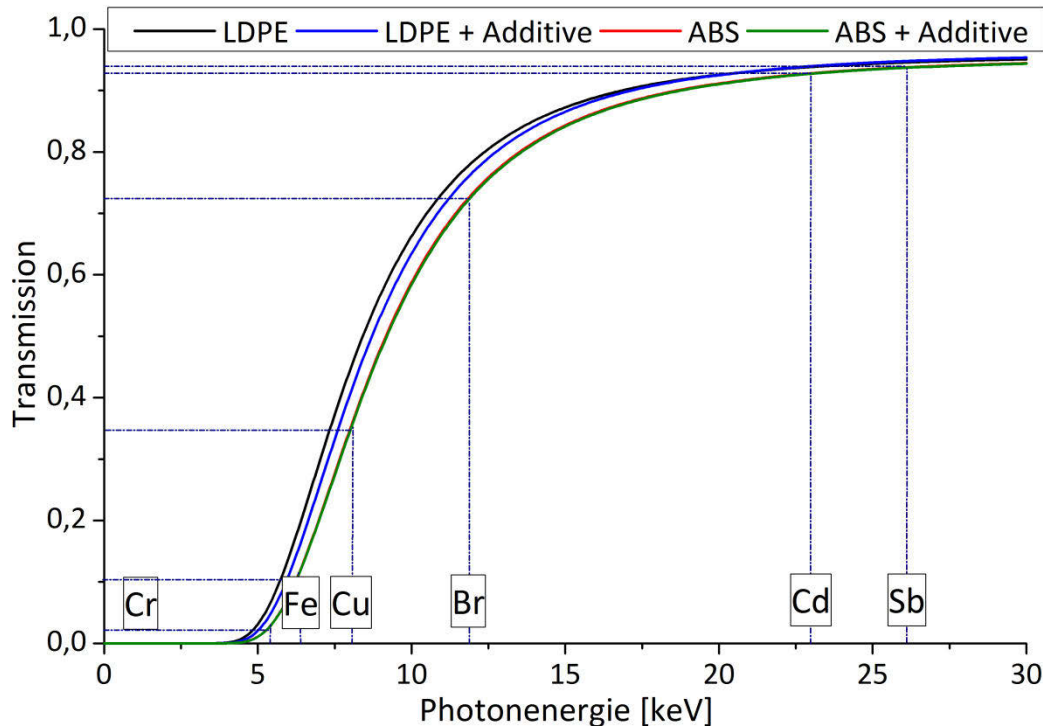


Abbildung 34 Abhängigkeit der Transmission von der Photonenergie in einer ABS-Matrix ($\rho=1,03 \text{ g cm}^{-3}$; Schichtdicke 2,3 mm) und low density Polyethylenmatrix ($\rho=0,92 \text{ g/cm}^{-3}$; Schichtdicke 2,3 mm) Daten jeweils von http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html

Der eingestrahelte Photonenstrahl von 45 keV durchdringt die gesamte Probe (Transmission 95 %) und kann die Additive über die komplette Schichtdicke anregen. Diese senden nach ihrer Anregung bei Rückkehr in den Grundzustand Photonen geringerer Energie aus. Für Photonen aus tieferen Schichten muss deswegen überprüft werden, ob diese noch den Detektor erreichen.

In Abbildung 34 ist die Abhängigkeit der Transmission von der Photonenergie aufgetragen. Selbst die Photonen von Cr mit einer Photonenergie von 5,405 keV weisen noch eine Transmission von ~ 5 % auf. Die Photonen von Cd und Sb werden durch die Matrix kaum beeinflusst. Sie weisen eine Transmission von über 90 % auf. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass die Anregung der Probe über die gesamte Schichtdicke erfolgte und Informationen aus jeder Tiefe zum Detektor gelangten. Die Transmission der leichteren Polyethylenmatrix ist etwas höher als die der ABS-Matrix. Deswegen erfolgt auch bei dieser eine Anregung über die gesamte durchstrahlte Probe. Das beprobte Volumen pro Messpunkt ist weiterhin durch den Messaufbau definiert. Es wird davon ausgegangen, dass der Primärstrahl aus der Synchrotronquelle mit einem Strahlquerschnitt von $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ die gesamte Probe durchdringt und die Additive anregt. Die Anregung durch Sekundärstrahlung wurde nicht betrachtet. Bei der gewähl-

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

ten 45°-Anordnung ergibt sich ein Messvolumen pro Messpunkt von $0,124 \text{ mm}^3$, dies entspricht bei einer Dichte von $0,93 \text{ g cm}^{-3}$ einer beprobten Masse von $120 \text{ }\mu\text{g}$ für LDPE pro Messpunkt und bei einer Dichte von $1,03 \text{ g cm}^{-3}$ für ABS einer beprobten Masse von $135 \text{ }\mu\text{g}$.

Tabelle 28 *Analysierte Probenvolumen mittels Mikrostrahltechniken*

	ABS	LDPE
	μg	μg
$\mu\text{-SYRFA}$	135	120
LA-ICP-MS (1 Puls)	0,013	0,018
LA-ICP-MS (400 Pulse)	5,0	7,2

Die beprobte Masse pro Messpunkt ist bei der $\mu\text{-SYRFA}$ demnach deutlich größer als bei der LA-ICP-MS, was bei der Betrachtung der Homogenität berücksichtigt werden muss.

1.4.1 LA-ICP-MS

1.4.1.1 Homogenitätsuntersuchungen im Linienscanmodus

Der Linienscanmodus der LA-ICP-MS ist eine schnelle Methode zur Überprüfung der Homogenität von Proben. Es wird mit einem Linienscan mit einer bestimmten Vortriebsgeschwindigkeit ein Teil der Probe ablatiert und mittels ICP-MS die transienten Analytsignale aufgenommen. Anschließend geben die erhaltenen relativen Standardabweichungen Hinweise auf die Homogenität des Materials.

Die Verwendung eines Quadrupolmassenspektrometers erlaubt dabei ein schnelles Umschalten zwischen den Massen der verschiedenen Analyten und somit eine Multielementbestimmung mit hoher zeitlicher Auflösung.

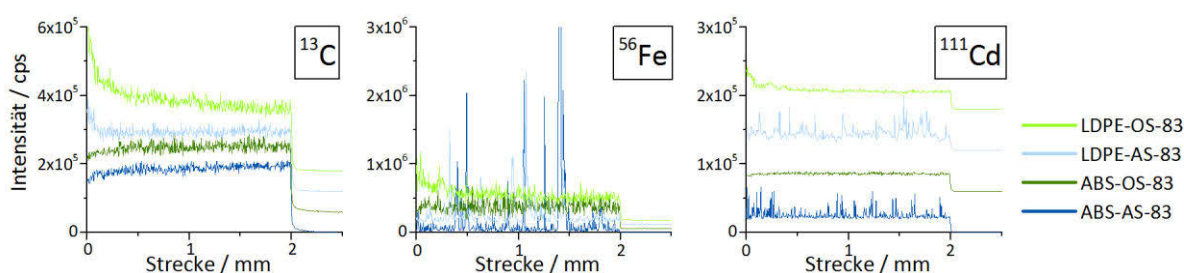


Abbildung 35 *Homogenitätsüberprüfung der Kalibrierstandardmaterialien im Linienscanmodus und Standardablationsparametern, Länge des Scans 2 mm, Versatz 60000 cps*

Aus den Aufnahmen des ^{13}C -Signals wird ersichtlich, dass es im Fall von ABS zu einer Signalerhöhung in den ersten 20-25 s der Ablation kommt, LDPE hingegen weist eine Abnahme der Signalintensität um $1/3$ auf. Dies kann mehrere Ursachen haben: Änderungen der Ablationstiefe während der ersten 20 s der Linienablation ($10 \mu\text{m s}^{-1}$ mit $200 \mu\text{m}$ Spotgröße), Auswascheffekte der Zelle oder das Schmelzen der Probe und somit Änderung der Ablationsbedingungen.

Für die Betrachtung der RSD's in Tabelle 29 wurde nur der Bereich ab 30 s nach Stabilisierung des ^{13}C -Signals herangezogen. Eine Nutzung des ^{13}C -Signals zur Korrektur dieser Fluktuationen wird in der Literatur kritisch diskutiert und wurde an dieser Stelle nicht durchge-

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

führt (vergl. IV - Kapitel – 4.2 Korrektur des unterschiedlichen Materialabtrages bei der Laserablation).

Tabelle 29 Relative Standardabweichung der Analytsignale einer Ablation im Linienscanmodus zur Beurteilung der Homogenität der Kunststoffkalibriermaterialien

	RSD / %						
	¹³ C	⁵² Cr	⁵⁶ Fe	⁶³ Cu	⁷⁹ Br	¹¹¹ Cd	¹²¹ Sb
ABS-AS-83	5	49	335	675	25	25	222
ABS-OS-83	6	33	27	23	26	5	79
LDPE-AS-83	6	35	150	63	15	35	47
LDPE-OS-83	7	16	18	18	15	7	22

Brom war in allen Materialien als Decabromdiphenylether eingearbeitet, weist jedoch in den ABS-Material höhere RSD's seines Signalverlaufs auf als im LDPE-Material. Dies könnte dem rund 1/3 niedrigeren Gehalt in dem ABS-Material und der damit verbundenen höheren Messunsicherheit verstärkt durch die geringe Empfindlichkeit bei der Bestimmung von Brom mittels LA-ICP-MS geschuldet sein.

Die übrigen Analyten zeigen einen klaren Trend, der eine homogenere Einarbeitung der organischen Additive in das polymere Material aufzeigt. Kupfer und Eisen weisen die geringste Homogenität auf und es sind sehr starke Signalausreißer zu erkennen. Die Statistik bei Durchführung eines Linienscans zur Überprüfung der Homogenität ist für definierte Aussagen unzureichend, ermöglicht aber eine sehr schnelle Abschätzung und Übersicht.

1.4.1.2 Imaging der Standardmaterialien

Durch mehrmalige Laserablation im Linienscanmodus mit definierten Vortrieb auf einer Probe und einem Versatz der einzelnen Linien, der der Spotgröße des eingesetzten Laserstrahles entspricht, kann eine Fläche ablatiert und die aufgenommenen ICP-MS-Signale den genauen Ortskoordinaten zuordnet werden. Es wird die Oberflächeninformation der Elementverteilung in dem betrachteten Bereich erhalten. Dieses Verfahren wird im Folgenden als Imaging bezeichnet.

Das Imaging liefert einen optisch sehr guten Überblick über die Häufigkeit und die Ausdehnung von inhomogenen Bereichen in der Probe. So können eventuell vorkommende ausgedehnte Cluster lokalisiert werden. Des Weiteren ist es ein schneller optischer Vergleich der Homogenität der Additivverteilung in verschiedenen Proben möglich.

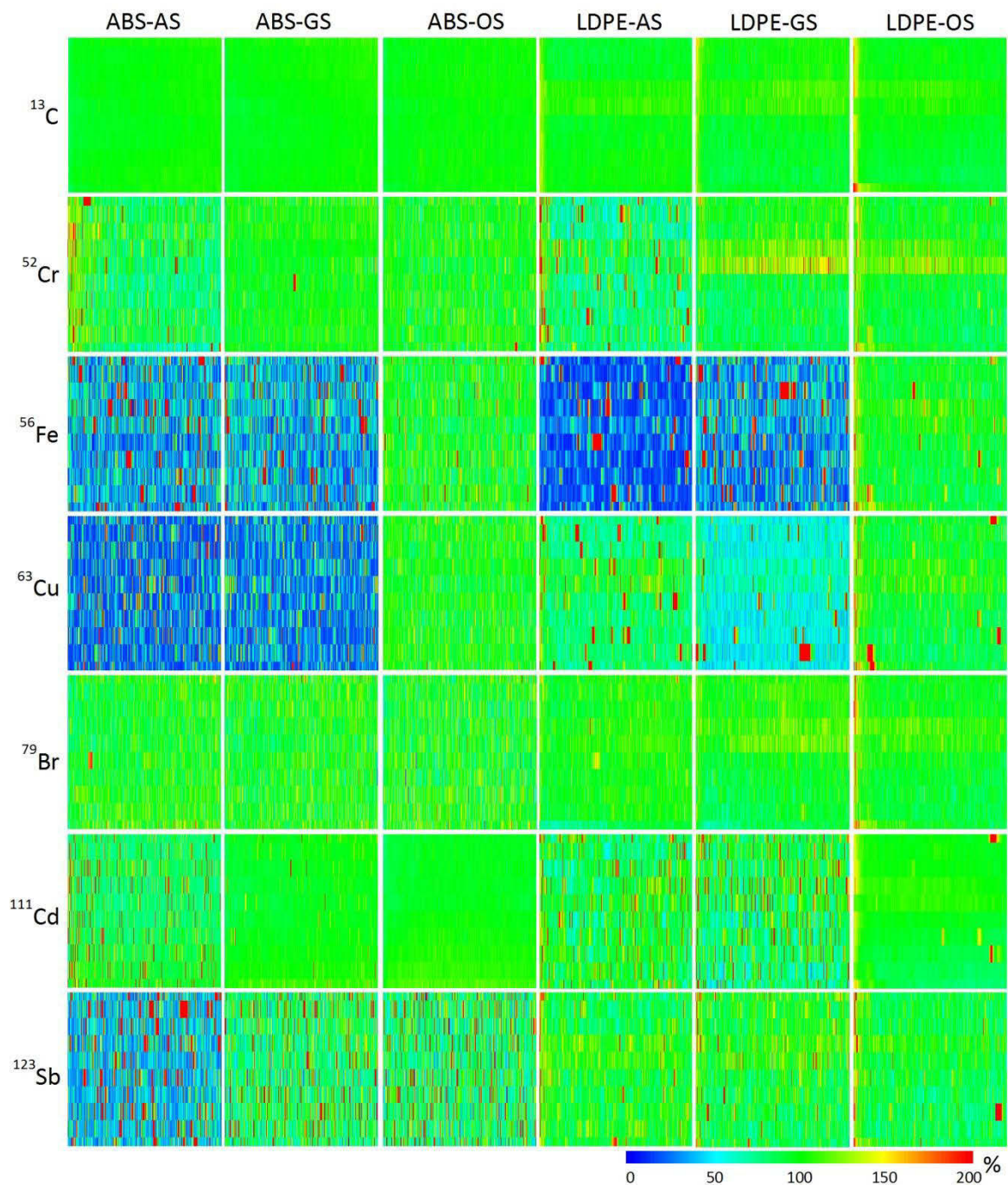


Abbildung 36 Verteilungsprofile der in die Kalibrierstandardmaterialien eingearbeiteten Additive dargestellt als prozentuale Abweichung vom Mittelwert; Aufnahmen der Standardsätze erhalten durch Ablation der Proben mit 83 mg kg^{-1} Gehalt jedes Standardsatzes mit einer Spotgröße \varnothing von $200 \mu\text{m}$ über einen Bereich von $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$

Auf den Images ist ebenfalls die deutlich inhomogenere Einarbeitung der anorganischen Additivverbindungen ersichtlich. Bei der Analyse von Antimon fiel ein Cluster auf, der eine Fläche von $0,8 \times 1 \text{ mm}$ maß (s. Abbildung 37).

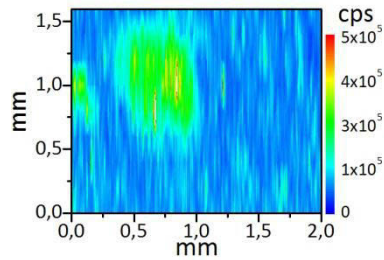


Abbildung 37 Verteilungsprofile der Sb-Verteilung in LDPE-AS-4

1.4.1.3 Homogenitätsuntersuchungen im Einzelpunktmodus

Im Einzelpunktmodus kann die Probe an mehreren Punkten unabhängig voneinander untersucht werden. Der Abstand zwischen den Punkten sollte so gewählt werden, dass es zu keiner Beeinflussung der Ablation durch redeponiertes Material aus den vorherigen Ablationen kommt.

Weiterhin ist bei Ablationen an sehr vielen Messpunkten auf die Ablagerungen von Ruß am Ablationsfenster zu achten. Die Messungen können in Blöcke von Messpunkten aufgeteilt und dazwischen das Ablationsfenster gereinigt werden. Nach Öffnung der Ablationszelle oder bei längeren Messungen, sollte eine Kontrollprobe gemessen werden, um eine Anbindung an die vorrausgegangenen Messungen zu ermöglichen.

In folgender Abbildung 38 sind Histogramme der relativen Standardabweichung der Messpunkte vom Mittelwert aller Messpunkte aufgetragen und eine Gaußsche-Normalverteilung angepasst. Eine enge Normalverteilung bedeutet eine bessere Homogenität und reproduzierbarere Bestimmung des betrachteten Additives. Es zeigt wie bei den Images das schon von vorherigen Untersuchungen bekannte Bild bei der Einarbeitung der verschiedenen Elementspezies in die polymeren Matrices. Besonders Fe und Cu in anorganischer Form weisen aufgrund nicht homogener Einarbeitung und Kontaminationen eine sehr breite Verteilung auf. Die Auswertung der relativen Standardabweichungen gibt einen Überblick über die Homogenität der einzelnen Standards, einzelne Ausreißer können diesen Wert jedoch sehr stark beeinflussen. Diese Ausreißer können bei der Aufnahme einer Kalibrierung bei ausreichend großer Anzahl der Messpunkte pro Kalibrierprobe mittels statistischer Verfahren detektiert und entfernt werden.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

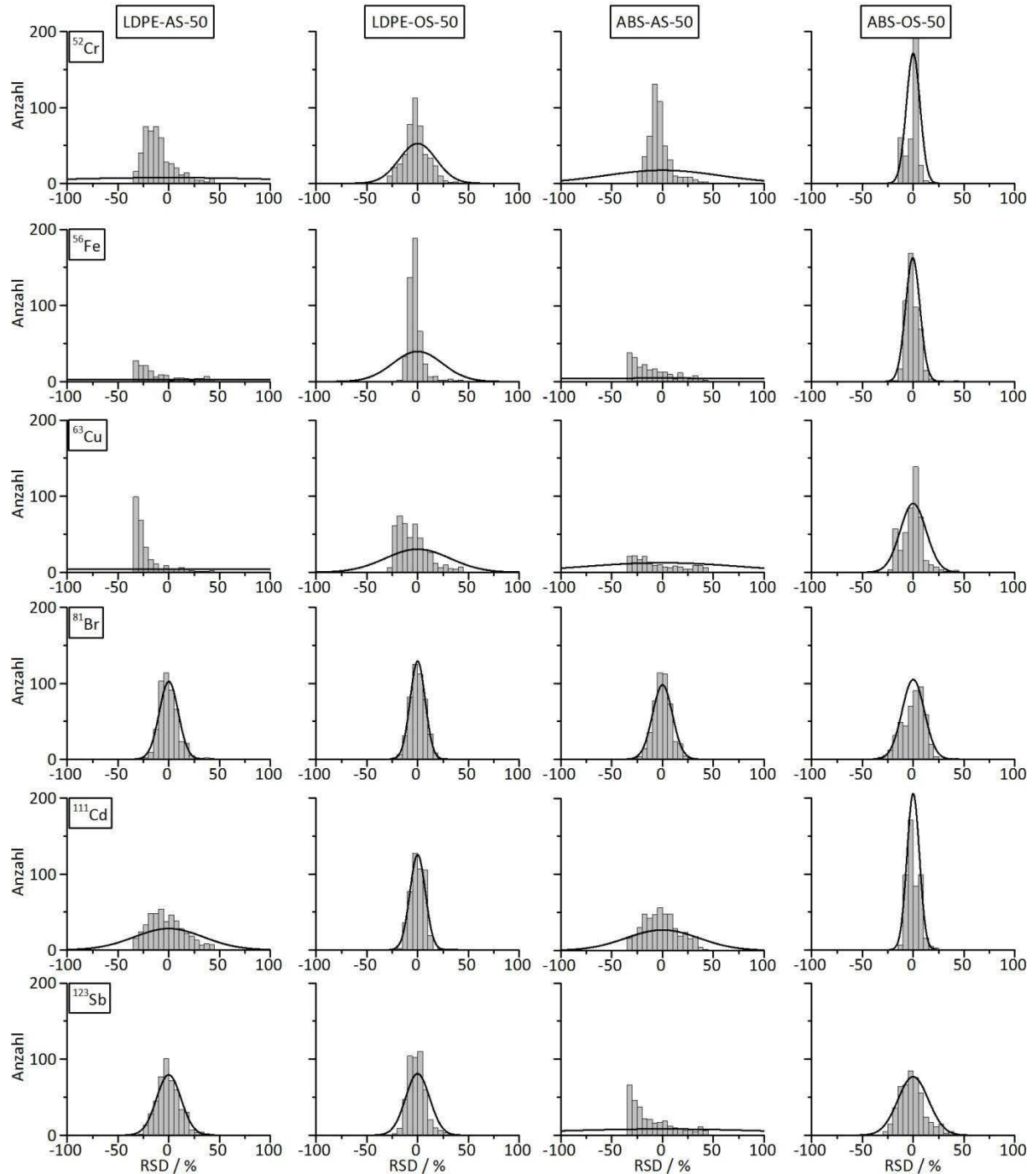


Abbildung 38 Histogramme der relativen Abweichung der 480 Messpunkte vom Mittelwert aller Messpunkte ermittelt durch LA-ICP-MS von LDPE- und ABS-Standardproben mit angepasster Normalverteilung

1.4.2 μ -SYRFA

Die μ -SyRFA ist wie die LA-ICP-MS eine mikroanalytische Technik mit nur sehr geringem Probenvolumen und eignet sich hervorragend für die Überprüfung der Homogenität von Materialien. Dazu wurde zerstörungsfrei an 140 Messpunkten der Kunststoffstandardmaterialien gemessen. Die folgende Abbildung 39 enthält ein Beispiel eines Fluoreszenzspektrums eines Messpunktes.

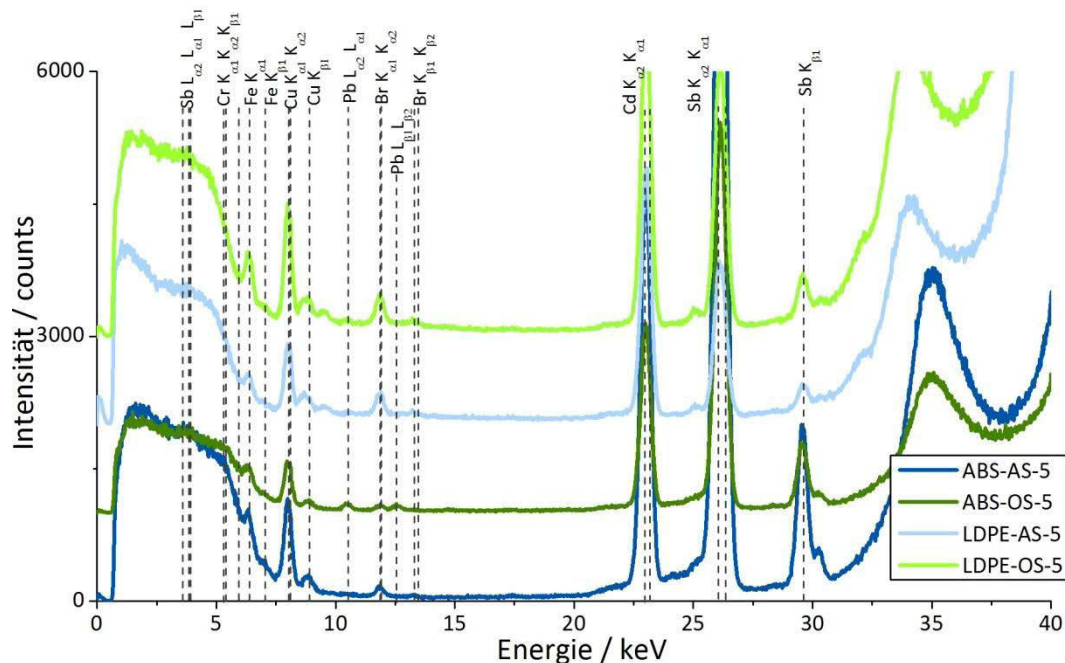


Abbildung 39 Röntgenfluoreszenzspektren je eines Messpunktes der der ABS-Probe 5 und LDPE-Probe 5; Versatz 1000 counts

Die Fluoreszenzsignale von Chrom werden bei den gewählten Messparametern stark von der Bremsstrahlung überlagert. Das Röntgenfluoreszenzspektrum des organischen Standards ABS-OS-5 zeigt deutliche Fluoreszenzbanden von Blei, was auch durch die Lösungsanalytik bestätigt wurde. Diese sind weder bei dem anorganischen Standard ABS-AS-5 noch bei dem organischen und anorganischen Standard des LDPE-Standards zu finden. So wurden bei der Auswertung der Spektren die übrigen in den Polymeren mittels spurenanalytischer Methoden ermittelten Elemente mit berücksichtigt. Die Additivelemente Fe, Cd, Sb, Cu, Br zeigen auswertbare Fluoreszenzsignale. Durch eine Reduktion der Energie des Primärstrahles wäre eine Messung von Chrom möglich. Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Messzeit an der Synchrotronquelle konnte dies im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Da die μ -SYRFA nahezu zerstörungsfrei ist, ist eine Bestimmung der methodischen Standardabweichung durch wiederholtes Messen desselben Messpunktes möglich. Die Standardabweichung einer Messung setzt sich zusammen aus der Standardabweichung der Methode und der Standardabweichung des Materials, sprich seiner Homogenität. Die methodische

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

Standardabweichung besteht aus einem statischen Anteil, der der Poissonverteilung gehorcht, sowie einem von einem Instrument abhängigen Anteil.

$$(Gleichung 11) \quad s_{gesamt}^2 = s_{Methode}^2 + s_{Material}^2$$

$$(Gleichung 12) \quad s_{gesamt}^2 = (s_{Instrument}^2 + s_{Statistik}^2) + s_{Material}^2$$

Durch Messungen an einer Stelle der Probe ist die Abweichung, die durch das Material verursacht wird gleich Null zu setzen. In diesem Fall entspricht die methodische Abweichung der gesamten Standardabweichung. Durch Berechnung der statischen Abweichung nach Poisson ist es möglich die instrumentelle Abweichung zu bestimmen.

Folgende Tabelle 30 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der methodischen Standardabweichung. Die instrumentelle Standardabweichung beinhaltet ebenfalls die Unsicherheit, die durch die EDV-Prozesse entstehen können. Die Ergebnisse belegen für Brom eine höhere Standardabweichung, die vor allem aus der geringeren Zählrate aufgrund der niedrigen Gehalte in dem Standard 5 (5 mg kg⁻¹) hervorgerufen wird. Für Eisen sind die Werte erhöht, da das Signal noch von der Bremsstrahlung überlagert wird. Cd und Sb belegen, dass die Methode mit optimierten Parametern sehr geringe instrumentelle Standardabweichungen von rund 1 % aufweist.

Tabelle 30 *ermittelte Standardabweichungen bei der Analyse von Kunststoffproben mittels μ -SYRFA*

	Fe	Cu	Br	Cd	Sb
<i>S_{Statistik} in %</i>	3,2	1,9	3,4	0,9	1,1
<i>S_{Instrument} in %</i>	6,3	2,3	5,0	0,5	0,8
<i>S_{Methode} in %</i>	7,0	3,0	6,0	1,1	1,3

Die erhaltenen Histogramme der relativen Abweichung der 140 Messpunkte vom Mittelwert sind in folgender Abbildung 40 aufgeführt. Die erhaltenen Gaußsche-Normalverteilungen sind deutlich schmaler als die bei der LA-ICP-MS ermittelten, was auf das rund 30-fach größere Probenvolumen pro Messpunkt bei der μ -SyRFA zurückzuführen ist (s. Tabelle 28).

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

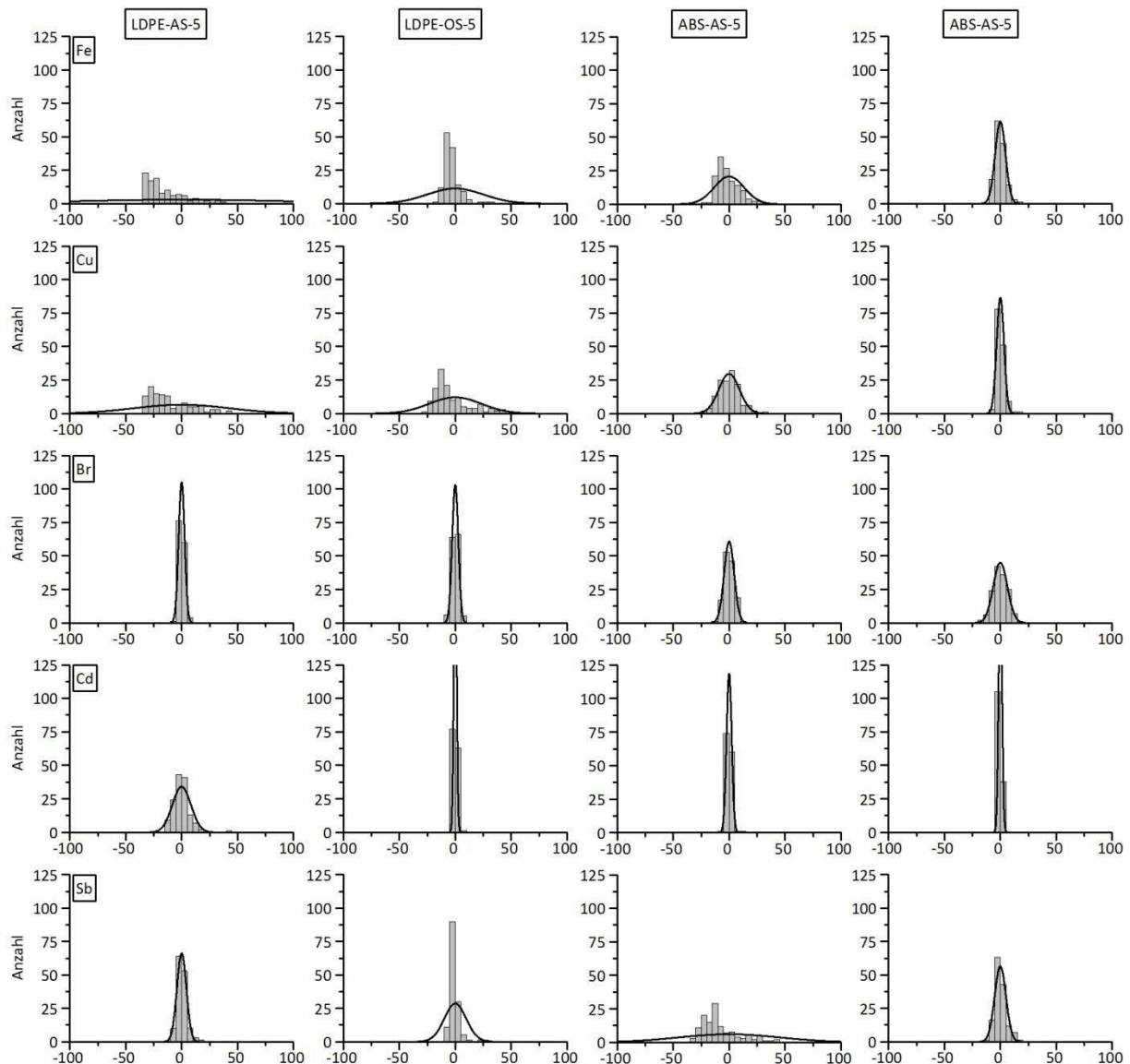


Abbildung 40 Histogramme der relativen Abweichung vom Mittelwert der 141 Messpunkte der μ -SYRFA Analyse der Polymeren Probenkörper

1.5 Bestimmung der chemischen Spezies von Additiven mittels XANES

Es ist bekannt, dass die chemischen Spezies des Analyten in Kalibriermaterialien für die LA-ICP-MS einen Einfluss auf die Empfindlichkeit der Messung haben kann^[234]. Die Bestimmung der chemischen Spezies ist mittels XANES-Messungen möglich. Am Beispiel von Eisen sollte dies für die Kunststoffstandards angewandt werden. Die erhaltenen normierten XANES-Spektren der dotierten Cellulosepresslinge, dem Cellulose Blindwert sowie des Kunststoffstandards LDPE-AS-5 sind in Abbildung 41 dargestellt.

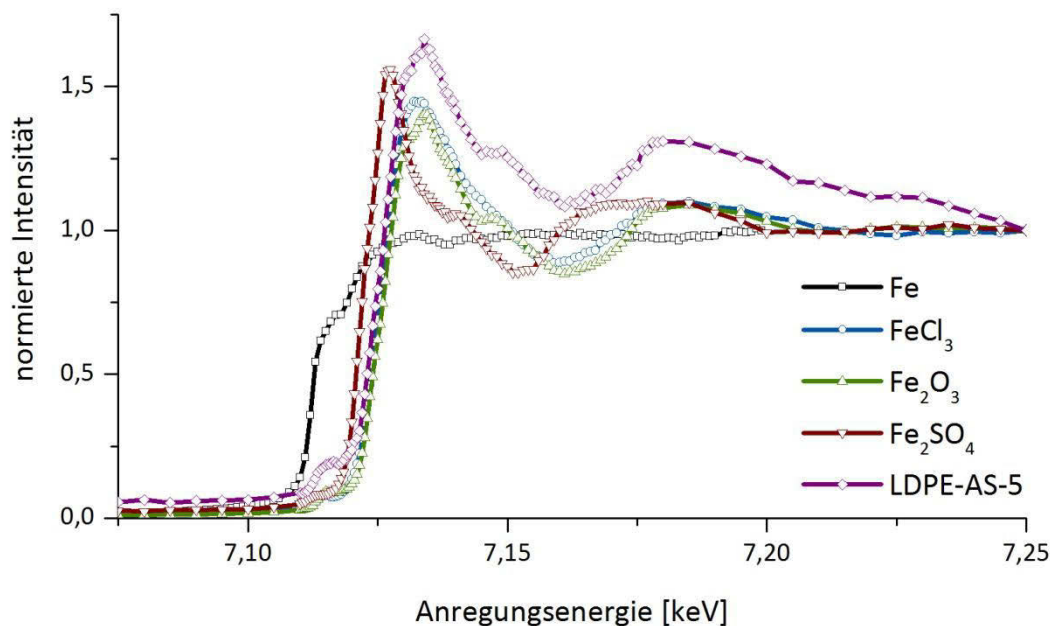


Abbildung 41 XANES-Spektren der dotierten Presslinge, der LDPE-AS-5 Standardprobe und reinem Eisen an der Eisenkante normiert auf Fluoreszenzsignal bei 7,25 keV

Die Spektren der Presslinge versetzt mit FeCl_3 , Fe_2SO_4 , Fe_2SO_3 und der Standardprobe LDPE-AS-5 zeigen eine Verschiebung der Absorptionskanten zu höheren Energien relativ zu reinem Eisen. Diese Verschiebung zu der Lage des neutralen Elements gibt Aufschluss über den Oxidationszustand des Elements. Die Abschirmung der kernnahen Elektronen nimmt bei Verringerung der Anzahl der Valenzelektronen ab. Die effektive Kernladung erhöht sich und damit erhöht sich ebenfalls die Bindungsenergie der kernnahen Elektronen.

Die XANES-Spektren von FeCl_3 und Fe_2O_3 sind wegen ihrer höheren Oxidationszahl im Vergleich zu Fe_2SO_4 zu noch höherer Energie verschoben^[319]. Der leichte Unterschied im Vergleich der Spektren von FeCl_3 und Fe_2O_3 hat die verschiedene chemische Umgebung des Eisens als Ursache. Nach der Fermi-Golden Regel für die Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen geht auch der Endzustand in die Übergangswahrscheinlichkeit ein. Dieser ist ab einer bestimmten Energie oberhalb der Absorptionskante abhängig von der lokalen Umgebung des Absorberatoms.

Die XANES-Spektren der LDPE-Proben belegen eine Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Energien. Vergleicht man die Energie der Kante, so ist diese nahe jener die für dreiwertiges Eisen in den Vergleichsproben erhalten wurde. Die LDPE-Proben wurden mit Fe_2O_3 als Additiv präpariert und der Vergleich der Probe LDPE-AS-5 mit dem Cellulosepressling der mit Fe_2O_3 präpariert wurde, weist ein ähnliches XANES-Spektrum auf. Die leicht ausgeprägte Schulter bei 7,15 keV unterscheidet das Spektrum von dem von FeCl_3 .

1.6 Zusammenfassung der Charakterisierung der Kalibrierstandardmaterialien

Vor Nutzung der hergestellten Kalibriermaterialien für die LA-ICP-MS sollten diese hinsichtlich ihrer Additivgehalte und Additivspezies, Homogenität, Elementarzusammensetzung und Dichte untersucht werden.

Die Bestimmung der Dichte der Materialien ist für die Berechnungen der durch die Laserpulse abgetragenen Masse notwendig und konnte mittels eines Piknometer präzise durchgeführt werden.

Des Weiteren wurden Elementaranalysen der Kalibriermaterialien, sowie der Rohpolymere durchgeführt. Hierbei ging es vornehmlich um die genaue Kenntnis des Kohlenstoffgehaltes in den Proben, da in späteren Versuchen eine Normierung auf die Kohlenstoffsignale bei der LA-ICP-MS untersucht werden sollte. Mittels des Standardverfahrens der Elementaranalyse konnten diese Gehalte ebenfalls sehr präzise bestimmt werden.

Für die Nutzung der Materialien als Kalibriermaterialien für die LA-ICP-MS ist die genaue Kenntnis der Additivgehalte unabdingbar. Die durch Berechnung aus der Einwaage und Verdünnung der Masterbatche ermittelten Additivgehalte in den Kalibriermaterialien, sollten ggf. nach Durchführung der quantitativen Spurenanalysen der Kalibrierstandardmaterialien sowie der Masterbatche korrigiert werden. Die Berechnung der Gehalte aus der Einwaage stellt sich besonders bei den durch den Prozess der Produktion stark kontaminationsanfälligen Additive (Cu, Fe, Cr) als nicht hinreichend genau dar. Durch Kontamination während der Prozedur der Materialherstellung kann der Abrieb von den Extrusions- und Knetsystemen in die Matrices eingearbeitet werden. Außerdem ist bei unzureichender Reinigung der Anlage eine Verschleppung der Analyten in die nächste Charge möglich. Eine Vermeidung der Kontamination mit ubiquitär vorkommenden Elementen ist ohne Nutzung von Reinräumen ebenfalls nicht realisierbar.

Da die Einarbeitung der Additivelemente in die Masterbatche durch den Schneckenextruder nicht quantitativ erfolgt, ist eine korrekte Berechnung der Additivgehalte der Kalibriermaterialien ohne Analyse der Masterbatchmaterialien nicht möglich. Der quantitativen Analyse kommt deshalb eine große Bedeutung zu. Im Rahmen der Arbeit wurden eine Reihe von Lösungs- bzw. Feststoff-basierter Analysenverfahren ausgearbeitet.

Die quantitative Analyse der Additivgehalte in den Kalibriermaterialien erfolgte mittels Lösungsanalytik nach Mikrowellen- bzw. Schmelzaufschluss an ICP-MS/OES-Systemen, sowie mit den direkten Feststofftechniken DC-arc-OES, ETV-ICP-OES und RFA. Diese Techniken ergänzen sich und ermöglichen eine vollständige Charakterisierung der Elementspuren in Kunststoffmaterialien.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

Die vollständige Mineralisation der Matrices durch geeignete Mikrowellenaufschlüsse und Lösung der Analyten in geeigneten Säuren ermöglicht die Quantifizierung der Analytgehalte in den Kunststoffproben mittels Standardlösungen. Für den vollständigen Aufschluss können verschiedene Säuremischungen nötig sein. Allerdings sollten besonders im Hinblick auf Interferenzen in der ICP-MS möglichst wenige verschiedene Säuren der Aufschlusslösung zugesetzt werden. Der Aufschluss von Chrom(III)-oxid ist über die verwendeten Mikrowellenaufschlussroutinen nicht möglich. Die Bestimmung muss über ergänzende Techniken durchgeführt werden. Durch den Mikrowellenaufschluss kann es zu einem Verlust der leichtflüchtigen Komponenten und somit zu Minderbefunden bei der Analyse kommen. So ist Decabromdiphenylether leichtflüchtig und Brom zudem in der ICP-MS nicht empfindlich genug nachweisbar. Eisenoxid in den ABS-Standards konnte mit dem gewählten Standardaufschlussprogramm nicht in Lösung gebracht werden. Für die Bestimmung der Eisengehalte musste eine andere Säuremischung verwendet werden.

Nach Aufschluss, Verdünnen und Darstellung der Kalibrierlösungen konnten die Additivgehalte mittels ICP-MS bestimmt werden. Die PN-ICP-MS zeigte von allen gewählten quantitativen Analyseverfahren die höchste Nachweisstärke. Durch die Übersichtsanalyse auf weitere enthaltene Elemente kann für alle mit der Technik bestimmbare Elemente eine Abschätzung der Gehalte gegeben werden. Dies ist sinnvoll, da so eine bessere Abschätzung, der bei der LA-ICP-MS auftretenden Interferenzen möglich ist. Die so bestimmten Gehalte wurden mit denen der Quantifizierung über die matrixangepasste Kalibrierung durch Standardaddition auf den Blindwerten verglichen. Es zeigten sich gute Wiederfindungen von 90-110 %. Die Abweichungen sind durch die unterschiedliche Matrix zwischen Kalibrierstandardlösung und Probenlösung zu erklären.

Die DC-arc-OES kann vor allem für die Analyse des refraktären Chromoxids genutzt werden und zeigte für diese analytische Aufgabe gute Ergebnisse und eine hinreichende Nachweisstärke. Vor der Analyse sollte für eine reproduzierbare Messung das Kunststoffmaterial verascht werden. Durch Überprüfung des Kandidatenreferenzmaterials BAM-H001 konnte das Verfahren verifiziert werden. In dieser Arbeit wurde nur der LDPE-AS-Standardsatz mit diesem Analyseverfahren überprüft, da die Routinetauglichkeit der Methode eingeschränkt ist und ein hoher Arbeitsaufwand mit der Probenanalyse einhergeht.

Die ETV-ICP-OES ist durch die Verwendung eines automatischen Probenwechslers routinetauglicher und die Nachweisstärke ist durch die Vermeidung eines Lichtleiters höher als die bei der Analyse der Proben mittels DC-arc-OES. Dennoch ist der Arbeitsaufwand für die Bestimmung einer Probe deutlich höher als bei der RFA. Die Probe muss eingewogen, verascht, abgekühlt und gemessen werden. Durch diese Probenvorbereitung kann es zu Kontaminationen

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

kommen. Diese können durch Mehrfachbestimmungen erkannt werden. Die Zugabe von Gasphasenmodifiern ermöglicht die Bestimmung carbidbildender und hochsiedender Analyten in den Proben und erhöht ebenfalls die Nachweisstärke und die Präzision der Messung. Bei Rückständen nach Veraschung ist es ratsam zu überprüfen, ob diese Rückstände Einfluss auf die Empfindlichkeit der Analyse haben. Ist dies nicht der Fall, ist eine Quantifizierung über eingetrocknete flüssige Kalibrierstandards möglich. Anderenfalls sollte auf eine matrixangepasste Standardaddition auf Blindwertmaterial zurückgegriffen werden. Dies erhöht jedoch den Arbeitsaufwand bei der Probenpräparation deutlich.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist von den verwendeten Techniken, die mit dem geringsten Probenvorbereitungsaufwand. Eine Reinigung der Oberfläche ist jedoch vor Bestrahlung ratsam, um oberflächlich anhaftende Kontaminationen zu entfernen. Die RFA war die einzige Technik, die zur Überprüfung der Bromgehalte eingesetzt werden konnte. Auf Grundlage der Analyse der ABS-Brom- und des anorganischen ABS-Chrommasterbatche wurden die Gehalte in den Kalibriermaterialien neu berechnet.

Folgende Tabelle 31 gibt zusammenfassend die Vorzüge und Nachteile der verwendeten Analysetechniken wieder.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

Tabelle 31 Zusammenfassung der Vor- und Nachteile der in der Arbeit verwendeten Analysemethoden zur Quantifizierung von Additiven in Kunststoffmatrices (nicht aufgeführt ICP-OES nach Schmelzaufschluss für die Bestimmung der Cr₂O₃-Gehalte)

	ICP-MS	DC-arc-OES	ETV-ICP-OES	RFA
mit Methode bestimmte Additive	- Org. Cr, Fe, Cd, Cu, Sb	- Cr	- Cr, Fe, Cd, Cu, Sb	- Br, Cr, Cu, Fe, Sb, Cd
NWG in Feststoff Bereich	- Unterer µg kg ⁻¹	- Unterer mg kg ⁻¹	- Oberer µg kg ⁻¹ - mg kg ⁻¹	- Unterer mg kg ⁻¹
Proben-vorbereitung	- Aufschluss	-----Veraschung-----		- Keine
Kalibrierung	- Standardaddition - Externe Kalibrierung - Isotopenverdünnungsanalyse	- Externe Kalibrierung: Eingetrocknete Standardlösungen dotierte Graphitpulver - Standardaddition		- Matrixangepasste Standards - ZRM
Vorteile	- Niedrige NWG	- Kurze Probenvorbereitung - Keine Verdünnung der Proben - Verminderte Kontaminationsgefahr durch Vermeidung von Lösungsmitteln - Refraktäre Materialien analysierbar		
		- Keine Memoryeffekte		- Keine Memoryeffekte - Kostengünstiger Betrieb - Handgeräte mobil einsetzbar
Probleme	- Aufschluss refraktärer Verbindungen - Verlust leichtflüchtiger Analyten beim Mikrowellenaufschluss	- Auswahl der optimalen Wellenlänge - Möglicher Verlust leichtflüchtiger Analyten beim Veraschen		- Stark matrixabhängig
	- Verdünnung durch Aufschluss - Hoher Verbrauch an Edelgasen für den Plasmabetrieb	- Hohe Nachweisgrenzen	- Memoryeffekte - Verwendung von Freon - Hoher Verbrauch an Edelgasen für den Plasmabetrieb	- Hohe Nachweisgrenzen

Die verschiedenen analytischen Techniken ergänzen sich sehr gut und ermöglichen eine genaue Quantifizierung der in den Proben enthaltenen Additive. Die ermittelten Gehalte der Additivelemente in den Kunststoffproben liegen für die nicht kontaminationsanfälligen Elemente in sehr guter Übereinstimmung mit den aus den Einwaagen der Masterbatche berechneten Werten. Dies belegt die Möglichkeit der quantitativen Einarbeitung von Verbindungen mittels einer Knetkammer^[320].

Die Homogenität der Kalibriermaterialien ist ein entscheidendes Kriterium bei der Verwendung der Materialien für mikroanalytische Techniken. Die Untersuchungen der Homogenität der Einarbeitung von Additiven organischer und anorganischer Spezies wurde erstmals in verschiedene Kunststoffmatrices mit zwei ergänzenden Techniken durchgeführt. Die LA-ICP-MS und µ-SYRFA sind Mikrostrahltechniken, die eine Überprüfung der Homogenität ermöglichen.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

Bei der Laserablation eignen sich dafür das Verfahren im Linienscanmodus, sowie die Messungen im Einzelpunktmodus. Durch Abrastern der Probenoberfläche im Linienmodus mit mehreren Linien sind Imagingaufnahmen möglich, die einen schnellen visuellen Überblick über die Elementverteilung in den Proben liefern.

In folgender Abbildung 42 sind die relativen Standardabweichungen der Messungen an verschiedenen Messpunkten der Probe mit den beiden Verfahren dargestellt.

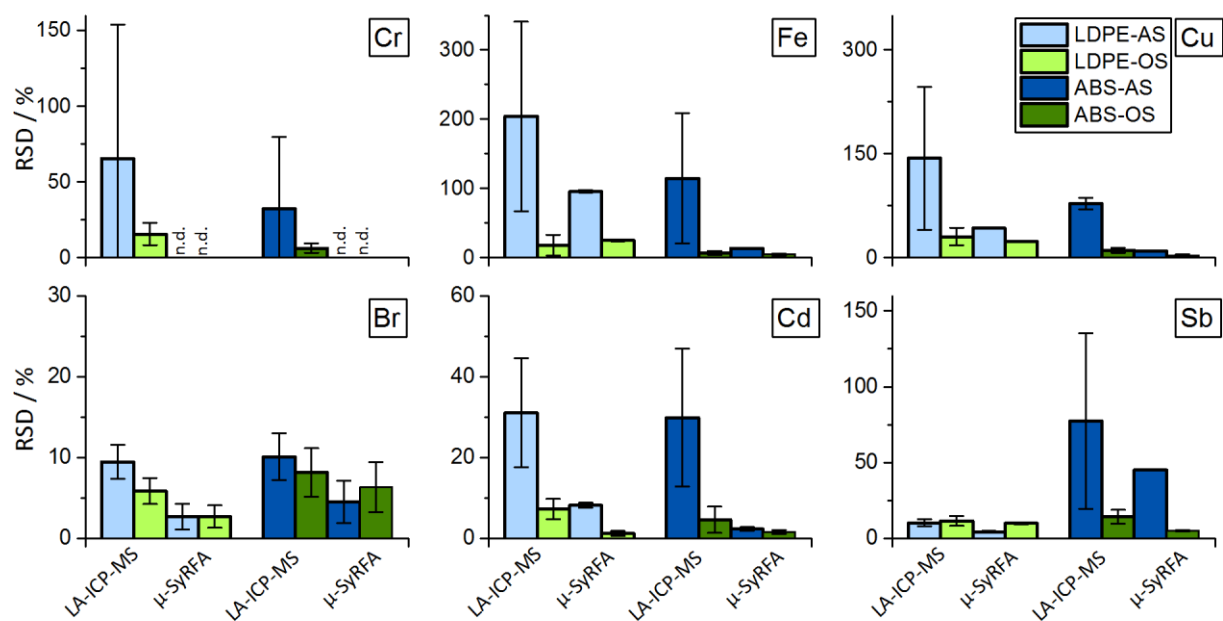


Abbildung 42 Überprüfung der Homogenität der Kalibrierstandardmaterialien mit LA-ICP-MS und μ -SYRFA;

LA-ICP-MS - relative Standardabweichungen der Messungen mit LA-ICP-MS der Messungen von 80 Messpunkten (Mittelwert der 6-fach Bestimmung) eingezeichnete Fehlerbalken ist Standardabweichung der 6-fach Bestimmung

μ -SYRFA - relative Standardabweichung der Messung von 140 Messpunkten; Fehlerbalken ergibt sich aus der Bestimmung der methodischen Standardabweichung

Die beiden genutzten Techniken zeigen für alle Additive einen gleichen Trend. Die unterschiedliche Größe der relativen Standardabweichungen ist auf das verschiedene Probenvolumen zurückzuführen. Bei Nutzung von ABS ist die Homogenität der Einarbeitung der Additive in das Material deutlich besser, als bei Einarbeitung der Verbindungen in eine LDPE-Matrix. Weiterhin zeigte sich, dass sich organische Additive besser in das Material einarbeiten lassen und es zu einer homogenen Einarbeitung kommt. In einer Veröffentlichung von Simons et al. wird ebenfalls eine homogenere Einarbeitung von organischen Bleidistearat im Vergleich zu anorganischen Bleiverbindungen beschrieben und die bessere Löslichkeit der organischen Verbindungen in der polymeren Schmelze als Ursache genannt.^[152]

Eine Ausnahme dessen stellt dabei das zugesetzte Antimon dar. Dieses verteilt sich in der LDPE-Matrix in seiner anorganischen Form etwas homogener. In der ABS-Matrix wird eine bessere Homogenität bei Verwendung der organisch eingearbeiteten Verbindung erreicht. Al-

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 1: Charakterisierung der Kunststoffstandards

lerdings ist die Verteilung von Antimon in der LDPE-Matrix deutlich homogener. Ob dieses abweichende Verhalten durch physikalische Effekte wie z. B. unterschiedliche Partikelgrößen der eingesetzten Additive oder chemische Reaktionen bei der Einarbeitung begründet ist, muss in weiterführenden Untersuchungen geklärt werden.

Besonders für Eisen und Kupfer sind einzelne Regionen aufgrund von Kontaminationen durch die Extrusion stark angereichert. Brom wurde in die ABS-Standardsätze, wie auch in die LDPE-Standardsätze, als Decabromdiphenylether eingearbeitet. Es zeigt jedoch bei der Einarbeitung in die ABS-Matrix eine etwas höhere Streuung der Messwerte als bei Messungen in der LDPE-Matrix. Dies könnte seine Ursache in den geringeren Gehalten im ABS-Material und somit geringeren Empfindlichkeit bei der Analyse haben und ist nicht zwangsläufig der Homogenität geschuldet. Allgemein weist es eine für mikroanalytische Techniken hinreichend gute Homogenität in allen Proben auf. Die gute Anwendbarkeit von Decabromdiphenylether als Additiv wurde auch in Studien zur Homogenität der Einarbeitung in ABS-Kunststoffe belegt.^[14]

Die chemischen Spezies der Additive in den Proben können durch XANES-Messungen überprüft werden. Dies wurde beispielhaft an den Eisenspezies gezeigt. In Bezug auf die Nutzung als Kalibriermaterial ist die Kenntnis der Spezies von Bedeutung, da möglicherweise ein Einfluss der chemischen Spezies auf die Empfindlichkeit bei der Messung mittels LA-ICP-MS vorliegt. Dies wird Gegenstand von später folgenden Betrachtungen sein (s. IV - Kapitel 2.4 Einfluss der dotierten Elementspezies auf die Empfindlichkeit).

Die charakterisierten Materialien wurden für die Optimierung, Kalibrierung und für weitere Untersuchungen der Technik der Kunststoffanalyse mit LA-ICP-MS genutzt.

Kapitel 2: Kalibrierung der Laserablation mit Kunststoffstandards

Die hinsichtlich ihrer Additivgehalte und Homogenität charakterisierten Kunststoffstandards sollten für die Kalibrierung der LA-ICP-MS zum Einsatz kommen. Die Kopplung der Laserablation kann an verschiedenen ICP-Massenspektrometern erfolgen. So können Quadrupolgeräte genutzt werden, die im Vergleich zu Sektorfeldgeräten schnelleres Umschalten zwischen den verschiedenen Massen und somit eine genaue Messung transienter Signale ermöglichen. Nachteile bei der Nutzung von Quadrupolgeräten ergeben sich aus der geringen Auflösung und den damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Abtrennung von Interferenzen vom Analytsignal.

Die Verwendung von Kollisions- bzw. Reaktionszellen ermöglicht die Entfernung dieser Interferenzen, führt jedoch zur Reduzierung der Empfindlichkeit. Deswegen wurde ebenfalls mit einem hochauflösenden Sektorfeldgerät gearbeitet. Vor der Kalibrierung der LA-ICP-MS wurde das Aerosolwaschverhalten der genutzten Ablationszelle untersucht, sowie die Parameter der Ablation von Kunststoffmaterial hinsichtlich höchster Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit optimiert.

2.1 Charakterisierung der genutzten Ablationszelle

Durch Ausmessung der Ablationszelle in einem Raster aus einzelnen Messpunkten ist die Lokalisation, der für die Experimente hinsichtlich höchster Empfindlichkeit, optimalen Bereiche möglich. Die erhaltenen relativen Standardabweichungen der maximalen Intensität in Bezug auf den Mittelwert der maximalen Intensitäten der Signale für die Ausmessung der Zelle an 550 einzelnen Messpunkten auf dem ZRM BAM-H010 sind in folgender Abbildung 43 dargestellt.

Es zeigt sich deutlich, dass im Bereich des Gasauslasses die höchsten Signale für alle Analyten erreicht werden. Die Zelle weist ein symmetrisches Auswaschverhalten auf. Die erhaltenen integralen Intensitäten der einzelnen Messpunkte sind als relative Standardabweichungen von ihrem Mittelwert ebenfalls in Abbildung 43 dargestellt. Es zeigen sich erhöhte integrale Intensitäten im Bereich der Zelle nahe dem Gasauslass. Je weiter man sich von dem Gasauslass entfernt, desto geringer werden die erhaltenen Integrale der Ablation.

Das Verfahren ist an der Messposition vor dem Gasauslass rund 10 - 15 % empfindlicher als im Mittel, was der höheren Transporteffizienz in diesem Bereich geschuldet ist. Eine Positionierung des Messfensters direkt vor dem Gasauslass gewährleistet einen optimaleren Partikeltransport von der Ablationszone in die Verbindungsschläuche zum ICP-MS und reduziert somit die Transportverluste. Durch die Verwendung des Probenschlittens der ETH-Zelle ist es trotzdem möglich mehrere Proben nacheinander ohne Öffnung dieser zu vermessen.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 2: Kalibrierung der Laserablation mit Kunststoffstandards

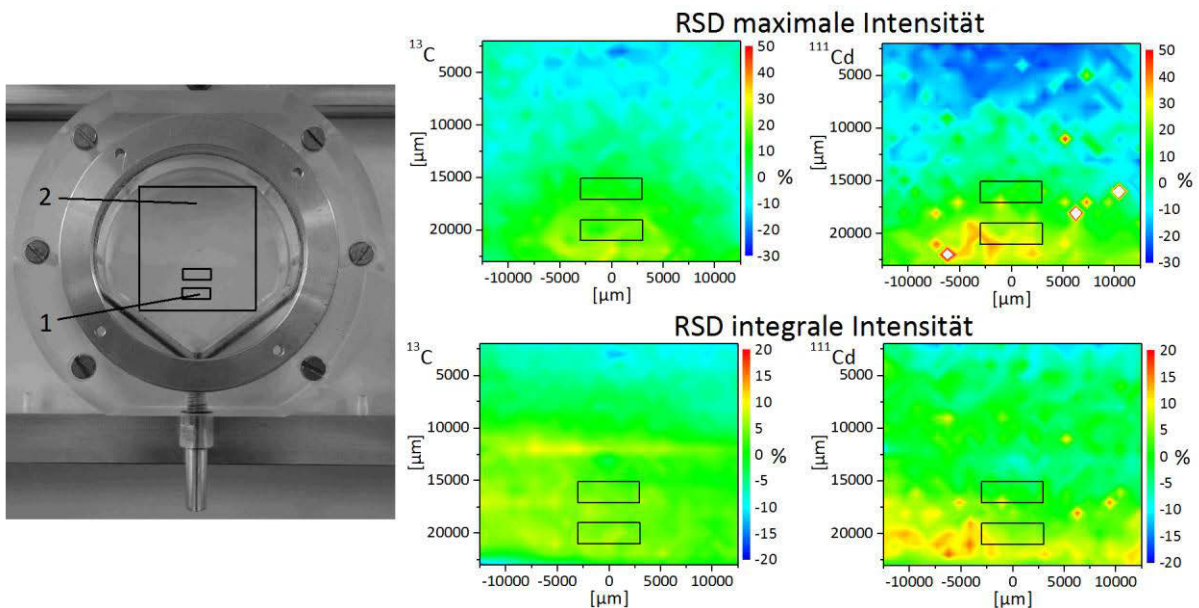


Abbildung 43 Auswaschverhalten der genutzten Laserablationszelle „ETH-Zelle“ mit eingezeichneten Messbereichen und Messpunkten (1 bzw. 2); Darstellung der relativen Standardabweichungen vom Mittelwert von 550 Messpunkten bei der Charakterisierung der ETH-Zelle **oben** - der maximalen Intensität; **unten** - der integralen Intensitäten

In Abbildung 44 ist das Auswaschverhalten der Zelle als transientes Signal an verschiedenen Messpunkten für das Additivelement Blei sowie das Matrixelement Kohlenstoff dargestellt. Misst man direkt in der Nähe des Gasauslasses (Messpunkt 1) sind ebenfalls die Auswaschzeiten der Zelle mit rund 1 s am besten und es kann somit speziell für das Imaging die höchste örtliche und zeitliche Auflösung erreicht werden. Mit größerem Abstand (Messpunkt 2) zu dem Gasauslass verschlechtern sich die Auswaschzeiten zunehmend. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 44 dargestellt. Weiterhin ist ersichtlich, dass das Kohlenstoffsignal nach Ende der Ablation deutlich langsamer abfällt als das Signal des Additives, was auf unterschiedliche Transportmechanismen der kohlenstoffhaltigen Phasen des Aerosols (partikulär und gasförmig), sowie der additivhaltigen Phasen (überwiegend partikulär) des Aerosols, hindeutet. Bei gasförmigen Molekülen kommt es durch verstärkte Diffusion zu einem längeren Auswaschen des Analyten aus der Zelle. Eine weitere mögliche Ursache wäre die längere Bildung von kohlenstoffhaltigen Produkten nach Laserbeschuss durch anhaltende Pyrolyse des Kunststoffes.

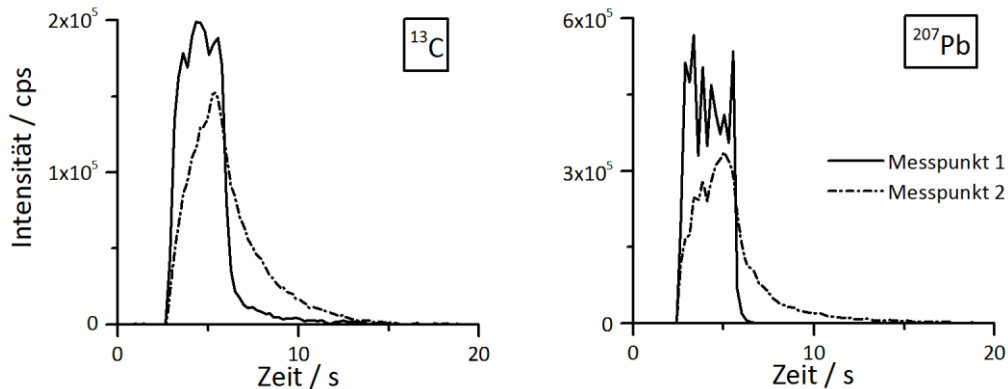


Abbildung 44 Transienter Signalverlauf einer Laserablationsmessung im Einzelpunktmodus an verschiedenen Messpunkten in der ETH-Zelle; Messpunkt 1 - direkt vor dem Gasauslass; Messpunkt 2 - großer Abstand zum Gasauslass

2.2 Parameteroptimierung

Es wurde der Einfluss des Ablationsgases, der Frequenz, der Pulsanzahl, der Scangeschwindigkeit und der Spotgröße auf die Reproduzierbarkeit der Messungen untersucht.

Bei Ablationen von Kunststoffen in Argonatmosphäre kommt es bei längerer Ablation des Polymers zu einer deutlichen Schwarzfärbung im Bereich der Ablationszone. Dies kann seine Ursache in der Ablagerung von ablatierten Partikeln und/oder in der thermischen Zersetzung des Polymers aufgrund der Laserpulse haben.

Da auch eine dunklere Färbung des Ablationsfensters auftrat, ist ebenfalls von der Bildung von Rußpartikeln auszugehen. Dieser Ruß kann sich am Ablationsfenster absetzen und eine Einkopplung des Laserstrahls in das ansonsten transparente Fenster forcieren. Die Zerstörung des Fensters ist die Folge. Des Weiteren beeinflussen Ablagerung der Ablationen auf der Polymeroberfläche nachfolgende Ablationen stark und verringern die Reproduzierbarkeit. Für Kunststoffe ist es demnach besser ein Ablationsgas zu verwenden, das das Rußen reduziert. Die Verwendung von Helium anstelle von Argon führt zu einer deutlich geringeren Rußentwicklung bei ansonsten gleichen Ablationsparametern (s. Abbildung 45). Dies ist auf die geringeren thermischen Effekte bei der Verwendung von Helium anstelle von Argon zurückzuführen. Die höhere thermische Leitfähigkeit von Helium sorgt für eine schnellere Abkühlung der Ablationszone^[107]. Somit sind Messungen in geringeren Abständen der Messpunkte und mit deutlich geringeren Beeinflussungen von Ablationsrückständen von vorherigen Messungen möglich.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 2: Kalibrierung der Laserablation mit Kunststoffstandards

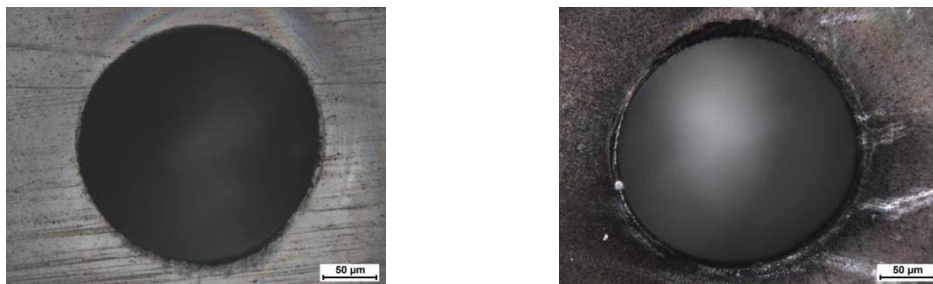


Abbildung 45 Aufnahmen der Oberfläche der Kunststoffprobe ZRM BAM-H010 nach Laserablation mit $200\ \mu\text{m}$, 400 Pulse, 20 Hz, 1,1 mJ; **links** – Heliumatmosphäre (Belichtungszeit 25,9 ms); **rechts** – Argonatmosphäre (Belichtungszeit 41,9 ms)

Betrachtet man den Einfluss der Spotgröße auf die Signalintensität und Reproduzierbarkeit der Messungen auf dem zertifizierten Material BAM-H010 zeigt sich bei Verwendung einer größeren Spotgröße $\varnothing\ 200\ \mu\text{m}$ und der Erhöhung der Frequenz auf 20 Hz eine Reduzierung der relativen Standardabweichung der Messungen von 20 % auf $\approx 2\ %$. Die Wahl der Spotgröße bestimmt direkt die Empfindlichkeit der Messung. Zwischen den erhaltenen Intensitäten und der ablatierten Fläche besteht ein linearer Zusammenhang. Da einige Additive inhomogen in die Matrices eingearbeitet sind, empfiehlt sich die Verwendung der größten Spotgröße von $\varnothing=200\ \mu\text{m}$, um die untersuchte Probenmasse deutlich zu erhöhen. In Abbildung 46 ist der Einfluss der Ablationsparameter auf die relativen Standardabweichungen der Messungen abgebildet.

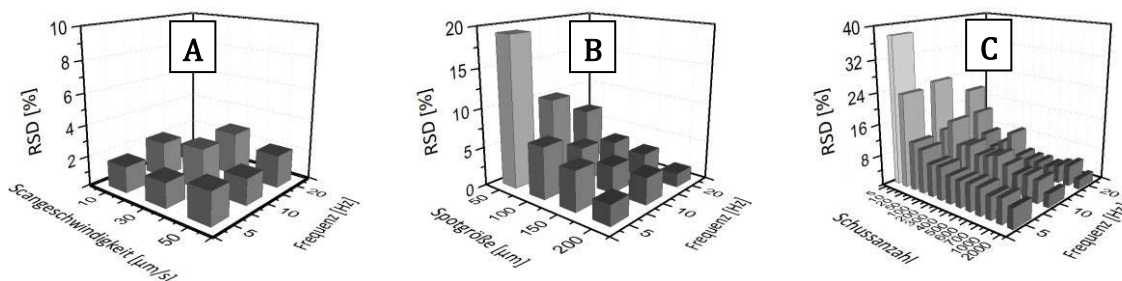


Abbildung 46 Auswirkung der eingestellten Laserparameter auf die Reproduzierbarkeit der LA-ICP-MS bei der Analyse der Analyten (Br, Cd, Cr, Pb) in ZRM BAM-H010

A	-	Scangeschwindigkeit	-	Frequenz
B	-	Spotgröße	-	Frequenz
C	-	Pulsanzahl	-	Frequenz

Die Erhöhung der verwendeten Pulsanzahl führt zu einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit. Die reproduzierbarsten Messungen wurden mit einer Frequenz von 20 Hz und Pulsanzahlen ab 300 erhalten. Die Pulszahlen sind besonders wichtig für inhomogene Materiale und sollten so gewählt werden, dass die Probenmenge repräsentativ der Bulkzusammensetzung entspricht. Zu tiefes Eindringen in das Material führt andererseits zu einer Verstärkung der Elementfraktionierung durch den zunehmenden Kratereffekt^[179]. Bei sehr inhomogenem Material sollten die Ablationen an mehreren Messpunkten durchgeführt werden um die Probenmenge zu erhöhen.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 2: Kalibrierung der Laserablation mit Kunststoffstandards

Durch den Auftrag der erhaltenen integralen Intensitäten über die Anzahl der verwendeten Schüsse erhält man einen linearen Zusammenhang. Teilt man die Steigung dieser Geraden durch die Konzentration des jeweiligen Additivs, kann man die Empfindlichkeit der Methode in Abhängigkeit der Frequenz bestimmen.

Tabelle 32 Empfindlichkeitsveränderung der LA-ICP-MS Analyse von ZRM BAM-H010 bei Frequenzänderung der Ablation

	Empfindlichkeit			
	bei 20 Hz	normiert auf 5 Hz		
	[counts Puls ⁻¹ mg kg ⁻¹]	5 Hz	10 Hz	20 Hz
⁵³ Cr	14	1,0	1,1	2,0
⁸¹ Br	2,6	1,0	1,1	1,9
¹¹² Cd	17	1,0	1,2	1,5
²⁰⁶ Pb	178	1,0	1,2	1,8

Durch die Erhöhung der Frequenz von 5 auf 20 Hz lässt sich die Empfindlichkeit der Methode für alle Analyte steigern. Für ⁵³Cr, ⁸¹Br und ²⁰⁶Pb verdoppelt sich die Empfindlichkeit bei der Verwendung von 20 Hz im Vergleich zu einer Ablation mit 5 Hz. Für ¹¹²Cd ist die Steigerung der Empfindlichkeit auf das 1,5-fache am geringsten. Ursache dieser Empfindlichkeitserhöhung ist unter anderem der höhere Energieeintrag auf die Oberfläche pro Zeit. Bei geringerer Frequenz kühlt die Probe zwischen den einzelnen Laserpulsen stärker ab. Es steht somit weniger der eingetragenen Energie für die Ablation als für die Erwärmung der Probe zur Verfügung. Zusätzlich wird das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei längerer Signaldauer und gleichem Analyteintrag verschlechtert.

Die Veränderung der Vortriebsgeschwindigkeit hat keinen messbaren Effekt auf die relative Standardabweichung der Messungen. Für alle betrachteten Vortriebsgeschwindigkeiten wurden Werte von $\approx 3\%$ gefunden. Vorteile der Wahl einer geringeren Vortriebsgeschwindigkeit sind der niedrigere Oberflächenverbrauch sowie weniger Fraktionierung durch unterschiedliche laminare Gasflussbedingungen innerhalb der Zelle. Mit Erhöhung der Vortriebsgeschwindigkeit von $10\ \mu\text{m s}^{-1}$ auf $50\ \mu\text{m s}^{-1}$ steigt die Empfindlichkeit für einige Analyten um $\approx 5\%$ an. Die Erhöhung hat ihre Ursache in einem leicht verbesserten Transportverhalten bei Ablationen aus nicht zu großer Tiefe. Nur ⁵³Cr zeigt einen stärkeren Rückgang in seiner Empfindlichkeit um $\approx 20\%$. Eine Reduzierung der Vortriebsgeschwindigkeit führt zu einem tieferen Eindringen in die Probe. Aufgrund begrenzt zur Verfügung stehender Oberfläche sowie Fraktionierungseffekten in der Zelle sind trotz allem Ablationen im Einzelpunktmodus mit größerer Spotgröße und hoher Frequenz vorzuziehen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass besonders in Hinblick auf die Inhomogenität der Proben die Parameter, die zu Ablationen mit dem höchsten Materialabtrag und der besten Emp-

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 2: Kalibrierung der Laserablation mit Kunststoffstandards

findlichkeit führen, zu wählen sind. Durch eine Erhöhung der Frequenz von 5 Hz auf 20 Hz erreicht man eine Verbesserung der Empfindlichkeit pro Puls um rund das Doppelte. Die Auswirkungen der Vortriebsgeschwindigkeit auf die Reproduzierbarkeiten der Messungen sind von den untersuchten Parametern am geringsten.

Die optimalen Parameter für die Aufnahme der Kalibrierung der LA-ICP-MS sind in folgender Tabelle 33 zusammengefasst.

Tabelle 33 *Optimierte Parameter für die Aufnahme der Kalibrierung der LA-ICP-MS mittels Kunststoffstandardmaterialien*

Energie [mJ]	1,1
Spotgröße Ø [µm]	200
Frequenz [Hz]	20
Pulsanzahl pro Spot	400
Abstand zwischen Messpunkten [µm]	600
Ablationsgasfluss He [mL]	900

2.3 Kalibrierung der LA-ICP-MS

Die Kalibrierung wurde mit den optimalen Parametern hinsichtlich Signalintensität und Reproduzierbarkeit durchgeführt (s. IV - Kapitel 2.2 Parameteroptimierung). Aufgrund der Inhomogenität der Standardmaterialien mit anorganischer Additivdotierung (s. IV - Kapitel 1.4 Homogenität der Additiveinarbeitung) wurde von jeder Probe an neun Messpunkten im Raster ablatiert und der Mittelwert nach Abzug des Blindwertes und Grubbs-Test als repräsentativer Wert genutzt.

2.3.1 Kopplung der Laserablation an ein Quadrupolmassenspektrometer

Die Verwendung eines Quadrupolmassenspektrometers als Detektor ermöglicht ein schnelleres Messen von verschiedenen Massen im Vergleich zur Nutzung eines Sektorfeldgerätes. Nachteilig wirkt sich die niedrige Massenauflösung dieser Geräte besonders bei der Messung von Analyten aus, die stark durch polyatomare Interferenzen gestört werden. Um die Funktion der Kollisionszelle zu überprüfen, wurden die Massen 59, 75, 80 und 82 einer 5% HCl-Lösung und einer 10 µg kg⁻¹ As, Co, Se-Standardlösung gemessen. Die Messung der Masse 75 in einer Chloridmatrix wird ohne CCT-Modus durch eine starke Interferenz von ⁴⁰Ar³⁵Cl überlagert und auf der Masse 80 tritt eine Interferenz von ⁴⁰Ar⁴⁰Ar auf. Die folgende Tabelle 34 gibt die erhaltenen Intensitäten bei Verwendung der CCT-Zelle wieder.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 2: Kalibrierung der Laserablation mit Kunststoffstandards

Tabelle 34 Erhaltene Intensitäten bei der Messung einer 5 % HCl-Blindwertlösung und einer 10 µg kg⁻¹ As, Co, Se Standardlösung mittels Quadrupol-ICP-MS im CCT-Modus

	Intensität in cps			
	⁵⁹ Co	⁷⁵ As	⁸⁰ Se	⁸² Se
Blindwert 5% HCl	995	187	167	126
10 µg kg ⁻¹ As, Co, Se-Standard	196741	23865	15415	3107

Durch die Verwendung der CCT-Zelle zeigt sich auf den Massen 75 und 80 nur ein geringer Untergrund und auch der isotopische Fingerabdruck von ⁸⁰Se zu ⁸²Se stimmt mit der natürlichen Isotopenhäufigkeit (49,61 % ⁸⁰Se; 8,73 % ⁸²Se) annähernd überein, was ebenfalls eine starke Reduzierung der Interferenzen belegt.

Bei der Laserablation von Polymeren kann es durch die Rekombination von Kohlenstoff und Argon und mit anderen Analyten zu starken polyatomaren Interferenzen kommen. Die bedeutendsten Vertreter sind Interferenzen auf 52 m/z verursacht durch ⁴⁰Ar¹²C und die Interferenz auf 56 m/z verursacht durch ⁴⁰Ar¹⁶O.

Um die Effizienz der Kollisionszelle zu belegen, wurde von Kunststoffen im CCT –Modus sowie ohne Verwendung der Reaktionszelle ablatiert. Die erhaltenen Signal-Rauschverhältnisse geben einen guten Überblick über den Nutzen der Zelle für die Analyse und sind in Tabelle 35 aufgelistet.

Tabelle 35 Signal-Rauschverhältnis (Ablation von ABS-OS-50 zu ABS-0) bei der Nutzung der CCT-Zelle, ohne Nutzung der Zelle und bei Verwendung eines ICP-SFMS ElementXR in mittlerer Auflösung bei der Laserablation von ABS-Kunststoffen

	⁵² Cr	⁵⁶ Fe	⁶³ Cu	⁸¹ Br	¹¹¹ Cd	¹²¹ Sb
X-Series II	8	31	16	2,0	90	354
X-Series II CCT-Modus	60	58	13	1,5	26	362
ElementXR	57	136	19	2,4	694	415

Für die durch die Interferenzen stark beeinträchtigten Massen 52 und 56 führt die Nutzung der CCT-Zelle bzw. die Messung in mittlerer Auflösung an einem Sektorfeldgerät zu einer deutlichen Verbesserung der Signal-Rauschverhältnisse.

Für die Bestimmung von Chrom auf 52 m/z kommt es zu einem 6-mal besseren Verhältnis. Bei der Bestimmung von Eisen verdoppelt sich das Verhältnis. Für die Bestimmung von Sb und von Cu ist der Nutzen der Zelle vernachlässigbar, da keine Interferenz vorliegt. Die Brombestimmung ist mit Nutzung der Zelle nicht optimal durchführbar da die Empfindlichkeit bei Nutzung der Zelle zu gering wird. Die besten Signal-Rauschverhältnisse werden bei Nutzung des hochauflösenden Sektorfeldgerätes erhalten.

2.3.2 Kopplung der Laserablation an ein hochauflösendes Sektorfeldmassenspektrometer

Mit der Nutzung von hochauflösenden Sektorfeldgeräten ist eine Abtrennung der Interferenzen ohne Nutzung von Kollisions- und Reaktionsgasen möglich. Das zeitintensive Optimieren der Parameter auf den CCT-Modus entfällt. Weiterhin ist die Empfindlichkeit bei Sektorfeldgeräten um rund eine Größenordnung höher als bei einem Quadrupolgerät im Normalmodus. Bei Wahl höherer Auflösungen reduziert sich jedoch die Empfindlichkeit zu Gunsten der Auflösung.

Die Verbesserung der Signal-Rauschverhältnisse bei Nutzung der höheren Auflösung und somit Abtrennung der Interferenzen ist im vorherigen Kapitel aufgeführt (s. Tabelle 35). Das Sektorfeldgerät zeigt für alle Analyten die höchsten Signal-Rauschverhältnisse und damit theoretisch die nachweisstärksten Messungen. Allerdings sind die Umschaltzeiten des Massenspektrometers bei der Sektorfeldmassenspektrometrie deutlich länger als bei Quadrupolgeräten, was die Multielementanalytik nur mit einer geringeren zeitlichen Auflösung ermöglicht. Des Weiteren liegen die Geräte preislich ebenfalls rund eine Größenordnung auseinander.

2.3.3 Kalibrierungen der LA-ICP-MS und Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Kalibrierungen mit den Polymerstandards wurden an allen Systemen (LA-ICP-Quadrupol-MS ohne und mit CCT-Modus, LA-ICP-SF-MS) aufgenommen und sollen im Folgenden verglichen werden. Allgemein sind die Materialien mit organischen Additiven aufgrund der homogeneren Einarbeitung dieser deutlich reproduzierbarer zu messen. Die Messungen der anorganischen Materialien weisen starke Ausreißer auf. In folgender Tabelle 36 sind die Korrelationskoeffizienten der Kalibriergeraden der Kalibrierung des Laserablationssystems in Kopplung mit dem X-Series II ICP-Quadrupolmassenspektrometer aufgeführt. Diese Koeffizienten wurden zum einen durch Auftrag der aus den Einwaagen berechneten Gehalte und durch die durch Analyse der von Aufschlusslösungen ermittelten Gehalte berechnet. Durch Messen des ^{13}C -Signals ist es möglich, die Werte auf ein Matrixelement zu normieren, um so eventuelle Schwankungen und Empfindlichkeitsänderungen bei der Messung zu korrigieren. Ebenso wurden die Auswirkungen der Anwendung eines Grubbs-Ausreißertest überprüft.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 2: Kalibrierung der Laserablation mit Kunststoffstandards

Tabelle 36 Korrelationskoeffizienten der Kalibriergeraden, bei der Kalibrierung der LA-ICP-MS mittels Kunststoffstandardmaterialien (Standardkalibriersätze: ABS-OS; ABS-AS; LDPE-OS; LDPE-AS) aufgenommen mittels LSX-213 – X-Series II Kopplung:

A - Korrelation gegen Gehalte aus Analytik nach Mikrowellenaufschluss bzw. ETV-ICP-OES
A/¹³C - Normierung auf ¹³C-Signale
B - Korrelation gegen Gehalte berechnet aus Verdünnung der Masterbatche
B/¹³C - Normierung auf ¹³C-Signale

ABS-OS					ABS-OS-Grubbs				
	A	A/ ¹³ C	B	B/ ¹³ C		A	A/ ¹³ C	B	B/ ¹³ C
Cr	0,995	0,992	0,998	0,997	Cr	0,995	0,992	0,998	0,997
Fe	0,994	0,986	0,995	0,987	Fe	0,994	0,986	0,995	0,987
Cu	0,995	0,976	0,986	0,976	Cu	0,995	0,980	0,989	0,981
Br	-	-	0,987	0,962	Br	-	-	0,976	0,938
Cd	0,986	0,982	0,989	0,986	Cd	0,986	0,982	0,989	0,986
Sb	0,998	0,995	0,998	0,992	Sb	0,992	0,982	0,988	0,977

ABS-AS					ABS-AS-Grubbs				
	A	A/ ¹³ C	B	B/ ¹³ C		A	A/ ¹³ C	B	B/ ¹³ C
Cr	0,998	1,000*	0,998	1,000*	Cr	1,000*	1,000*	1,000*	1,000*
Fe	0,975	0,972	0,987	0,980	Fe	0,981	0,974	0,988	0,977
Cu	0,198	0,269	0,205	0,276	Cu	0,620	0,525	0,622	0,531
Br	-	-	0,981	0,955	Br	-	-	0,981	0,955
Cd	0,994	0,996	0,994	0,996	Cd	0,995	0,996	0,995	0,996
Sb	0,951	0,962	0,956	0,965	Sb	0,946	0,950	0,952	0,954

LDPE-OS					LDPE-OS-Grubbs				
	A	A/ ¹³ C	B	B/ ¹³ C		A	A/ ¹³ C	B	B/ ¹³ C
Cr	0,999	0,999	1,000*	0,999	Cr	0,989	0,985	0,852	0,857
Fe	0,988	0,962	0,937	0,904	Fe	0,988	0,986	0,985	0,977
Cu	0,975	0,950	0,982	0,950	Cu	0,937	0,912	0,963	0,933
Br	-	-	0,989	0,988	Br	-	-	0,985	0,987
Cd	0,996	0,992	0,997	0,993	Cd	0,997	0,995	0,997	0,995
Sb	0,986	0,993	0,987	0,989	Sb	0,983	0,991	0,991	0,994

LDPE-AS					LDPE-AS-Grubbs				
	A	A/ ¹³ C	B	B/ ¹³ C		A	A/ ¹³ C	B	B/ ¹³ C
Cr	-	-	0,997	0,997	Cr	-	-	0,998	1,000*
Fe	0,969	0,969	0,966	0,971	Fe	0,937	0,927	0,952	0,955
Cu	0,561	0,743	0,698	0,840	Cu	0,959	0,980	0,995	0,994
Br	-	-	0,991	0,996	Br	-	-	0,995	0,997
Cd	0,994	0,994	0,994	0,994	Cd	0,993	0,995	0,993	0,996
Sb	0,996	0,999	0,997	1,000*	Sb	0,996	0,998	0,997	0,999

* > 0,9995 rundungsbedingt 1,000

Bei der Analyse der Standardsätze ABS-OS und LDPE-OS werden für direkte Feststofftechniken ausgezeichnete Korrelationskoeffizienten > 0,99 erreicht. Die Anwendung der Korrektur der

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 2: Kalibrierung der Laserablation mit Kunststoffstandards

Signale durch das ^{13}C -Signal verschlechtert die Koeffizienten leicht, bzw. hat keine Auswirkungen. Die Verwendung der durch die Quantifizierung der Standardmaterialien erhaltenen Werte führt für die meisten Analyten zu ähnlichen Werten. Für Cu und Fe sind die Abweichungen der ermittelten Gehalte zu den aus den Einwaagen berechneten Gehalten durch Kontaminationen während der Standardmaterialproduktion am größten. Allerdings liegen diese Analyten auch am inhomogensten in der Matrix vor, so dass hier nur geringfügige Verbesserungen in der Korrelation erreicht werden konnten. Die Nutzung des Grubbs-Ausreißertest führt bei diesen Analyten zu einer leichten Verbesserung der Korrelation. Die Nutzung eines höher auflösenden Sektorfeldgerätes führt zu einer effektiven Abtrennung der störenden Interferenzen. Allerdings ist besonders bei den inhomogenen Standards ein Multielementmesszyklus zu lang und die transienten Signale können nicht gut detektiert werden. Für die in der Matrix besonders inhomogen vorliegenden Elemente Fe und Cu ist keine Korrelation ersichtlich. Die erhaltenen Korrelationskoeffizienten bei Verwendung eines schnell messenden ICP-Quadrupolmassenspektrometers sind deutlich besser (s. Tabelle 37).

Tabelle 37 Korrelationskoeffizienten der Kalibriergeraden, bei der Kalibrierung der LA-ICP-MS mittels Kunststoffstandardmaterialien (Standardkalibriersatz: LDPE-AS) aufgenommen mittels LSX-213 – ElementXR-Kopplung:

A - Korrelation gegen Gehalte aus Analytik nach Mikrowellenaufschluss bzw. ETV-ICP-OES
A/ ^{13}C - Normierung auf ^{13}C -Signale
B - Korrelation gegen Gehalte aus Analytik berechnet aus Verdünnung der Masterbatche
B/ ^{13}C - Normierung auf ^{13}C -Signale

	LDPE-AS			
	A	A/ ^{13}C	B	B/ ^{13}C
Cr	0,692	0,708	0,864	0,833
Fe	-0,055	-0,080	-0,031	-0,058
Cu	-0,128	-0,192	-0,143	-0,206
Br	-	-	0,979	0,970
Cd	0,982	0,978	0,983	0,979
Sb	0,983	0,986	0,987	0,990

Die Steigungen der Kalibriergeraden sind ein Maß für die Empfindlichkeit des Verfahrens. Vergleicht man die Steigungen der organisch zugesetzten Additive mit denen der anorganisch zugesetzten Additive, sind deutliche Empfindlichkeitsunterschiede, insbesondere bei Cu und Fe, festzustellen (s. Abbildung 47, 49). Im folgenden Kapitel soll auf den Einfluss der chemischen Spezies des Analyten auf die Empfindlichkeit der Analyse näher eingegangen werden.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 2: Kalibrierung der Laserablation mit Kunststoffstandards

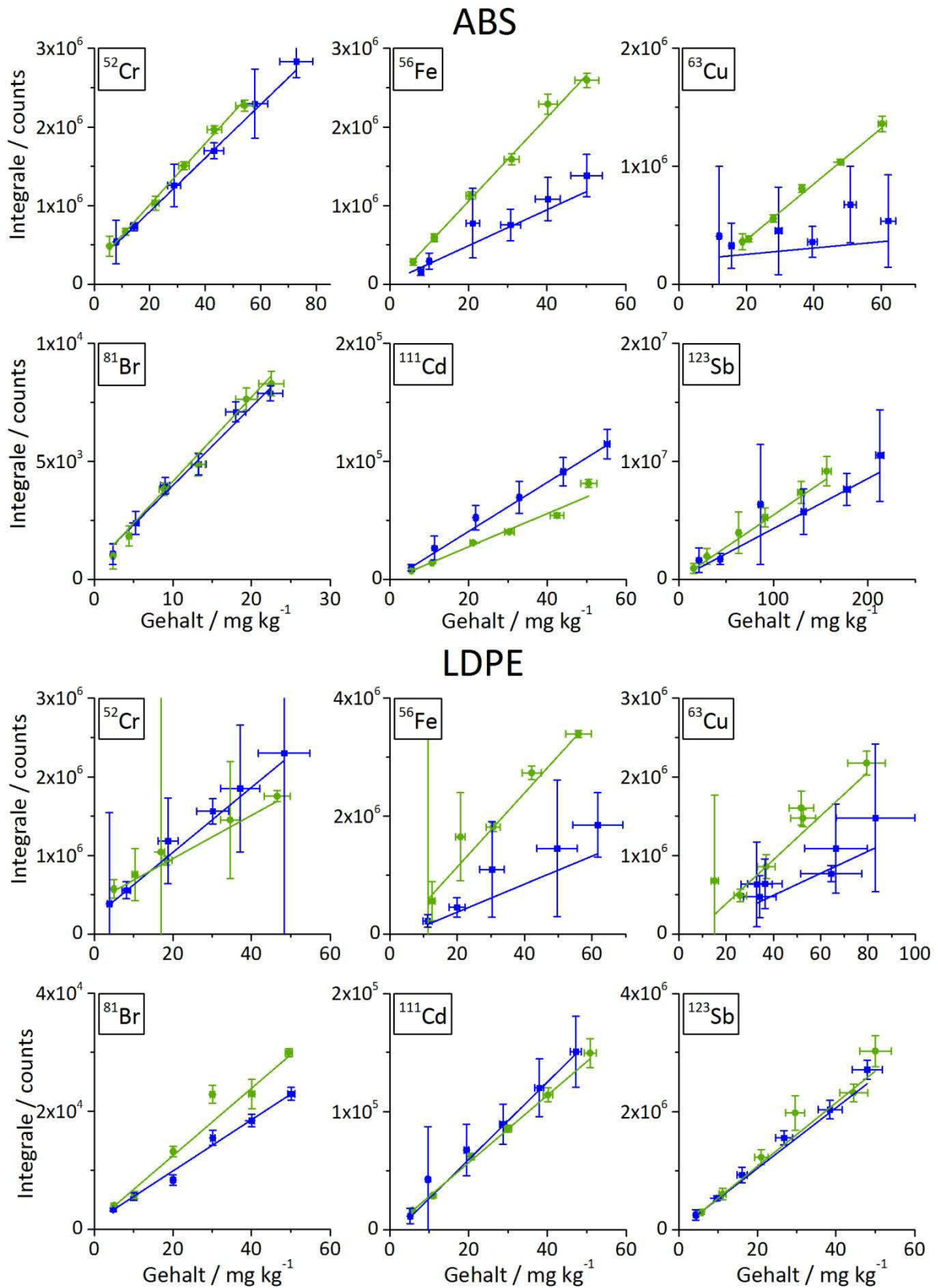


Abbildung 47 Auftrag der Mittelwerte der Integrale der Messung der Kunststoffkalibriermaterialien mittels LA-ICP-MS über Gehalte ermittelt aus der Bestimmung der Additivgehalte der Materialien mittels ICP-MS nach Mikrowellenaufschluss (Werte für Brom berechnet aus der Einwaage des Masterbatches) gemessen am X-Series II gekoppelt mit LSX-213, **blau** – anorganische Additive, **grün** – organische Additive

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 2: Kalibrierung der Laserablation mit Kunststoffstandards

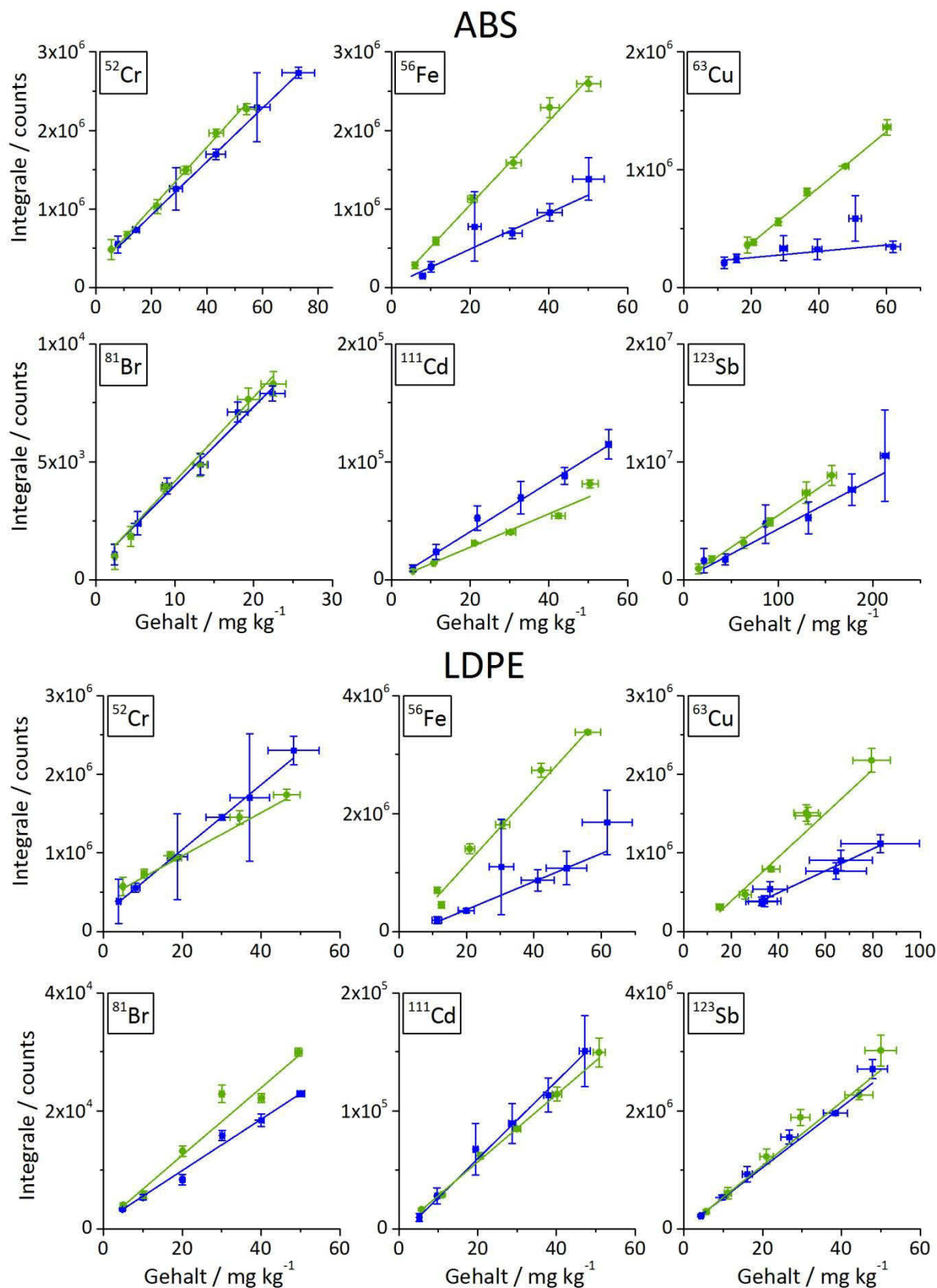


Abbildung 48 Auftrag der Mittelwerte der Integrale nach Grubbs-Ausreißertest der Messung der Kunststoffkalibriermaterialien mittels LA-ICP-MS über Gehalte ermittelt aus der Bestimmung der Additivgehalte der Materialien mittels ICP-MS nach Mikrowellenaufschluss (Werte für Brom berechnet aus der Einwaage des Masterbatches) gemessen am X-Series II gekoppelt mit LSX-213, **blau** – anorganische Additive, **grün** – organische Additive

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 2: Kalibrierung der Laserablation mit Kunststoffstandards

Für alle LA-Kopplungen wurden die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Methode durch Aufnahme der Kalibrierung und anschließende Analyse der Blindwertstandards sowie durch Messungen des Gasblindwertes ermittelt. Die bestimmten Nachweisgrenzen sind in folgender Tabelle 38 aufgeführt.

Tabelle 38 *Ermittelte Nachweisgrenzen der LA-ICP-MS mit verschiedenen Kopplungen bei der Analyse von Kunststoffmaterialien basierend auf der Kalibrierung mit organischen Standards; **oben** – berechnet aus fünffacher Messung der Blindwertstandards LDPE-0 und ABS-0; **unten** – berechnet aus fünffacher Messung des Gasblindwertes*

		NWG in mg kg ⁻¹					
		⁵² Cr	⁵⁶ Fe	⁶³ Cu	⁸¹ Br	¹¹¹ Cd	¹²¹ Sb
X-series II	LDPE	2,9	0,8	2,3	0,8	0,1	1,2
	ABS	1,5	1,7	2,1	1,3	0,2	0,3
X-series II CCT-Modus	LDPE	0,4	3,3	3,2	0,4	0,4	0,5
	ABS	0,7	0,4	1,6	1,0	0,2	0,3
ElementXR mittlere Auflösung	LDPE	0,7	2,0	8,1	3,3	0,6	0,9
	ABS	0,1	0,1	2,2	7,9	0,3	0,2

		NWG mg kg ⁻¹					
		⁵² Cr	⁵⁶ Fe	⁶³ Cu	⁸¹ Br	¹¹¹ Cd	¹²¹ Sb
X-series II	LDPE	0,015	0,013	0,010	0,359	0,018	0,001
	ABS	0,029	0,015	0,014	1,240	0,088	0,001
X-series II CCT-Modus	LDPE	0,004	0,016	0,011	0,810	0,069	0,004
	ABS	0,023	0,006	0,018	1,965	0,154	0,002
ElementXR	LDPE	0,017	0,013	0,006	2,549	0,084	0,027
	ABS	0,043	0,014	0,030	5,268	0,091	0,004

Die Nachweisgrenzen bei Nutzung der Blindwertstandardmaterialien liegen im unteren mg kg⁻¹ Bereich. Durch Nutzung des CCT-Modus kommt es zu einer Verbesserung der Nachweisgrenzen, besonders für die durch Interferenzen stark belastete Bestimmung von Chrom auf 52 m/z. Kupfer und Eisen weisen die höchsten ermittelten Nachweisgrenzen auf. Dies ist auf die Kontamination des Blindwertmaterials mit diesen Elementen zurückzuführen. So ergab die Analyse des LDPE-0 Standards einen Kupfergehalt von 15,6 mg kg⁻¹ und 3,8 mg kg⁻¹ Eisen. Weiterhin zeigte sich, dass diese beiden Elemente sehr inhomogen in der Kunststoffmatrix verteilen sind und somit wird die Nachweisgrenze stark erhöht.

Analysiert man den Gasblindwert sinken die Nachweisgrenzen um bis zu drei Größenordnungen und man erhält eine theoretisch mögliche Nachweisgrenze. Dies deutet darauf hin, dass die Polymermatrix die mögliche Nachweisgrenze drastisch verschlechtert und dass die Blindwerte eine wesentliche Begrenzung des Verfahrens darstellen. Nur Brom lässt sich in den Kunststoffmaterialien ähnlich gut nachweisen wie bei Analyse von Gasblindwerten. Die Empfindlichkeit von Brom ist jedoch bei der ICP-MS sehr gering, so dass nur Nachweisgrenzen im oberen µg kg⁻¹- bzw. unteren mg kg⁻¹-Bereich erreicht werden können.

2.4 Einfluss der dotierten Elementspezies auf die Empfindlichkeit

Wie aus den im vorherigen Kapitel abgebildeten Kalibriergeraden ersichtlich, hat die chemische Spezies der zugesetzten Additive einen deutlichen Einfluss auf die Empfindlichkeit bei der Analyse mittels LA-ICP-MS (s. Abbildung 47, 49). Um diese Befunde zu belegen, wurden die Standards mit hohen Additivgehalten an 480 Messpunkten (Standardparameter) beprobt und die erhaltenen Empfindlichkeiten verglichen. In der folgenden Abbildung 49 sind die Empfindlichkeiten der Kunststoffadditive ermittelt, dabei wurde auf die Elementgehalte, den Materialabtrag sowie auf die Empfindlichkeit des organischen ABS-Standards normiert.

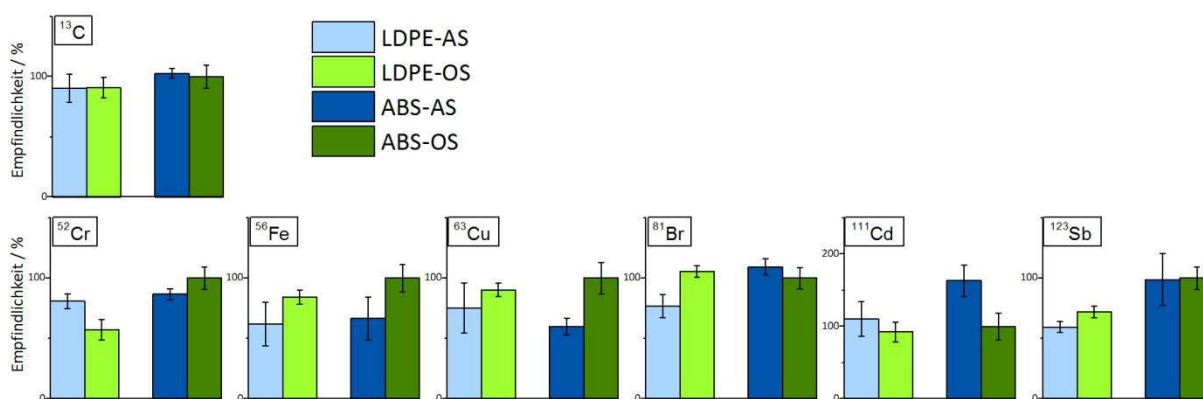


Abbildung 49 Speziesspezifische Empfindlichkeit von Kunststoffadditiven bei der LA-ICP-MS, Messung von 6×80 Messpunkten auf den polymeren Standardmaterialien LDPE-AS-high, LDPE-OS-high, ABS-AS-high, ABS-OS-high normiert auf die Elementgehalte, den Materialabtrag und auf ABS-OS; Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung der 6-fach Bestimmung

Es zeigen sich deutliche Empfindlichkeitsunterschiede bei der Bestimmung der Additive mittels LA-ICP-MS. Dabei ist kein genereller Trend erkennbar. So sind einige Additive in der organischen Form empfindlicher zu bestimmen; andere wiederum in ihrer anorganischen Form. Weiterhin ist ein Einfluss der Matrix auf die Empfindlichkeit ersichtlich.

Kupfer und Eisen sind in ihrer anorganischen Spezies sehr inhomogen in der Kunststoffmatrix eingearbeitet, auch stören Kontaminationen aus der Probenproduktion die Messungen dieser Elemente sehr stark. Die Unsicherheiten der Bestimmung der Empfindlichkeit sind für diese beiden Elemente sehr hoch. In der organischen Form sind diese dennoch sensibler nachzuweisen.

Für Antimon in der LDPE-Matrix zeigt sich ein ähnlicher doch nicht so stark ausgeprägter Trend. In der ABS-Matrix wird Antimon in organischer und anorganischer Form annähernd gleich sensitiv nachgewiesen.

Cadmium ist sowohl in der LDPE- als auch in der ABS-Matrix in der anorganischen Form sensitiver mittels LA-ICP-MS nachweisbar, wobei der Effekt bei ABS ausgeprägter ist.

Für Chrom unterscheiden sich die beiden Matrices deutlich. So ist in der LDPE-Matrix die Bestimmung des Chromoxids deutlich empfindlicher als die der organischen Chromspezies. In

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 2: Kalibrierung der Laserablation mit Kunststoffstandards

der ABS-Matrix ist jedoch die organische Spezies mit einer höheren Empfindlichkeit nachweisbar.

Brom ist in allen Standardmaterialien als organisches Decabromdiphenylether eingearbeitet. Bei der Analyse der ABS-Materialien ist kein Unterschied der Empfindlichkeit festzustellen. Die Analyse der mit organischen Additiven versetzten LDPE-Standards weist jedoch deutlich höhere Empfindlichkeiten in der Brombestimmung auf als die der mit anorganischen Additiven versetzten LDPE-Standards.

Die Ursachen für die Empfindlichkeitsunterschiede finden sich in den unterschiedlichen Schmelzpunkten der zugesetzten Additive. Es kommt zu einer Anreicherung der Additive in verschiedenen Partikelfractionen je nach ihrem Schmelzpunkt. Höher schmelzende Verbindungen werden eher in größeren Partikeln transportiert und niedrig schmelzende Verbindungen in kleinen Partikeln. Die verschiedenen Partikelfractionen werden unterschiedlich effizient zum Plasma transportiert. Des Weiteren kommt es im Plasma zu unterschiedlichen Verdampfungs- und Ionisierungspunkten je nach Partikelgröße und chemischer Spezies. Die Anreicherung der verschiedenen Spezies in den unterschiedlichen Partikelfractionen wurde in bisherigen Arbeiten noch nicht untersucht und wird in dieser Arbeit erstmals genauer beschrieben (s. IV - Kapitel 5: Größenfraktionierte quantitative Analyse der generierten Partikel). Weiterhin verhalten sich nicht alle Additive in den zwei verschiedenen Matrices gleich, was auf unterschiedliche Ablationsmechanismen mit darauffolgender verschiedener Partikelgrößenverteilung der gebildeten Partikel der beiden Matrices bei der Laserablation hindeuten könnte.

Das auf den Gehalt und den Materialabtrag normierte ^{13}C -Signal zeigt für LDPE-Matrices eine leicht geringere Empfindlichkeit als für ABS-Matrices. Dies könnte in einer geringeren Transporteffizienz seine Ursache haben. So sind nach Ablationen von ABS keine Rückstände auf der Probenoberfläche zu erkennen. Ablationen von LDPE-Matrices zeigen Partikelablagerungen um den Kraterrand (s. IV Kapitel 4.1 Bestimmung des Materialabtrages). Eine unterschiedliche Partikelbildung der beiden Polymere nach Lasereinwirkung würde ebenfalls die Transporteffizienz zum Plasma beeinflussen und könnte die Empfindlichkeitsunterschiede erklären. Die Partikelbildung verschiedener Polymere wird in Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung genauer untersucht. Die auftretenden Empfindlichkeitsunterschiede sind jedoch noch im Rahmen der Messunsicherheit. Die Nutzung des ^{13}C -Signals zur Materialabtragskorrektur verschiedener Polymere ist für diese beiden Polymere im Rahmen der Unsicherheit anwendbar. Die systematische Untersuchung der Anwendung des ^{13}C -Signals zur Materialabtragskorrektur einer Vielzahl von Polymeren folgt in Kapitel 4: Interne Standardisierung zur Korrektur des Materialabtrages.

2.5 Zusammenfassung

Vor Durchführung der Kalibrierung der Laserablation für die Analyse von Kunststoffproben sollten die relevanten Parameter der Analyse vom Anwender optimiert werden. Dazu eignen sich Materialien mit homogen eingearbeiteten Additiven. Die Ablationszelle kann durch eine Rasteranalyse hinsichtlich ihres Auswaschverhaltens charakterisiert werden. Bei Ablationszellen mit ungleichmäßigem Auswaschverhalten sollte zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit immer im gleichen Bereich der Zelle gemessen werden. Für schnellere und ortsaufgelöstere Messungen ist die Auswaschzeit der Zelle entscheidend. Die kürzesten Auswaschzeiten der hier verwendeten ETH-Zelle sind direkt vor dem Aerosolausgang mit 1 s zu erreichen. Die Parameter der Laserablation wurden hinsichtlich einer stabilen reproduzierbaren Messung optimiert. Es zeigte sich, dass Messungen mit einer hohen Frequenz zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit der Messungen führen. Ist der Analyt inhomogen in der Probe verteilt, so ist die Wahl einer großen Spotgröße vorzuziehen, wodurch die laterale Auflösung des Verfahrens sinkt. Bei Erhöhung der verwendeten Pulsanzahl pro Messpunkt zeigte sich eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit. Wird der Ablationskrater zu tief, verschlechtert sich die Reproduzierbarkeit aufgrund der nicht reproduzierbaren und unvollständigen Freisetzung des ablatierten Materials aus dem Krater deutlich. Als Ablationsgas zeigte sich Helium gegenüber Argon aufgrund der geringeren Rußbildung für die Ablation von Kunststoffen überlegen. Die geringere Rußentwicklung könnte an einer geringeren thermischen Beanspruchung des Kunststoffes bei der Verwendung von Helium anstelle von Argon als Ablationsgas liegen. Helium hat eine deutlich höhere thermische Leitfähigkeit. Somit wird die Wärme des Laserpulses sehr schnell aus der Ablationswolke und der Probenoberfläche abgeleitet. In der Literatur ist die geringere thermische Belastung sowohl der Probenoberfläche als auch der Ablationswolke bei Nutzung von Helium beschrieben. Da es zu einer schnelleren Abkühlung der Ablationswolke kommt ist das Partikelwachstum in der Wolke beschränkt und es werden kleinere Partikel gebildet^[107].

Die Kalibrierung der LA-ICP-MS mit optimierten Parametern mittels der Kunststoffstandardsätze führt bei hinreichend homogener Einarbeitung der Additive in die Matrices zu Korrelationskoeffizienten $> 0,999$. Die über die Dotierung von Rohpolymeren mit Additiven hergestellten Standards sind somit prinzipiell für die Kalibrierung der LA geeignet. Für die Multielementanalyse ist besonders bei inhomogenen Proben ein schneller Messzyklus erforderlich, wodurch ICP-Quadrupolmassenspektrometer im Vergleich zu Sektorfeldgeräten deutlich bessere Ergebnisse liefern. Die Nachweisgrenzen des Verfahrens im Bereich der Kunststoffanalyse liegen im oberen $\mu\text{g kg}^{-1}$ bis unteren mg kg^{-1} -Bereich und somit sind niedriger als die von Izgi und Kayar ermittelten bei der Verwendung von Schmelzaufschlüssen als Kalibriermaterial.^[204]

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 2: Kalibrierung der Laserablation mit Kunststoffstandards

Bei Verwendung reinerer Blindwertstandards könnten die Nachweisgrenzen auch noch deutlich gesenkt werden.

Bei der Aufnahme der Kalibrierung sind signifikante Empfindlichkeitsunterschiede zwischen den Kalibrierungen mit Kunststoffen mit organischen und anorganischen Additiven ersichtlich. An dieser Stelle sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass es ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war, solche Matrixeffekte bei der Ablation von Kunststoffmaterialien nachzuweisen und geeignete Kalibrierstrategien zu entwickeln. Für letztere ist jedoch die Aufklärung der Ursachen für die beobachteten Matrixeffekte notwendig, die im nächsten Teil der Arbeit dargestellt wird. Zusammenfassend lässt sich bis zu diesem Stand der Untersuchungen sagen, dass für eine optimale Kalibrierung die chemische Spezies des Analyten sowie die Kunststoffmatrix bekannt sein und eine Kalibrierreihe mit Standards gleicher Matrix und Spezies produziert werden sollte, um richtige Ergebnisse zu erhalten.

Kapitel 3: Kalibrierung der LA-ICP-MS mit aufgetropften Standards

Die Produktion von Kalibriermaterialien und deren Nutzung zur Quantifizierung unbekannter Proben mittels LA-ICP-MS ist eine zeit- und kostenintensive Methode. Eine einfachere und schnellere Möglichkeit der Quantifizierung ist das Aufbringen und Trocknen von Multielementstandardlösungen mit steigenden Gehalten auf die polymere Oberfläche und anschließender kompletter Ablation der Tropfen. Dies kommt einer „matrixangepassten Standardaddition“. Die Bereiche ohne Betropfung können für die Quantifizierung der Additivelemente genutzt werden (entspricht nicht-aufgestockter Probe bei der Standardaddition). Diese Kalibrierstrategie ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn keine geeigneten Kunststoffstandards der gleichen Matrix mit den zu bestimmenden Analyten verfügbar sind. Für das Auftropfen geeigneten Lösungen lassen sich recht einfach aus kommerziell verfügbaren oder selbst hergestellten Elementstandardlösungen herstellen.

Im Folgenden soll anhand der Quantifizierung der Additivgehalte in ABS- und LDPE-Standardkunststoffen die Anwendbarkeit dieser Methode geprüft werden.

Das Aufbringen der Tropfen (je 1 μ l) ist bei Durchführung mit einer Mikropipette mit einer hohen Unsicherheit behaftet. Deswegen ist es auch hier nötig die Pipette vor Verwendung zu überprüfen. Bei diesen geringen Volumina wurde eine Messunsicherheit der Pipette von rund 5 % festgestellt. Zwischen den Tropfen sollte ein ausreichend großer Abstand sein, so dass es zu keiner Durchmischung der verschiedenen Tropfen kommt. Bei der Laserablation ist es wichtig den kompletten Tropfen zu ablatieren. Integriert man anschließend die Signale in den Bereichen der Tropfen und trägt sie über der aufgetropften absoluten Menge auf, so erhält man Kalibriergeraden für die jeweiligen Analyten. Durch Messung der Bereiche ohne Betropfung kann man den Gehalt im Kunststoff ermitteln. Hierbei muss der verschiedene Materialabtrag der Polymere beachtet werden. Beispielhaft ist dies für die Bestimmung von Kupfer in Abbildung 50 dargestellt. Die Methode ist ähnlich der Methode der Standardadditionskalibrierung. Allerdings wird die Standardaddition nicht in die Matrix eingearbeitet, sondern nur auf diese aufgebracht. Die Durchmischung des Standards und der Probe erfolgt dann im generierten Aerosol.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 3: Kalibrierung der LA-ICP-MS mit aufgetropften Standards

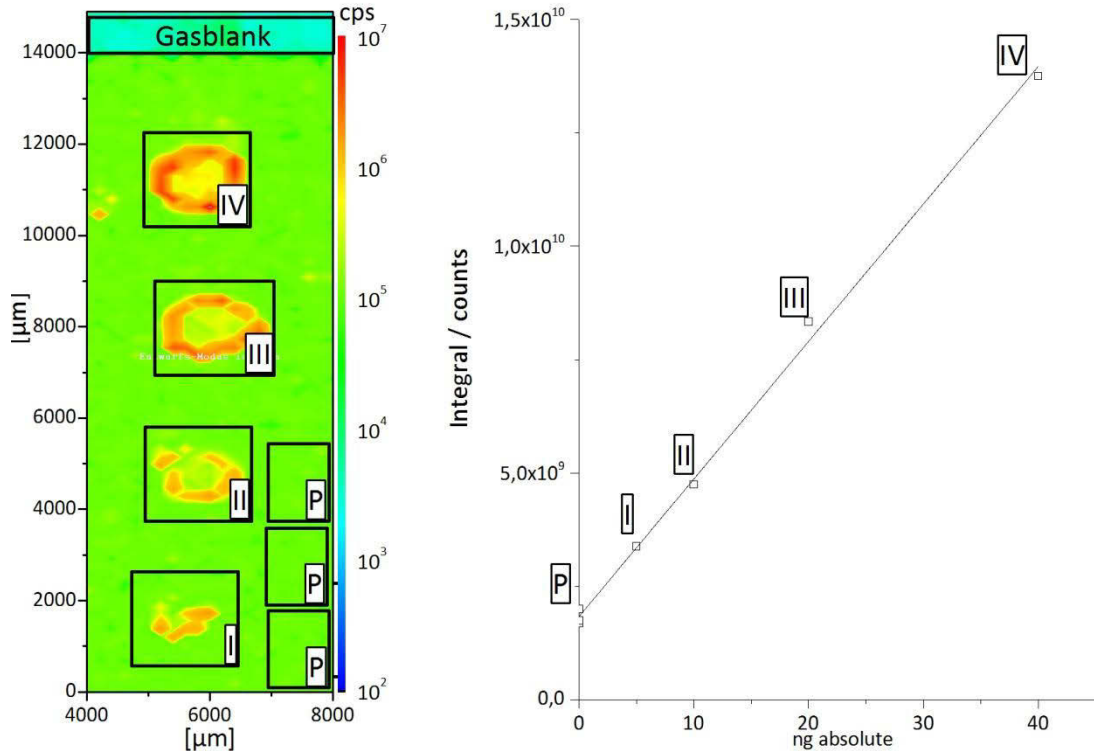


Abbildung 50 Quantifizierung des Kupfergehalts in ABS-OS-50 mittels Tropfenkalibrierung – *links* Imaginaufnahme der betropften Oberfläche mit Integrationsbereichen (I – IV) und der unbetroffenen Bereiche (P) – *rechts* – Kalibriergerade der Tropfenmethode

In den Imaginaufnahmen ist deutlich ein „Kaffeeringeffekt“ zu erkennen, der sich bei der Trocknung von Tropfen durch Strömungen in diesen ausbilden kann. Näher beschrieben wurde dieser Effekt u. a. von Yunker *et al.*^[321].

Zur Verbesserung der Richtigkeit der Analyse sollten mehrere Kalibrierungen durchgeführt werden. Für die folgenden Quantifizierungen wurden jeweils 3 Kalibriergeraden aufgenommen und 18 unbetroffene Bereiche (P) als Probe genutzt. Die folgende Abbildung 51 gibt die erhaltenen Imaginaufnahmen, sowie die Kalibriergeraden und 2-D-Linienprofile der Quantifizierung von ABS-OS-50 wieder.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 3: Kalibrierung der LA-ICP-MS mit aufgetropften Standards

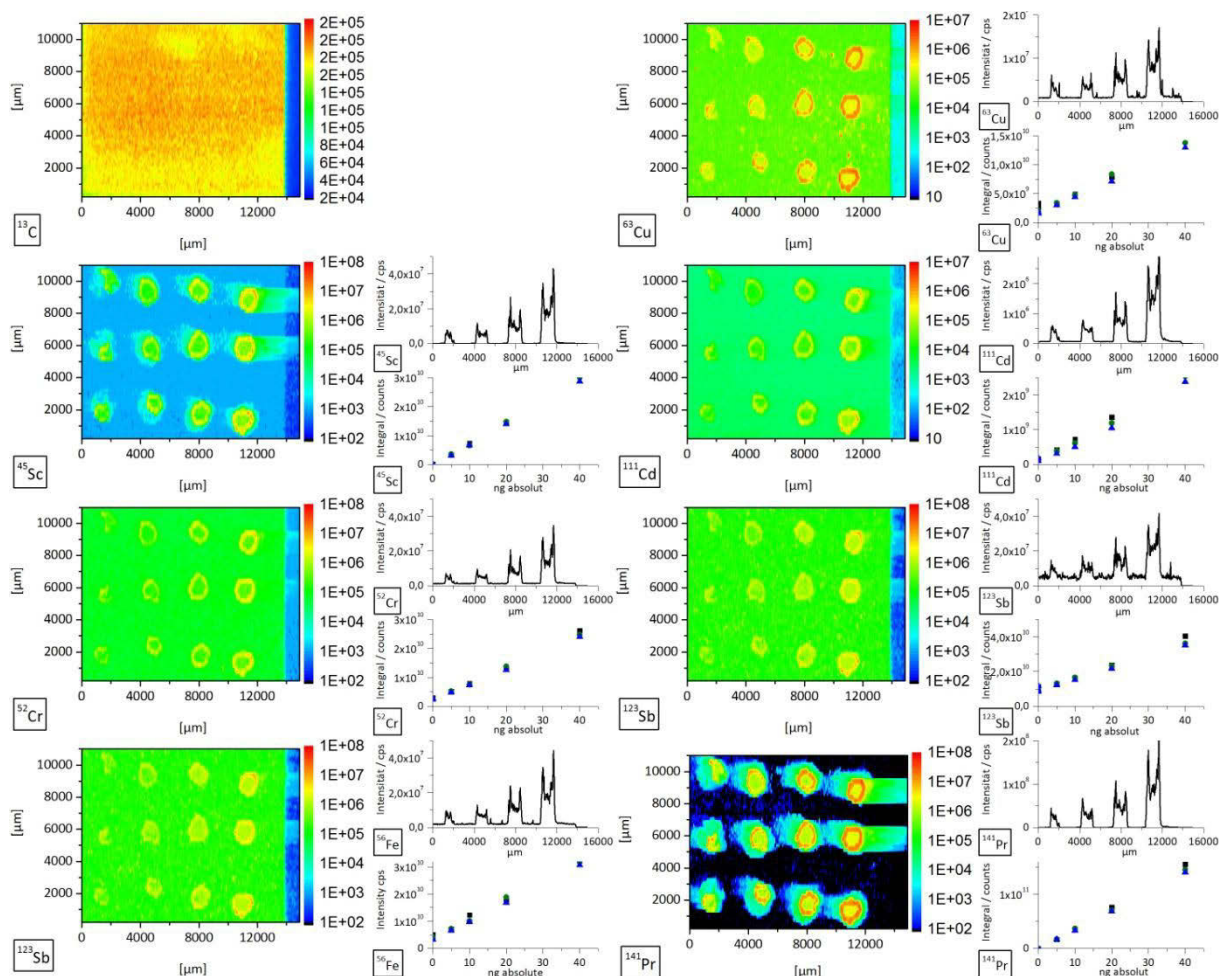


Abbildung 51 Imagingaufnahmen der Standardaddition mit eingetrockneten Flüssigstandards auf dem Standardpolymer ABS-OS-50, 2-d-Profile der Tropfen und Kalibriergeraden für die Quantifizierung der Additive

Durch die Zugabe eines internen Standards zu der Tropfenlösung, welcher Elemente beinhalten sollte, die nicht in dem zu untersuchenden Kunststoff vorkommen (hier genutzt Sc und Pr), ist es möglich die genauen Dimensionen des Tropfens zu bestimmen und die Integrationsgrenzen genau festzulegen. Es wurden die Standards LDPE-OS; ABS-OS und das ZRM BAM-H010 analysiert. Die mit dieser Methode erreichten Wiederfindungen liegen bei $100 \pm 50\%$ (s. Abbildung 52), wobei für einige Additive Mehrbefunde und für andere Minderbefunde erzielt werden. Für Chromacetylacetonat werden in der LDPE-Matrix (LDPE-OS) deutlich geringere Gehalte gefunden. In der ABS-Matrix kommt es zu einem leichten Mehrbefund von rund 10 %. Für Chrom zeigten sich auch bei der Untersuchung des Einflusses der Elementspezies und der verwendeten Matrix, deutliche Unterschiede bei Ablation von einer LDPE-Matrix im Vergleich zu einer ABS-Matrix (s. IV - Kapitel 2.4 Einfluss der dotierten Elementspezies auf die Empfindlichkeit). Es wurde mit anorganischen Spezies in den Tropfen kalibriert. Bei der LA-ICP-MS von Chrom in LDPE zeigte sich, dass die anorganische Spezies sensitiver nachgewiesen werden kann als ihr organisches Pendant. Bei der LA-ICP-MS Analyse von ABS-Kunststoffen wurde ein gegenteiliger

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 3: Kalibrierung der LA-ICP-MS mit aufgetropften Standards

Effekt beobachtet und so wird auch bei der Tropfenkalibrierung ein Mehrbefund festgestellt. Für Eisen und Kupfer werden ebenfalls Mehrbefunde ermittelt, dies lässt sich auch durch die erhöhte Sensitivität des Nachweises der organischen Spezies in Kunststoffen im Vergleich zu den anorganischen Vertretern in den Tropfen erklären.

Auch für Cadmium ist ein Zusammenhang zwischen der ermittelten Wiederfindung nach Kalibrierung mittels Tropfenmethode und der Empfindlichkeit der zugesetzten Elementspezies erkennbar. Es werden für ABS und LDPE Minderbefunde der Cadmiumgehalte ermittelt. Die anorganische Cadmiumspezies zeigte auch bei den Empfindlichkeitsstudien eine höhere Empfindlichkeit als die organische. Bei Antimon werden geringe Mehrbefunde der Gehalte ermittelt.

Zur weiteren Überprüfung des Verfahrens wurde der zertifizierte Kunststoff BAM-H010 untersucht. Bei der Analyse dieses Kunststoffes wurden für alle enthaltenen Analyten Minderbefunde ermittelt. Chrom zeigte eine Wiederfindungsrate von 45 %, Cadmium von 36 % und Blei von 72 %. In diesen Kunststoff sind Chrom und Cadmium als Oxide und Blei als Bleidistearat eingearbeitet.

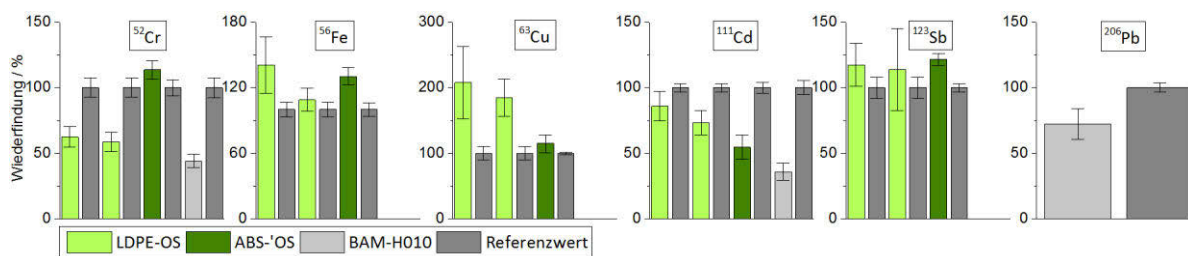


Abbildung 52 Wiederfindung der Additivgehalte der Kunststoffstandardmaterialien LDPE-OS-50 und ABS-OS-50 sowie dem ZRM BAM-H010 ermittelt durch Tropfenmethode, **dunkelgrau** - Vergleichswert aus Bestimmung nach Mikrowellenaufschluss und anschließender Lösungsanalytik mittels ICP-MS; sowie für BAM-H010 zertifizierte Werte

Die Nutzung von eingetrockneten Multielementstandardlösungen zur Quantifizierung der Bulkzusammensetzung von Kunststoffmaterialien ist eine schnelle und preiswerte Methode. Die Wiederfindungen sind jedoch aufgrund der verschiedenen chemischen Spezies, sowie der verschiedenen chemischen Umgebung der Analyte im Kunststoff und im eingetrockneten Tropfen, schlechter als bei Verwendung von Kunststoffstandards mit eingearbeiteten Additivelementen. Für eine schnelle Übersichtsanalyse unbekannter Proben ist diese Methode aufgrund der universellen Anwendbarkeit durch die Verwendung von für nahezu alle Elemente verfügbaren Lösungen aber sehr praktikabel.

Kapitel 4: Interne Standardisierung zur Korrektur des Materialabtrages

Zur Erhöhung der Präzision von Messungen werden in der instrumentellen Analytik interne Standards genutzt. Bei der ICP-Massenspektrometrie von Lösungen erlaubt die Messung des internen Standards zusätzlich zur Messung des Analyten die Korrektur der Ergebnisse des Analyten. Durch diese Korrektur ist es möglich Empfindlichkeitsveränderungen bei der Detektion, Schwankungen in der Probenzuführung oder Probenverluste während der Probenpräparation auszugleichen, wenn der interne Standard in einem möglichst frühen Stadium des Analyseverfahrens in der Probe verteilt wird. Der interne Standard sollte dafür homogen in der Probe vorliegen und ähnliche Eigenschaften wie der Analyt hinsichtlich seiner Ionisierung im Plasma aufweisen. Bei der Laserablation von festen Stoffen sollte der interne Standard auch ähnliche Transporteigenschaften und Anreicherungseigenschaften in den Partikeln wie der Analyt besitzen.

Durch die Struktur und physikalischen Eigenschaften der Kunststoffe ist ein unterschiedlicher Materialabtrag zu erwarten. Im Folgenden wird die Anwendbarkeit eines internen Standards zum Ausgleich dieser Schwankungen behandelt. Da die Einarbeitung von internen Standards in reale Kunststoffproben vor deren Analyse nicht möglich ist, kommen nur Matrixelemente des Kunststoffes in Frage. In diesem Kapitel soll überprüft werden, ob sich bei der LA-ICP-MS von Kunststoffen das aufgenommene ^{13}C -Signal als interner Standard zur Korrektur der Signale eignet. Dafür ist die genaue Kenntnis des Ablationsvolumens, der Dichte und des Kohlenstoffgehaltes der Kunststoffe nötig.

4.1 Bestimmung des Materialabtrages

Es wurden 21 Polymere hinsichtlich ihres Ablationsvolumens bei der Laserablation untersucht. Das Ablationsvolumen wurde über optische Verfahren zur Oberflächencharakterisierung bestimmt.

4.1.1 Mikroskopie

Durch die Mikroskopie ist es möglich, die Krater in ihrer Ausdehnung auf der Oberfläche genau zu bestimmen (s. Abbildung 53). Die Tiefe kann über die Fokuseinstellung des Mikroskops bestimmt werden. Aus den Daten lassen sich unter Annahme einer zylindrischen Kraterform die ablatierten Volumina und daraus die ablatierten Massen, sowie der ablatierte Gesamtkohlenstoff, ermitteln.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 4: Interne Standardisierung zur Korrektur des Materialabtrages

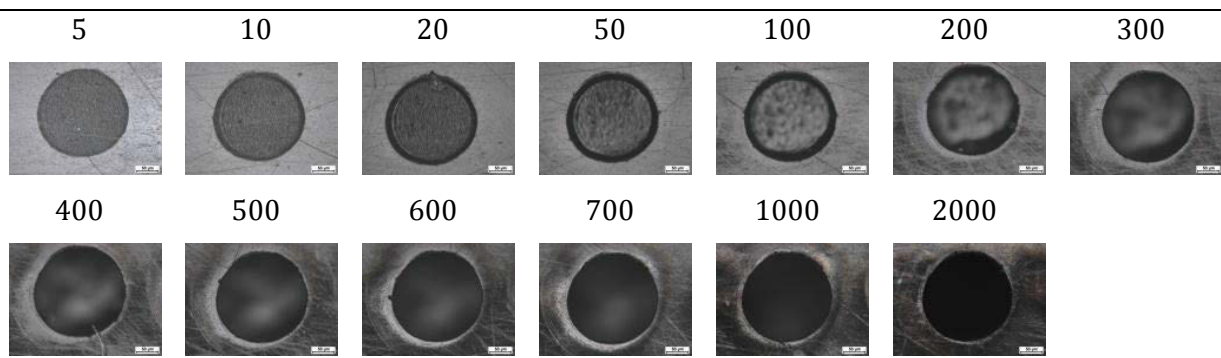


Abbildung 53 Mikroskopaufnahmen der Ablationszonen auf BAM-H010 nach Ablation in Heliumatmosphäre mit verschiedenen Pulsanzahlen unter Standardbedingungen; 200-fachen Vergrößerung, Belichtungszeit 25,8 ms

Bei der Optimierung der Parameter (s. IV - Kapitel 2.2 Parameteroptimierung) fiel ein deutlicher Abfall der Empfindlichkeit der Messungen des Verfahrens der LA-ICP-MS bei niedrigerer Frequenz auf. Dieser ist durch einen geringeren Materialabtrag bei geringerer Frequenz unter ansonsten gleichen Parametern zurückzuführen und ist in Abbildung 54 dargestellt.

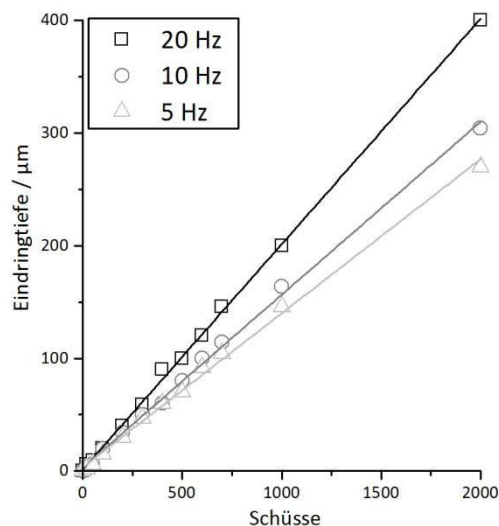


Abbildung 54 Eindringtiefe in Abhängigkeit der Anzahl der Laserpulse und der Frequenz unter Standardbedingungen bei der LA-ICP-MS des ZRM BAM-H010

Bei einigen Kunststoffen offenbarten die mikroskopischen Aufnahmen der Kraterränder, dass starke Partikelablagerungen durch den Lasereinwirkung auftreten. Das heißt, dass bei diesen Kunststoffen Material zwar ablatiert wurde, allerdings nicht vollständig ins Plasma transportiert wird. Weiterhin sind diese Partikel wieder ein Hinweis auf eine unterschiedliche Partikelbildung bei der Laserablation von Kunststoffen. In Abbildung 55 sind die mikroskopischen Aufnahmen der Kraterränder nach Laserablation von einigen ausgewählten Kunststoffen (PMMA, PP, PS) aufgezeigt. Auf diesen sind deutlich die Unterschiede in der Redeposition von Partikeln zu erkennen. Mikroskopische Aufnahmen der Krater aller untersuchten Kunststoffe sind im Anhang (s. Abbildung 86) zu finden.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 4: Interne Standardisierung zur Korrektur des Materialabtrages

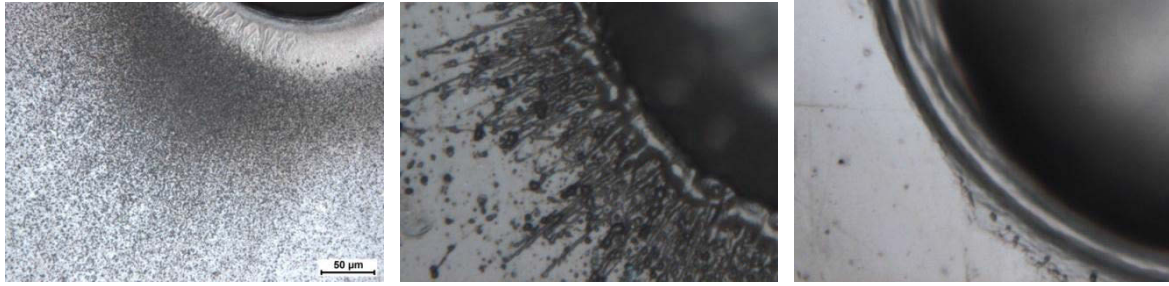


Abbildung 55 Ränder der Ablationskrater mit Partikelablagerungen nach Laserablation unter Standardbedingungen von PMMA, PP, PS (links nach rechts)

Es ist deutlich ersichtlich, dass es bei der Ablation von einigen Kunststoffen wie bspw. PS zu keiner Partikelablagerung auf der Oberfläche um die Ablationszone kommt. PMMA weist deutlich starke Ablagerungen von sphärischen Partikeln auf. Bei den Polyolefinen LDPE, HDPE und PP kommt es ebenfalls zur Redeposition von Partikeln und es sind weiterhin noch „Spritzer“ erstarrten Materials zu erkennen, dies deutet auf thermische Vorgänge bei der Ablation hin. Die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Kunststoffe führen zu deutlich verschiedenen Eindringtiefen in das Material pro Laserpuls. In der Abbildung 56 sind zusammenfassend die Eindringtiefen für 21 Polymertypen bei einer Laserablation mit 400 Pulsen dargestellt. Es kommt zu Unterschieden in den Eindringtiefen bis zu einem Faktor von 8. So dringt der Laser pro Puls in PEEK nur rund 0,25 µm ein, wohingegen bei Ablationen von POM Eindringtiefen pro Puls von rund 2 µm erzielt werden.

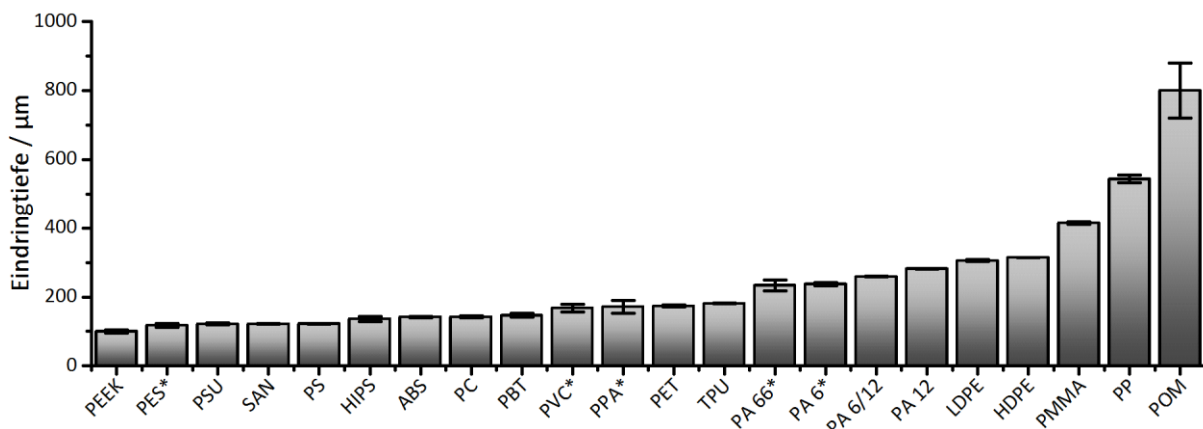


Abbildung 56 Eindringtiefe bei der Laserablation unter Standardbedingungen mit 400 Pulsen in verschiedene Kunststoffe; Unsicherheit aus Standardabweichung der Doppelbestimmung der dreifachen Bestimmung der Eindringtiefe an 2 Messtagen

Die Eindringtiefe korreliert für alle untersuchten Polymere linear mit der verwendeten Pulsanzahl. Wobei bei höheren Pulsanzahlen > 400 Puls die Linearität für einige Kunststoffe abnimmt und es zu einer Verringerung der Eindringtiefe/Puls kommt. Die Integrale der transienten ^{13}C -Signale über den Verlauf der Ablationen mit verschiedenen Pulsanzahlen ergeben ebenfalls einen linearen Zusammenhang. Für einige Kunststoffe ist dieser bei Ablationen mit höheren Pulsanzahlen > 400 nicht mehr gegeben.

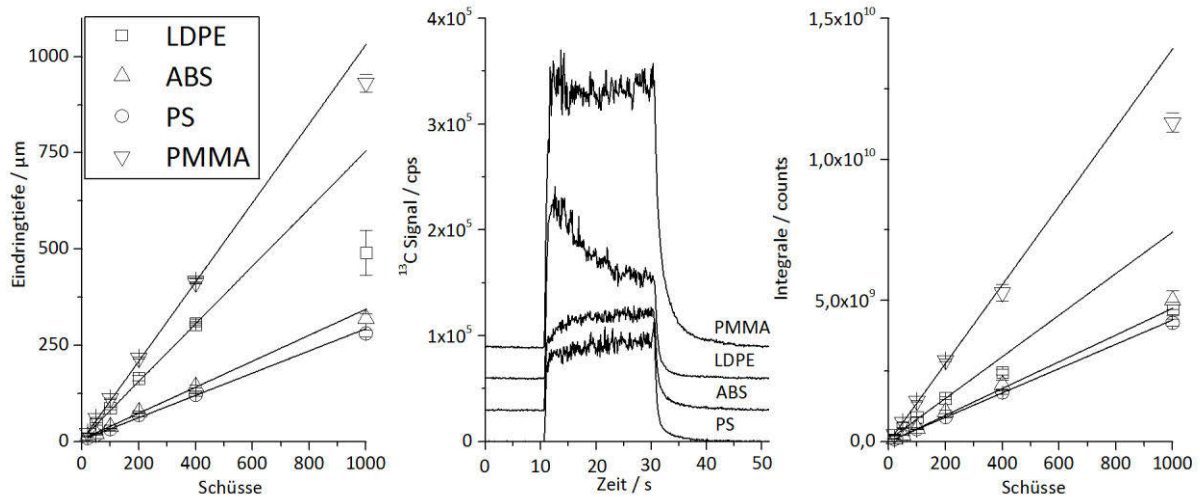


Abbildung 57 Eindringtiefe und Integrale der transienten ^{13}C -Signale in Abhängigkeit der verwendeten Pulsanzahl bei der LA-ICP-MS unter Standardbedingungen von verschiedenen Kunststoffen PMMA, LDPE, ABS, PS

links – Eindringtiefe in Abhängigkeit der verwendeten Pulsanzahl

mitte – transienter ^{13}C - Signalverlauf einer Ablation mit 400 Pulsen

rechts – Integrale der ^{13}C -Signalverläufe in Abhängigkeit der verwendeten Pulsanzahl

Die Integrale der transienten ^{13}C -Signale korrelieren sehr gut mit den ermittelten Eindringtiefen. Wenn die Eindringtiefen proportional zu dem ablatierten Volumen und damit dem ablatierten Kohlenstoff sind, ist eine Korrektur des Materialabtrages über die Nutzung des ^{13}C -Signals bei Ablationen von einer polymeren Matrix möglich.

Für einige Polymere kommt es allerdings durch thermische Effekte zu einem Aufschmelzen des Materials am Rand der eigentlichen Ablationszone. Dieses geschmolzene Material kann in den entstehenden Krater zurückfließen. Die entstehende Kraterform ist dann nicht mehr zylindrisch sondern weist eher eine Kegelform auf. Die Berechnung des ablatierten Volumens ausgehend von der Zylinderform würde demnach zu höheren Volumina führen. Eine Methode die das vollständige 3D-Profil der entstehenden Krater vermessen kann, ist die Weißlichtinterferometrie.

4.1.2 Weißlichtinterferometrie

Die Weißlichtinterferometrie ermöglicht eine genaue Vermessung der Oberfläche der Ablationszonen. Aus den erhaltenen Daten können mittels geeigneter Software 3D-Profile der Ablationskrater erstellt werden und so das genaue Abtragsvolumen pro Puls ermittelt werden. Für geringe Pulsanzahlen bis 100 Pulse zeigt sich ein linearer Zusammenhang des Abtragsvolumens und der verwendeten Pulsanzahl. Die Korrelationskoeffizienten der linearen Anpassung sind für alle untersuchten Polymere $> 0,99$. Durch die Bestimmung der Abtragsvolumina mit einer verschiedenen Anzahl von Pulsen ist es möglich, den Abtrag pro Puls zu berechnen. Der

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 4: Interne Standardisierung zur Korrektur des Materialabtrages

Abtrag pro Puls wurde aus dem Anstieg des ablatierten Volumens bei Erhöhung der verwendeten Pulsanzahl ermittelt (s. Abbildung 58).

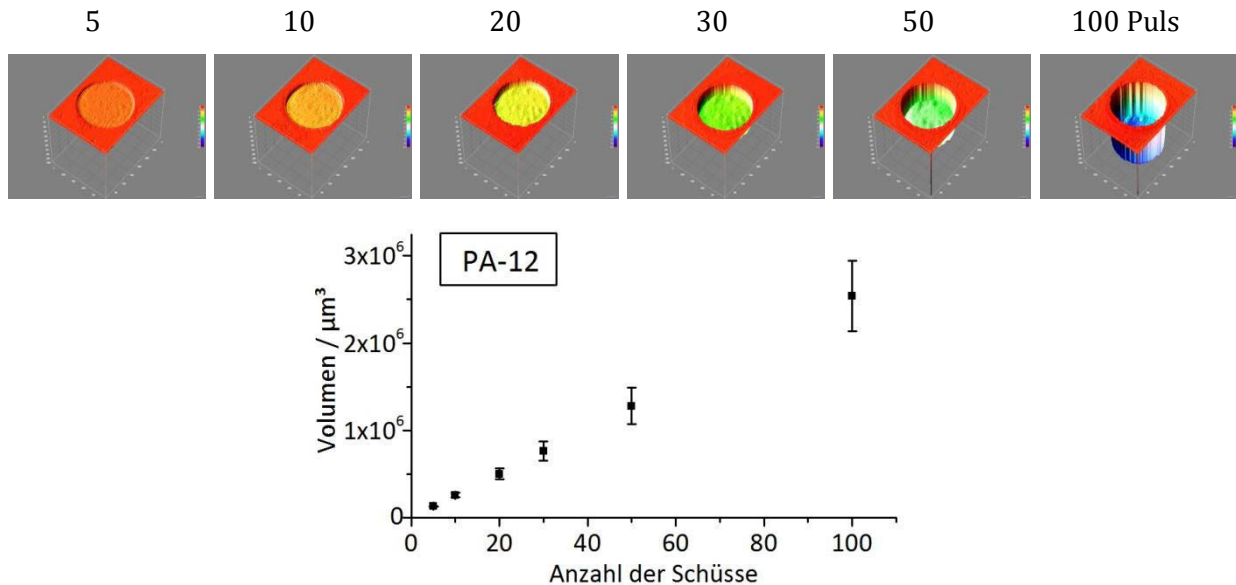


Abbildung 58 Weißlichtinterferometrieaufnahmen der Ablationszonen nach Laserablation mit verschiedenen Pulsanzahlen auf PA 12 sowie ablatiertes Volumen in Abhängigkeit der verwendeten Laserpulse

Nach dieser Methode wurde das Abtragsvolumen pro Puls für 16 Kunststoffe bestimmt. Für einige Polymere sind die WLI-Aufnahme aufgrund der unebenen Oberfläche nicht für die Abtragsberechnung geeignet (s. Abbildung 59). Für die Polymere wurden die Werte aus der Bestimmung des Abtrages mittels Mikroskopie von Kratern, die durch 400 Pulse unter Standardbedingungen gebildet wurden, genutzt. Diese Methode wurde bei allen Kunststoffen, die als Granulate vorlagen, sowie PET angewendet.

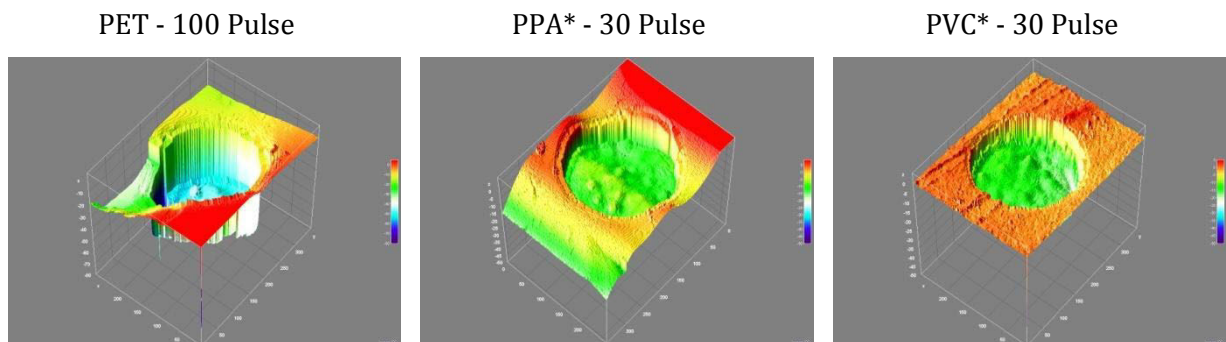


Abbildung 59 Weißlichtinterferometrieaufnahmen von Laserablationskratern

Weitere Probleme ergeben sich daraus, dass die Ausleuchtung der Krater oberhalb der Probenoberfläche erfolgte. Dadurch kommt es bei tieferen Kratern zu einer Schattenbildung am Kraterboden und die Morphologie der Bereiche nahe den Kraterwänden unzugänglich. Deswegen konnten nur Krater bis 100 Pulse ausgemessen werden.

Die folgende Tabelle 39 gibt den mittels Mikroskopie und Weißlichtinterferometrie ermittelten Materialabtrag pro Laserpuls unter Standardbedingungen an. Vergleicht man den

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 4: Interne Standardisierung zur Korrektur des Materialabtrages

Materialabtrag pro Puls, der über die Weißlichtinterferometrie ermittelt wurde, mit dem mittels Mikroskopie ermittelten ergeben sich für die meisten Kunststoffe sehr gute Übereinstimmungen. Die Kunststoffe LDPE, HDPE, PP, POM zeigen größere Abweichungen, was auf die bei diesen Kunststoffen auftretende nicht ideal zylindrische Ablationskraterform zurückzuführen ist.

Tabelle 39 *Ermittelte Abtragsraten pro Laserpuls von verschiedenen Kunststoffen unter Standardbedingungen; grau – für weitere Untersuchungen genutzter Materialabtrag pro Puls*

WLI: *ermittelt aus dem mittels Weißlichtinterferometrie ermittelten Volumen von 5, 10, 20, 30, 50, 100 Pulse; Unsicherheit aus Standardabweichung der dreifach Bestimmung*

Mikroskopie: *berechnet aus der Bestimmung des Volumenabtrages bei einer Ablation mit 400 Pulsen; Unsicherheit aus Standardabweichung der Doppelbestimmung der dreifachen Bestimmung der Eindringtiefe an 2 Messtagen*

* - *Kunststoffe die nur als Granulat vorlagen*

	Materialabtrag (WLI)	±	Materialabtrag (Mikroskopie)	±
	ng/Puls	ng/Puls	ng/Puls	ng/Puls
PMMA	39,8	0,3	38,4	0,3
PEEK	12,3	0,2	10,2	0,5
ABS	12,6	0,2	11,7	0,2
HIPS	11,0	0,2	10,0	0,6
HDPE	18,4	0,4	25,3	0,1
LDPE	18,0	0,7	22,2	0,2
PA 6/12	24,7	0,4	21,2	0,2
PA 12	25,7	0,1	22,5	0,1
PBT	18,9	0,3	14,9	0,5
PC	14,0	0,3	13,2	0,2
PET	-	-	18,9	0,3
POM	66,5	3,8	88,8	8,9
PP	27,2	1,1	38,9	0,8
PS	11,0	0,3	10,0	0,1
PSU	12,6	0,6	11,7	0,3
SAN	11,7	0,1	10,2	0,1
TPU	22,2	0,4	17,1	0,1
PVC*	23,9	0,7	18,1	1,3
PA 66*	19,3	0,1	20,9	1,5
PA 6*	-	-	21,4	0,4
PES*	16,9	0,6	12,5	0,6
PPA*	12,8	0,1	15,7	1,7

4.2 Korrektur des unterschiedlichen Materialabtrages bei der Laserablation

Mit dem Wissen des genauen Materialabtrages pro Laserpuls sowie des ermittelten Kohlenstoffgehaltes der Kunststoffe (s. IV - Kapitel 1.1 Elementarzusammensetzung der Kunststoffe) und der Bestimmung der Dichte (s. IV – Kapitel 1.2 Dichte der Kunststoffe) kann untersucht werden, inwieweit die Verwendung des ^{13}C -Signales als interner Standard den Materialabtrag verschiedener Polymere korrigieren kann.

Die folgende Abbildung 60 zeigt die bei der LA-ICP-MS erhaltenen integralen ^{13}C -Signalintensitäten aufgetragen über dem ablatierten Kohlenstoff. Die Integrale sind auf das ^{13}C -Signal einer Kontrollprobe (BAM-H010) normiert.

Es zeigt sich besonders bei niedrigen Pulsanzahlen ein linearer Zusammenhang. Die Korrelationskoeffizienten liegen zwischen 0,88 bis hin zu 0,99 bei der Verwendung von 80 Laserpulsen. Ab rund 150 Pulsen ist dies für die Kunststoffe LDPE, HDPE, PP und POM nicht mehr gegeben. Dies könnte seine Ursache in mehreren Faktoren haben:

- Die Kraterform ließ sich bei diesen Kunststoffen nicht sehr genau bestimmen, da sie sehr stark von einer zylindrischen Form abweichen und mittels Weißlichtinterferometrie nur Krater bis 100 Pulse vermessen werden konnten
- Bei diesen Kunststoffen kam es zu auffällig starken Redepositionen von ablatiertem Material und somit entspricht der Materialabtrag nicht dem zum ICP-MS transportierten Material

Für diese vier Polymere ist demnach die Korrektur über das ^{13}C -Signal nicht unbedingt möglich, oder es müssen alternative Methoden genutzt werden um den genauen Materialabtrag bei höheren Pulsanzahlen zu bestimmen. Entfernt man diese Polymere aus der Korrelation werden weiterhin sehr gute Koeffizienten auch bei höheren Pulsanzahlen erreicht (0,972 bei 400 Pulsen).

Weiterhin wird ersichtlich, dass Kunststoffe mit aromatischen Systemen einen deutlich geringeren Materialabtrag aufweisen als aliphatische Systeme. Ferner weisen alle untersuchten Polyamide einen sehr ähnlich Materialabtrag bei der Laserablation auf.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 4: Interne Standardisierung zur Korrektur des Materialabtrages

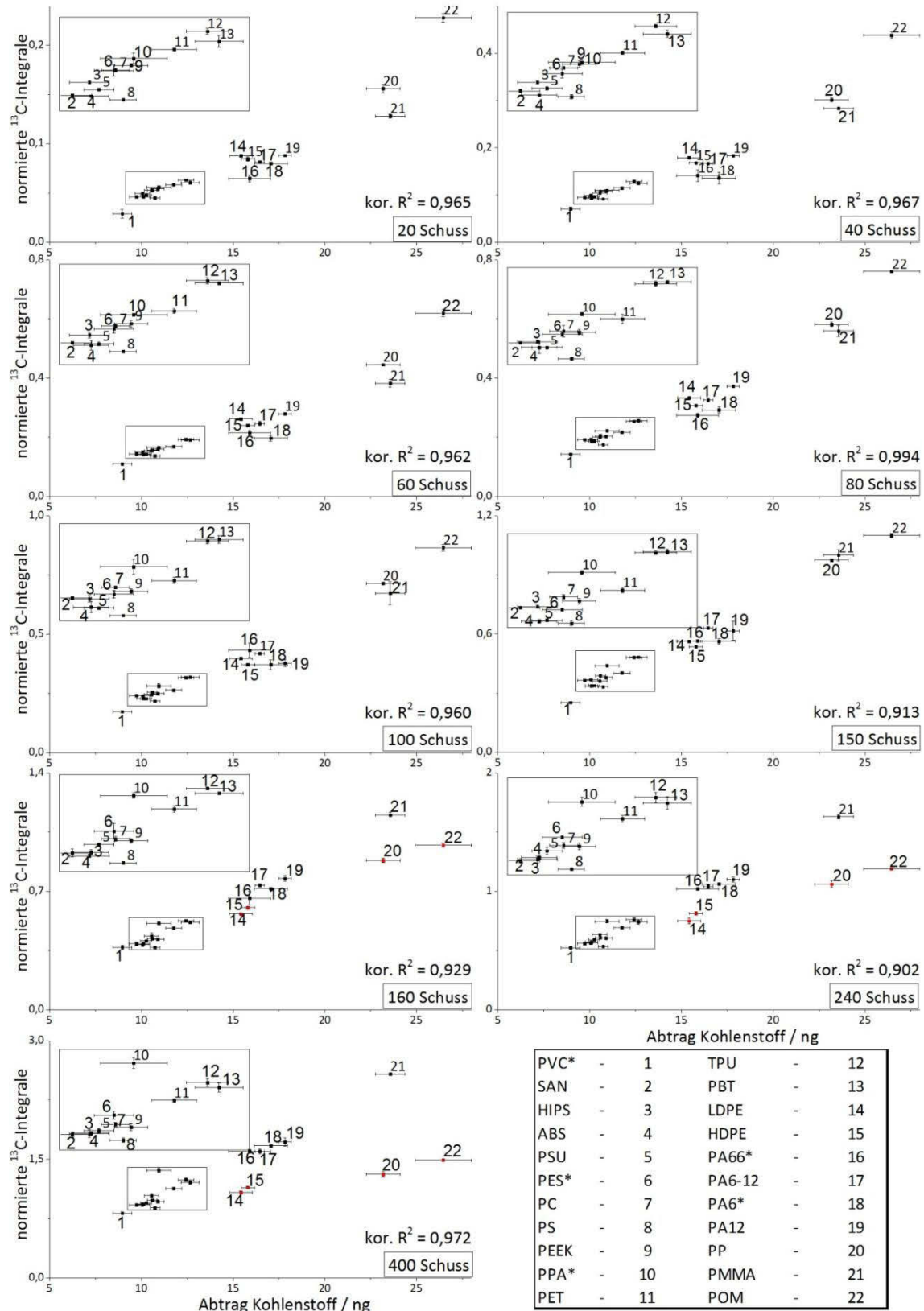


Abbildung 60 Normierte integrale Intensitäten des ^{13}C -Signals bei der LA-ICP-MS über dem pro Laserpuls abgetragenen Kohlenstoff bei Nutzung verschiedener Pulsanzahlen, bei der Ermittlung der Korrelationskoeffizienten bei Anwendung von 160, 240, 400 Pulsen wurden die rot gekennzeichneten Kunststoffe nicht berücksichtigt, der mit einem Rechteck markierte Bereich ist zusätzlich vergrößert dargestellt

4.3 Zusammenfassung

Die Korrektur der Messungen mit LA-ICP-MS und Nutzung des ^{13}C -Signal als interner Standard kann bei stark unterschiedlicher Ablation einer Kunststoffmatrix die Präzision der Ergebnisse verbessern, da das ^{13}C -Signal linear mit der Menge an ablatiertem Material korreliert.

Die Ergebnisse der Weißlichtinterferometrie sowie der Mikroskopie bestätigen einen deutlich unterschiedlichen Materialabtrag der 21 Kunststoffe durch die Wechselwirkung mit der Laserstrahlung. Dabei wurden Unterschiede im Materialabtrag bis zu einem Faktor von 8 festgestellt. Für Kunststoffe mit aromatischen Systemen ist der Materialabtrag geringer als bei Kunststoffen ohne aromatischen Anteil. Durch die Aromaten wird die Absorption der Laserstrahlung stark erhöht.^[99] Die Eindringtiefe der Laserstrahlung wird stark reduziert und es kommt zu einer höheren lokalen Energiedichte. Damit sinkt der Materialabtrag pro Laserschuss. In der Literatur wurde dieses Verhalten bei Ablationen von Gläsern beschrieben und es konnte weiterhin durch die höhere lokale Energiedichte eine Verringerung der Partikelgröße in den laser-generierten Aerosolen festgestellt werden.^[180] Weiterhin kommt es durch die geringe Eindringtiefe und die stärkere Absorption zu geringeren thermischen Effekten bei der Ablation, die Ablationskrater sind gleichmäßig und es fließt kein Material vom Krater rand in den Ablationskrater zurück. Auch verspritztes geschmolzenes Material ist nicht auf der Krateroberfläche zu erkennen. Die Auswirkungen der thermischen Effekte hängen weiterhin von der Glasübergangstemperatur der Kunststoffe ab. Geringe Übergangstemperaturen erhöhen den Einfluss der thermischen Effekte, da die einzelnen Polymerketten sehr flexibel sind.

Die Polyolefine und POM haben im Vergleich zu den anderen untersuchten Kunststoffen geringe Übergangstemperaturen zwischen -100 °C (LDPE) und -10 °C (PP). Die von den übrigen untersuchten Kunststoffe liegen zwischen 37 °C (PA-12) und 225 °C (PES)^[314-317].

Die Nutzung zur Korrektur des variierenden Materialabtrages von verschiedenen Kunststoffen ist bis 100 Laserpulsen sehr gut anwendbar. Bei Verwendung von höheren Pulsanzahlen kommt es für einige Kunststoffe zu einer stärkeren Elementfraktionierung aufgrund des zunehmenden Kratereffekts^[179] und die Anwendung des ^{13}C -Signals führt zu keiner ausreichenden Korrektur des Materialabtrages. Wobei auch die Bestimmung des genauen Materialabtrages bei größeren Kratertiefen nicht bzw. nur eingeschränkt möglich gewesen ist. Negativ auf die Präzision bei Additivgehaltsbestimmungen und Nutzung von Kohlenstoff als interner Standard wirkt sich zudem die hohe erste Ionisierungsenergie des Kohlenstoffs^[236] und die unterschiedliche Verteilung des Kohlenstoffs in eine kohlenstoffhaltige Gasphase und eine kohlenstoffhaltige Partikelphase bei Ablation von verschiedenen Matrices^[237] aus. Die verwendeten optischen Methoden zeigten deutlich Depositionen von Material um den Krater rand nach Ablation von ei-

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 5: Größenfraktionierte quantitative Analyse der generierten Partikel

nigen Kunststoffen andere zeigten keine sichtbaren Partikel. Dies weist auf eine unterschiedliche Partikelbildung und somit verschiedene Transporteffizienz zum ICP-MS hin.

Die Untersuchung der Partikelbildung bei der Laserablation von Kunststoffen ist Thema der folgenden Kapitel der Arbeit. Dabei werden zum einen die Partikelbildung und zum anderen die Anreicherung der Additive in verschiedenen Partikelfractionen betrachtet.

Kapitel 5: Größenfraktionierte quantitative Analyse der generierten Partikel

Bei der Kalibrierung der LA-ICP-MS kommt es zu starken Empfindlichkeitsunterschieden bei Nutzung der anorganischen Spezies als Additive im Vergleich zu den organischen Vertretern (s. IV - Kapitel 2.4 Einfluss der dotierten Elementspezies auf die Empfindlichkeit). Die Ursache dieser Unterschiede könnte in einer unterschiedlichen Anreicherung der Additive in verschiedenen Partikelfractionen liegen. Um dies zu untersuchen, wurden die Partikel größenfraktionierte quantitativ analysiert. Des Weiteren belegen die mikroskopischen Aufnahmen deutlich verschiedene Partikelrückstände neben den Ablationszonen der untersuchten Polymere (s. Abbildung 55), die auf eine unterschiedliche Partikelgrößenverteilung bzw. Koagulations-/Agglomerationseffekte in den lasergenerierten Aerosolen verschiedener Kunststoffe hindeuten.

5.1 Elektronenmikroskopie an abgeschiedenen Aerosolen

Die Elektronenmikroskopie wurde genutzt, um einen allgemeinen Überblick über die auftretenden Partikelgrößen bei der Laserablation von Kunststoff zu erhalten. Weiterhin ermöglicht sie die direkte quantitative Analyse von abgeschiedenen Partikeln, wobei die Nachweisgrenzen der Analyse sehr hoch (0,1 - 0,2 Gew. -% \cong 1000 - 2000 mg kg⁻¹) sind. Für das effiziente Sammeln von Partikeln aus Aerosolen wurden Porenfilter verwendet, die anschließend am Elektronenmikroskop untersucht wurden.



Abbildung 61 Auf den Filtern abgelagerte Partikel aus den Ablationen mit 10000 Pulsen unter Argonatmosphäre; links - BAM-H010; rechts - LDPE-AS-5

Der ABS-Kunststoff BAM-H010 zeigte unter Lasereinwirkung im Vergleich zu dem LDPE Kunststoff eine stärkere Rußbildung. Auf den Filtern zeigte sich ein unregelmäßiges durch Verwirbelungen gebildetes Muster (s. Abbildung 61) abgeschiedener Partikel. Das stärkere Rußen der

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 5: Größenfraktionierte quantitative Analyse der generierten Partikel

ABS-Kunststoffe wurde auch bei Ablationen in Heliumatmosphäre beobachtet. Das Bedampfen der Probenoberfläche mit Gold erhöht die Leitfähigkeit der Probenoberfläche und ermöglicht somit die Analyse und verhindert effektiv den Verlust von Partikeln durch das angelegte Hochvakuum.

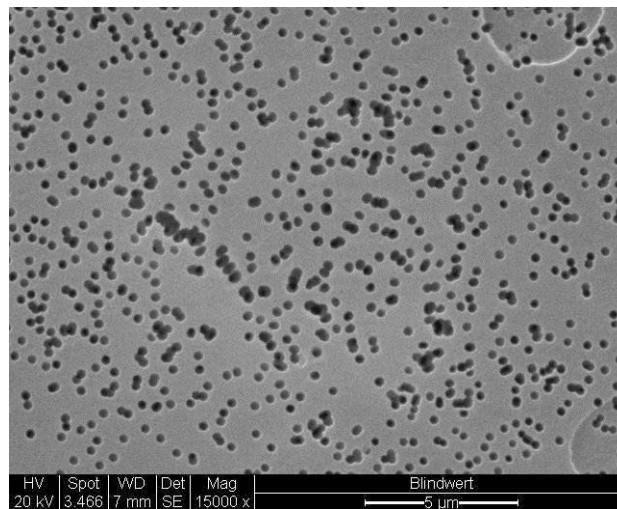


Abbildung 62 Aufnahme der goldbedampften Oberfläche eines Filters ohne Abscheidung von Partikeln

In Abbildung 62 ist eine Membran ohne abgeschiedene Partikel abgebildet. Auf ihr sieht man deutlich, die durch Ionenstrahltechnologie gebildeten Poren in den Filtern von 0,2 µm Durchmesser. Diese Aufnahmen belegen eine plane Oberfläche ohne Partikelbelegung, die für die Betrachtung von auf ihr abgeschiedenen Partikeln optimal ist. Die Abbildung 63 zeigt eine Übersicht von auf den Filtern abgeschiedenen Partikeln bei der Ablation von ABS-Kunststoffen mit 10000 Pulsen unter Argonatmosphäre. Man sieht Ablagerungen von Material. Die Ablagerungen bedecken auch die Poren. Die Elementzusammensetzung dieser Ablagerungen kann mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie nicht bestimmt werden, da die Elementgehalte unter der Nachweisgrenze liegen.

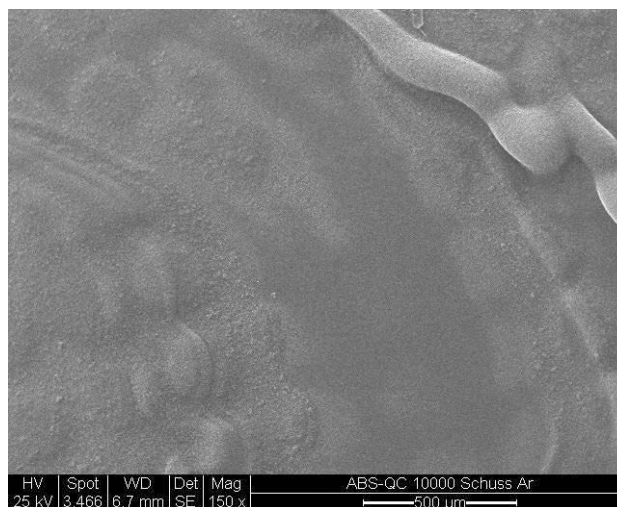


Abbildung 63 Übersichtsaufnahme von auf den Filtern abgeschiedenen Partikel von der Ablation von BAM-H010

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 5: Größenfraktionierte quantitative Analyse der generierten Partikel

Betrachtet man Bereiche, die einen weniger hohen Bedeckungsgrad aufweisen sind einzelne Partikel deutlich erkenn- und analysierbar.

Die Abbildung 64 zeigt die Aufnahmen von einem dieser Partikel mit dem dazugehörigen RFA-Spektrum. Das Spektrum zeigt starke Kohlenstoff-, Sauerstoff-, und Chromlinien und lässt sich somit eindeutig einem Partikel zuordnen, der durch die Laserablation von dem ZRM BAM-H010 gebildet wurde. Die Goldlinien kommen durch die Bedampfung der Probe mit Gold zustande. Die untersuchten Partikel hatten eine Größe von 0,5 – 0,7 μm . In den Partikeln konnte nur Cr als Additiv mittels Fluoreszenzspektren eindeutig nachgewiesen werden, die übrigen Additive konnten nicht nachgewiesen werden. Mit der Analyse ließen sich nur Partikel nachweisen, die einen erhöhten Gehalt an Additiven aufwiesen, daher mit Additiven angereichert sind.

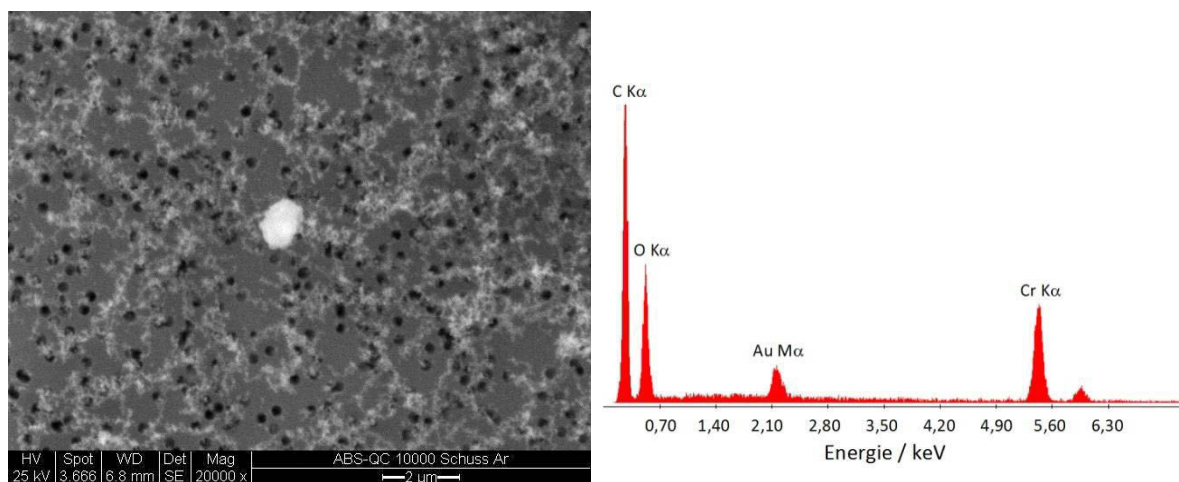


Abbildung 64 Aufnahme von Partikeln aus der Ablation von BAM-H010 und das Röntgenfluoreszenzspektrum des großen sphärischen Partikels

Man erkennt in der Abbildung 64 ebenfalls deutlich, dass das ablatierte polymere Material eine netzartige Struktur auf der Filteroberfläche bildet.

Die folgende Abbildung 65 zeigt den Einschluss von einem Partikel in abgelagertem Polymermaterial. Man erkennt sehr deutlich, dass der Partikel eingeschlossen worden ist und nicht auf der Oberfläche liegt. Die BSE-Analyse, welche eine größere Eindringtiefe als die SE-Analyse besitzt zeigt die Konturen des Partikels wesentlich schärfer. Auch die netzartigen Strukturen liegen über dem Partikel, was für einen Einschluss spricht.

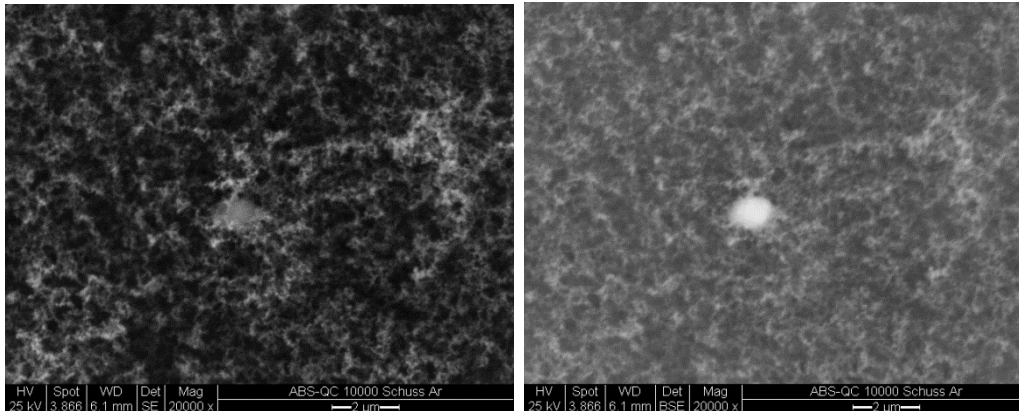


Abbildung 65 Aufnahme von Partikeln aus der Ablation von BAM-H010 links - SE-Detektor; rechts - BSE Detektor

Die Untersuchungen von abgeschiedenen Partikeln geben einen groben Überblick über die auftretenden Partikelgrößen bei der Laserablation von Kunststoffen. Auf den Filtern sind netzartige Strukturen erkennbar, die aus Agglomeraten von Nanopartikeln bestehen, welche in der Gasphase durch Nukleation entstanden sind. Weiterhin sind größere sphärische Partikel von 0,5 – 0,7 µm nachweisbar.

Eine quantitative Auswertung der enthaltenen Additive ist aufgrund der geringen Nachweisstärke des Verfahrens nur bedingt möglich. So wurde in den größeren Partikeln ein erhöhter Chromgehalt ermittelt, was einen ersten Hinweis auf die Anreicherung von Additiven in bestimmten Partikelfractionen liefert.

5.2 Größenfraktionierte Abscheidung und Analyse lasergenerierter Aerosole mit ICP-MS nach Aufschluss

Durch die Kopplung eines Kaskadenimpaktors mit dem Laserablationssystem sollte eine element- und speziesspezifische Anreicherung der Additive in verschiedenen Partikelfractionen nachgewiesen werden. Partikel aus Aerosolen können über einen Kaskadenimpaktor hinsichtlich ihrer Größe separiert werden. Anschließend können die so getrennten Partikelfractionen nach einem Mikrowellenhochdruckaufschluss der Lösungsanalytik mittels ICP-MS zugeführt werden. Die Experimente wurden an den Standards mit den höchsten Additivgehalten LDPE-AS-83 und LDPE-OS-83 sowie an dem ZRM BAM-H010 durchgeführt. Die Polycarbonatmembranen wurden direkt nach Abscheidung des Aerosols optisch auf Ablagerungen hin untersucht. Es konnten Aerosole der Laserablation von Kunststoffen hinsichtlich ihrer Partikelgröße getrennt werden. Die folgende Tabelle 40 gibt die Größe der auf der jeweiligen Impaktorstufe abgeschiedenen Partikel an.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 5: Größenfraktionierte quantitative Analyse der generierten Partikel

Tabelle 40 Übersicht der Impaktorstufen und den Ablagerungen aus der Sammlung von Aerosolen aus der Ablation des ZRM BAM-H010 und den Kunststoffkalibriermaterialien LDPE-AS-83 und LDPE-OS-83 mittels Kaskadenimpaktor

Stufe	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Düsen	1	1	3	14	17	20	48	50	27	19	21	58	69
Durchmesser [mm]	8,3	6,3	3,2	1,4	1	0,7	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,25	0,3
D _{50%} [µm]	10	7	4,3	2,7	1,8	1,1	0,7	0,4	0,3	0,2	0,1	0,06	0,03
BAM-H010													
Ablagerung	Keine	Keine	Keine	Keine	Keine	Keine	Keine	Ja	Ja	Keine	Keine	Keine	Keine
LDPE-AS-83													
Ablagerung	Keine	Keine	Keine	Keine	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
LDPE-OS-83													
Ablagerung	Keine	Keine	Keine	Keine	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 5: Größenfraktionierte quantitative Analyse der generierten Partikel

Es zeigten sich Ablagerungen in den Fraktionen 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 für Ablationen von LDPE-Kunststoffen. Dies entspricht Partikeln der Größe von 1,8 - 0,03 μm . Die Stufen 3 und 4 zeigten bei der Ablation von LDPE besonders starke Ablagerungen mit der Gefahr der Überladung der jeweiligen Impaktorstufe.

Bei der Ablation des zertifizierten ABS-Kunststoffes BAM H-010 zeigten sich Partikel in den Stufen 1, 6 und 7 was Partikeln von 0,4 - 0,7 μm und 30 nm entspricht. Auf den übrigen Stufen des Impaktors waren keine sichtbaren Ablagerungen auszumachen. Der ABS-Kunststoff zeigt demnach bei der Ablation zwei Moden in der Partikelemission.

Die Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen der Messungen von abgeschiedenen Partikeln mit dem Elektronenmikroskop, die auch große sphärische Partikel sowie kleinere Nanopartikelagglomerate in den Aerosolen nach Ablationen von ABS-Kunststoffen zeigten.

Da die abgeschiedene Masse nicht bestimmt werden konnte, sind in folgender Abbildung 66 nur die Elementgehalte der Aufschlusslösungen abgebildet. Auf der x-Achse der Diagramme ist der $D_{50\%}$ der jeweiligen Impaktorstufe aufgetragen.

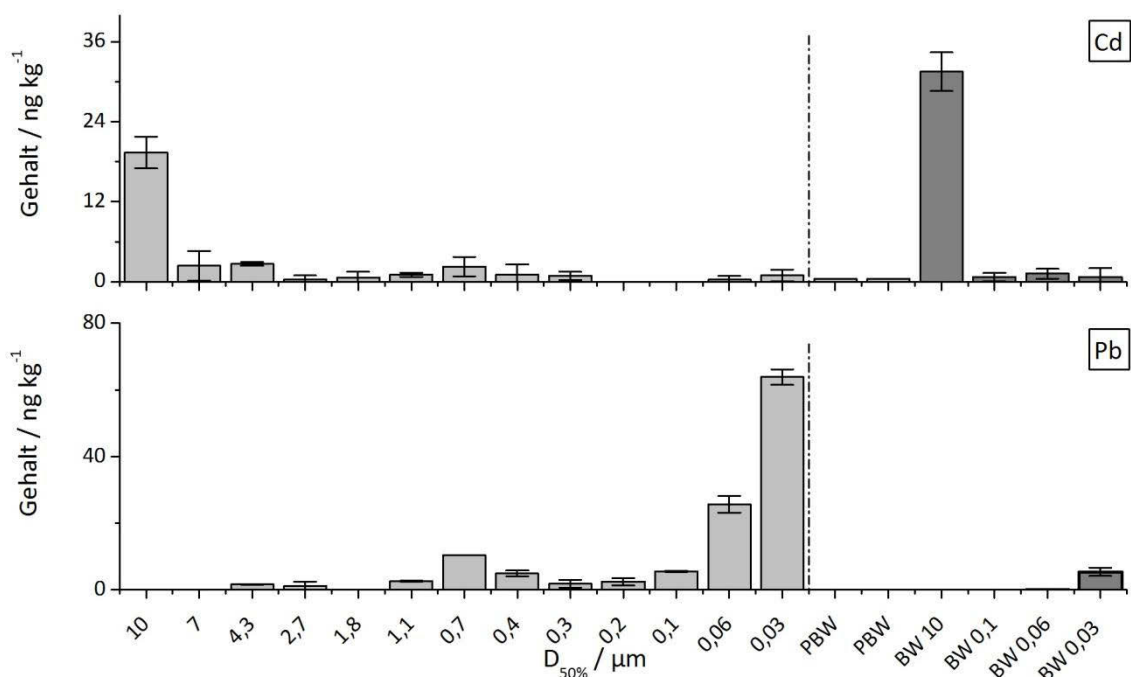


Abbildung 66 Elementgehalte der Aufschlusslösungen der Aufschlüsse der Impaktorabscheidungen nach Laserablation von BAM-H010; **dunkelgrau** – BW 0,03-10 – Blindwerte der jeweiligen Impaktorstufe, PBW-Prozessblindwert

Die Analyse der Partikel hinsichtlich des Bleigehaltes belegte die höchsten Gehalte in der Partikelgröße von 0,03 μm und auch die 0,7-0,4 μm Größen heben sich deutlich vom Untergrund ab. Im Blindwert sind nur Spuren von Blei zu finden.

Cadmium weist in der größten Partikelgröße von 10 μm erhöhte Gehalte auf. Diese sind auch bei Analyse der Blindwertmembran dieser Stufe zu finden. Dies zeigt, dass es von einer

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 5: Größenfraktionierte quantitative Analyse der generierten Partikel

Blindwertproblematik kommt und man auch an der Grenze der Möglichkeiten des Analyseverfahrens misst (vgl. Tabelle 21). Weitere Maxima sind bei 0,7 μm und bei 0,03 μm Partikelgröße.

Der Mikrowellenaufschluss belegt eine Verteilung der Analytverbindungen in den Partikeln, die nicht der Bulkzusammensetzung des beprobten Materials entspricht. Die zugesetzten Analyten verteilen sich in den Partikelfractionen unterschiedlich. So weist Pb eine starke Anreicherung in der kleinsten Partikelfraktion von 30 nm auf. Cd ist in den größeren Partikelfractionen vertreten, in welchen nur geringe Mengen an Blei nachzuweisen sind. Die weiteren Additive in dem ZRM BAM-H010 Hg, Br sind durch das Analyseverfahren aufgrund ihrer Flüchtigkeit nicht quantifizierbar. Die Analyse der Chromgehalte ergab deutliche Kontaminationen der Blindwertmembranen aus dem Stahl des Impaktors, damit ist das Verfahren für die Bestimmung von Chrom in verschiedenen Partikelfractionen nicht anwendbar.

In den Kalibrierstandardmaterialien sind die Additive zum einen in einer anorganischen und zum anderen in einer organischen Form eingearbeitet. Die organischen Spezies zeigen deutlich niedrigere Schmelzpunkte als ihre anorganischen Analoga somit ist eine Anreicherung in verschiedenen Partikelfractionen anzunehmen. Die Abscheidungsprofile offenbaren keinen Unterschied zwischen dem mit organischen Additiven und dem mit anorganischen Additiven versetzten Kunststoffkalibriermaterial.

Durch die geringen Gehalte in diesen Polymeren erfolgte die Analyse der abgeschiedenen Partikel des anorganischen und des organischen LDPE Standards im Bereich der Nachweisgrenze des Verfahrens. Höhere Impaktorsammelmengen sind aufgrund der Überladung der Impaktorstufen nicht möglich. Die Tabelle 41 gibt die Absolutmenge der Analyten und die Summe der zu erwartenden Gehalte der Analyselösungen nach Mikrowellenaufschluss aller 13 Impaktorstufen bei 100 % Transporteffizienz von der Ablationszone zum Impaktor wieder.

Tabelle 41 Erwartete Analytimpaktorabscheidemenge bei der Beprobung von LDPE sowie Summe der Gehalte der Aufschlusslösungen bei Aufschluss der Membranen aller Impaktorstufen bei 100 % Transporteffizienz

Anzahl der Schüsse	Abtrag pro Puls [ng]	Abtrag Gesamt [μg]	Gehalt Standard [mg kg ⁻¹]	Abtrag Element [ng]	Gehalt in Lösung [ng kg ⁻¹]
112×400=44800	18	800	83	70	800

Weiterhin wurden zur Untersuchung von Kontaminationen während der Sammlung und des Analyseverfahrens Blindwertmembranen in den Impaktor eingebaut und ohne Ablation die entsprechenden Gasströme beprobt und anschließend ihre Analytgehalte bestimmt. Es ergaben sich sehr hohe Blindwerte für Cr, Fe, Sb aus dem Aufschluss der Prozessblindwerte. Diese Analyten kommen im Stahl des Impaktors vor, so dass eine Kontamination durch Abrieb während der Probenahme nur schwer zu vermeiden ist. Eine quantitative Auswertung dieser Analyten in den Partikeln ist aufgrund dieser Problematik nicht möglich. Brom ist aufgrund der Flüchtigkeit

sowie der geringen Empfindlichkeit dieses Analyten mit der ICP-MS nicht in den Partikeln analysierbar.

In folgenden Diagrammen sind die Cd-Gehalte der Aufschlusslösungen in Bezug zu der jeweiligen Impaktorstufe aufgetragen.

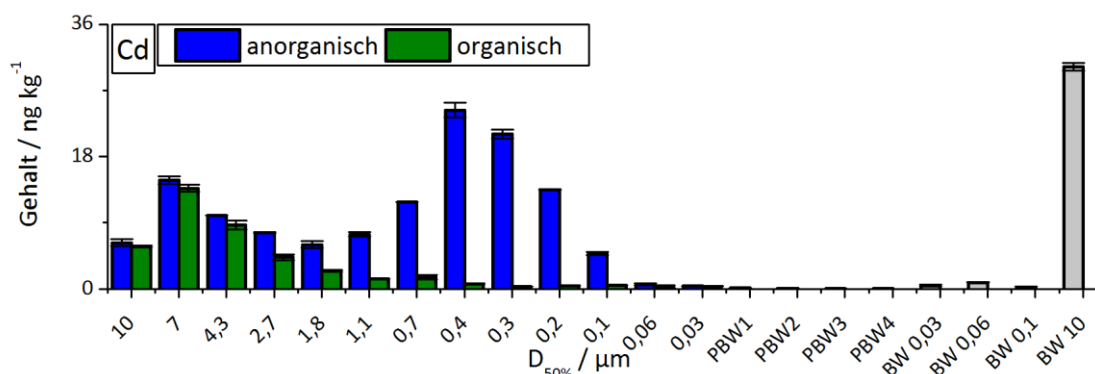


Abbildung 67 Gehalte der Aufschlusslösungen der Aufschlüsse der Impaktorabscheidungen nach Laserablation von LDPE-AS-83 und LDPE-OS-83; **grau** – Blindwerte: PBW-Prozessblindwert, BW 0,03-10 – Blindwerte der jeweiligen Impaktorstufe

Für Cadmium wird ersichtlich, dass sich die anorganische Cadmiumspezies in einer Partikelphase zwischen 1,1 μm - 0,1 μm anreichert. Die Cadmiumfunde in den höheren Größenfraktionen sind wahrscheinlich einem Kontaminationsproblem geschuldet (vgl. Blindwert 10 μm). Ähnliche Kontaminationen sind auch bei dem organischen Standard vorzufinden. Der organische Standard mit Cd(III)-acetat als Additiv zeigt in der Fraktion zwischen 1,1 μm und 0,1 μm deutlich geringere Gehalte.

5.3 Zusammenfassung

Die Nutzung der Elektronenmikroskopie erlaubt einen Überblick über die bei der Laserablation von Kunststoffen gebildeten Partikel. Es zeigen sich neben Nanopartikeln, die sich bei Abscheidung auf Filtern zu netzartigen Strukturen zusammenlagern, auch sphärische Partikel mit einer Größe von 0,5 – 0,7 μm bei der Ablation von ABS-Kunststoffen.

Die größenfraktionierte quantitative Analyse der Aerosole belegt eine Anreicherung der Additive in verschiedenen Partikelfractionen. Die unterschiedliche Anreicherung der Analyten in verschiedenen Partikelfractionen ist zum Teil auf die verschiedenen Schmelztemperaturen der zugesetzten Additive zurückzuführen. In der Literatur wird bspw. eine Anreicherung von leichtflüchtigen Elementen in den kleineren Partikeln, sowie eine Anreicherung von schwerflüchtigen Elementen in den größeren Partikeln nach der Ablation von Messing beschrieben.^[322] Dieses Verhalten ist durch die Impaktorexperimente erstmals für Ablationen von Kunststoffen belegt worden. Das in dem ZRM BAM H-010 als Additiv verwendete Bleidistearat weist einen niedrigen Schmelzpunkt von 104-108 °C auf und reicherte sich in der kleinen Partikelfraktion

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 5: Größenfraktionierte quantitative Analyse der generierten Partikel

an. CdO hat einen Schmelzpunkt von 700 °C und ist auch in den größeren Partikelfractionen vertreten.

Auch bei Ablationen von Kunststoffen die mit organischen bzw. anorganischen Additiven dotiert sind zeigt sich, eine Anreicherung der anorganischen Vertreter in den größeren Partikelfractionen.

Weiterhin wurden mittels eines Kaskadenimpaktors unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen bei Ablationen der Kunststoffe ABS und LDPE nachgewiesen werden. Dies zeigt, dass es zu einer unterschiedlichen Bildung von Partikeln bei der Ablation von verschiedenen Polymeren kommt.

Die untersuchten Polymere LDPE und ABS zeigten bei den durchgeführten Impaktorstudien eine deutlich verschiedene Partikelgrößenverteilung. Eine Nutzung einer Kalibrierung des LA-ICP-MS Systems ist aber nur möglich, wenn Kalibrierstandard und Probe eine ähnliche Partikelgrößenverteilung und einen ähnlichen Bildungsmechanismus für die durch die Laserablation generierten Partikel aufweisen.

Verschiedene Partikelgrößen werden im Plasma bei der LA-ICP-MS unterschiedlich schnell verdampft und ionisiert. Auch die Transporteffizienz zum Detektionssystem ist stark von der Größe der entstandenen Partikel abhängig. Somit ändert sich die Empfindlichkeit der in den Partikeln enthaltenen Analyten.

Unterschiede in der Partikelverteilung im unteren nm Bereich bei der Abscheidung im Impaktor nicht festzustellen. In dem folgenden Kapitel werden die lasergenerierten Aerosole bei Ablationen von weiteren Kunststoffen in einem deutlich weiteren Größenbereich und mit einer besseren Größenauflösung untersucht, allerdings sind die Informationen über den Elementgehalt bei diesen Experimenten nicht zugänglich.

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

Die Zusammensetzung des durch Lasereinwirkung generierten Aerosols ist ein entscheidender Faktor bei der Analyse von Feststoffproben mittels LA-ICP-MS. Durch die Bildung verschiedener Partikelgrößenverteilungen bei einer nicht matrixangepassten Kalibrierung kommt es zu Mehr- bzw. Minderbefunden aufgrund der Elementfraktionierung. Im vorherigen Kapitel wurden verschiedene Partikelgrößenverteilungen zwischen LDPE und ABS sowie Fraktionierungseffekte zwischen unterschiedlichen chemischen Spezies der Analyten der lasergenerierten Aerosole bei der Ablation belegt.

Das folgende Kapitel befasst sich detaillierter mit der Partikelgenerierung dieser sowie 19 weiterer unterschiedlicher Kunststoffe, um ein tieferes Verständnis für die Ursache der beobachteten Matrixeffekte bei der Laserablation von Kunststoffen zu erlangen. Weiterhin sollen der Einfluss der Ablationsparameter und des Ablationsgases sowie die Auswirkungen der Additivdotierungen auf die Partikelbildung untersucht werden. Die Aerosole wurden mittels SMPS-CPC-Kopplung im unteren nm-Bereich (7 - 300 nm) und im oberen μm -Größenbereich (0,3 - 20 μm) mittels eines OPC charakterisiert.

In den folgenden Grafiken der gemessenen Anzahlspektren nach Lasereinwirkung sind die kombinierten Daten der SMPS-CPC- und der OPC-Messungen aufgetragen. Beide Systeme messen jedoch nach verschiedenen physikalischen Prinzipien. Somit ist ein direkter Anschluss beider gemessenen Partikelgrößenverteilungen nur eingeschränkt möglich. Die OPC-Daten sollen vor allem als Ergänzung dienen und einen Überblick über die gebildeten Partikel in einem Größenbereich von 0,3 μm - 20 μm geben.

Die genutzte Variable der Partikelkonzentration ist $dN/d\log D_p / \text{cm}^3$. Dies ist eine auf die Kanalbreite normalisierte Konzentrationsangabe, die eine korrekte Anbindung der SMPS-Messungen und der OPC-Messungen ermöglicht und nötig ist, da beide Systeme mit einer unterschiedlichen Kanalbreite messen. Der Umrechnungsfaktor von der Partikelkonzentration zu $dN/d\log D_p$ ergibt sich aus folgendem Zusammenhang:

$$\text{(Gleichung 13)} \quad \frac{dN}{d\log D_p} = \frac{dN}{\log D_{p,u} - \log D_{p,l}}$$

dN – Partikelkonzentration

D_p – Mittlerer Partikeldurchmesser

$D_{p,u}$ – Durchmesser der Partikel, die vom oberen angrenzenden Kanal gemessen werden

$D_{p,l}$ – Durchmesser der Partikel, die vom unteren angrenzenden Kanal gemessen werden

Des Weiteren wurde die Verdünnung des Aerosolverdünnungssystems (Rotationsverdünner) von 1/50 in den dargestellten Partikelgrößenverteilungen berücksichtigt, so dass sich die angegebene Konzentration auf die in der Zelle bestehende Partikelkonzentration bezieht.

6.1 Stabilität und Reproduzierbarkeit der Aerosolgenerierung bei der Laserablation

Für die Messungen der Partikelemission durch Laserablation von Kunststoffen, ist eine gleichmäßige und reproduzierbare Generierung, sowie ein stabiler Transport der Partikel zum Messsystem notwendig, da die zeitliche Auflösung des SMPS-System sehr niedrig ist (Messzyklus: 115 s). Im Einzelpunktmodus der Laserablation ändert sich sowohl die Generierung der Partikel als auch ihr Transportverhalten mit zunehmender Kratertiefe deutlich (Kratereffekt) und es ist nicht möglich eine langzeitstabile Partikelemission zu gewährleisten. Bei Verwendung des Linienscanmodus ist nach einer gewissen Ablationsdauer $t_{Ablation}$ die maximale Kratertiefe der Ablation erreicht:

(Gleichung 14)
$$t_{Ablation} = \text{Spotgröße} / \text{Vortriebsgeschwindigkeit}$$

Die Ablation verläuft nach Erreichen der maximalen Ablationstiefe sehr gleichmäßig und es sind nur marginale Schwankungen der Tiefe zu beobachten. Die folgende Abbildung 68 zeigt die Ablationsspur aufgenommen mittels Weißlichtinterferometrie auf der Kunststoffprobe LDPE-AS-3 mit dem Tiefenprofil der Ablationsspur.

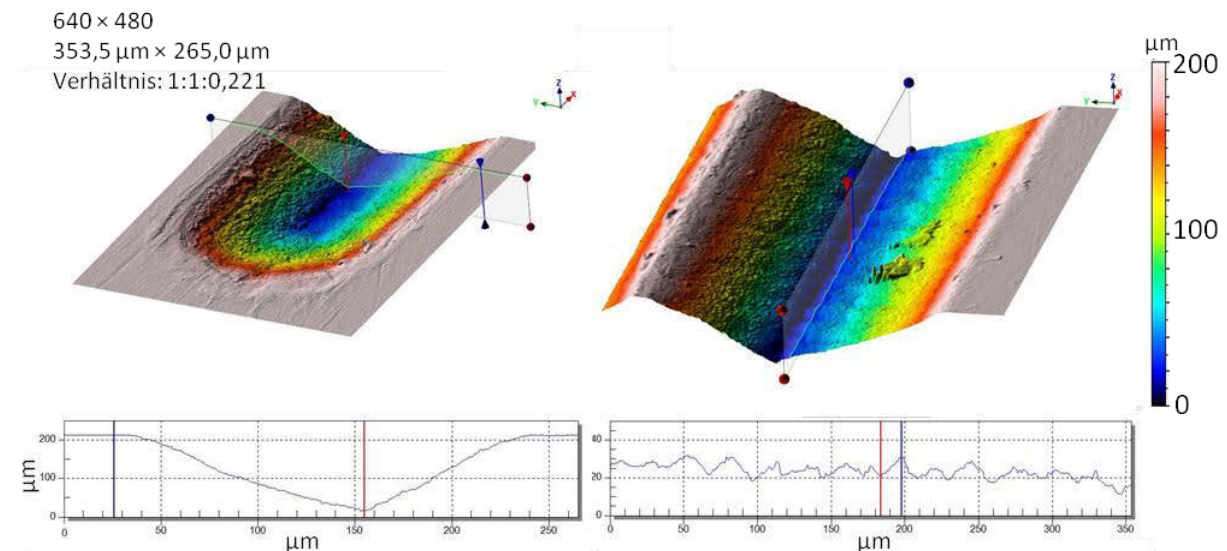


Abbildung 68 Weißlichtinterferometrieaufnahmen mit Bodenprofil der Ablationsspur einer Ablation im Linienscanmodus auf der Kunststoffkalibrierprobe LDPE-AS-3 (Vortriebsgeschwindigkeit $10 \mu\text{m s}^{-1}$ unter Standardbedingungen); **links** – Anfangsbereich der Ablation; **rechts** – mittlerer Bereich der Ablation

Die Messungen mit einem schnellmessenden OPC-System (Messzyklus: 6 s) ermöglichen, die Stabilisierungszeiten des Messsystems abzuschätzen. Die Abbildung 69 zeigt den transienten Messverlauf einer OPC-Messung bei der Ablation einer PMMA-Kunststoffprobe.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

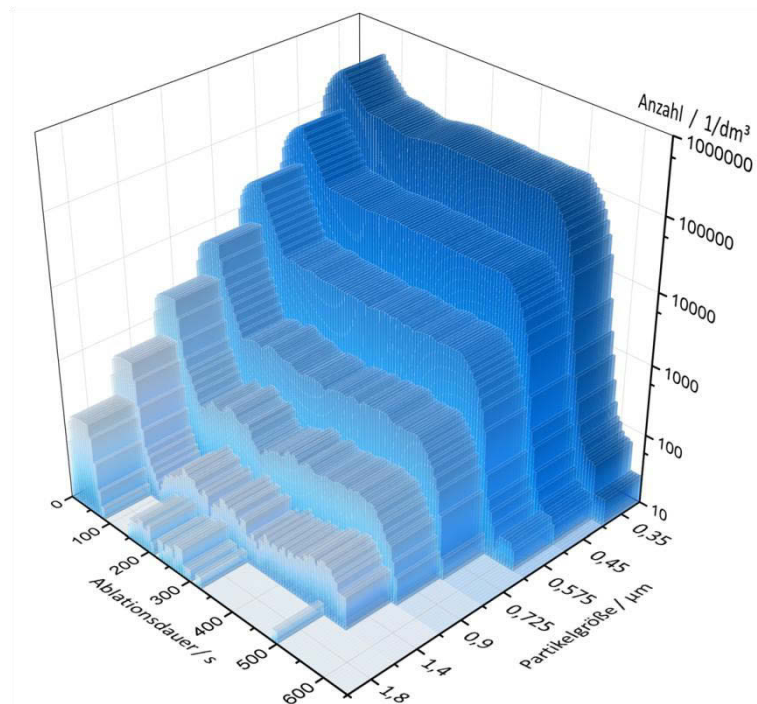


Abbildung 69 Transienter Verlauf der OPC-Messungen der Analyse lasergenerierter Aerosole aus Ablationen im Linienscanmodus einer PMMA-Kunststoffprobe

Man erkennt deutlich, dass es zum Anfang der Ablation zu einem starken Ansteigen der detektierten Partikelanzahl in den betrachteten Größenkanälen kommt. Dies ist auf das Einströmen der Partikel in den Messaufbau zurückzuführen. Nach rund 60 s sinkt die Partikelkonzentration in den mittels OPC betrachteten Größenbereichen deutlich ab und es wird ab 100 s eine stabile Partikelverteilung gemessen.

Die anderen untersuchten Kunststoffe weisen einen ähnlichen Verlauf der detektierten Partikelgrößenverteilung auf, bis stabile Signale erzeugt werden. Bei den Polymeren, die als Granulat vorliegen, sind die Schwankungen im Signalverlauf stärker, was seine Ursachen in Änderungen in den Ablationsparametern während des Linienscans (Fokuseinstellung auf unebenen Oberflächen) hat.

Bei den Messungen der Aerosolverteilung mittels SMPS-CPC (s. Abbildung 70) erkennt man ebenfalls eine zeitabhängige Verschiebung der gemessenen Partikelgrößenverteilung. Es wird deutlich, dass das System sich erst stabilisieren muss, bevor reproduzierbare Messungen möglich sind. Besonders das erste Messintervall zeigt noch eine stärkere Partikelemission in den kleineren nm-Bereichen. Nach den ersten Pulsen bei der Ablation ist die Atmosphäre über der Ablationsstelle noch nicht mit Ablationsprodukten angereichert, die an die gebildeten Partikel agglomerieren können. Im Verlauf der Ablation wird die Atmosphäre über der Ablationszone mit verdampftem Probenmaterial angereichert und die gebildeten Partikel können als Koagulations-/Agglomerationskeime für weiteres ablatiertes Material dienen^[323,324].

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

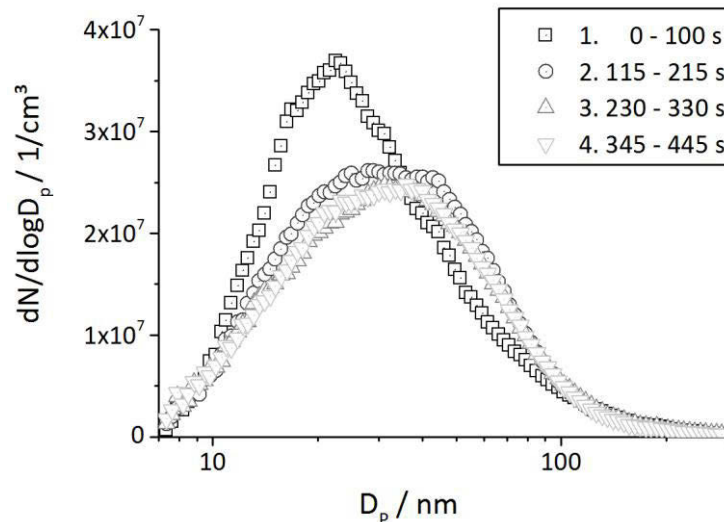


Abbildung 70 *Transienter Verlauf der SMPS-CPC-Messungen der Analyse lasergenerierter Aerosole aus Ablationen im Linienscanmodus einer PMMA-Kunststoffprobe*

Für die Auswertung und den Vergleich der Messungen sollten deswegen nur die Bereiche der Messungen genutzt werden, in denen eine stabile Partikelverteilung generiert und gemessen werden kann. In dieser Arbeit wurden die dritte und die vierte Messung der SMPS genutzt (230 - 445 s) und der dazugehörige Bereich der OPC-Messungen. Die relative Standardabweichung bei der Messung von Partikeln aus der Ablation von PMMA mittels OPC in diesem Zeitintervall beträgt für 300-400 nm Partikel 3 % für 400 - 500 nm Partikel nur 2 % und für 500 - 650 nm rund 3 %.

Einige Kunststoffe lagen als Granulate vor und konnten nur in der Zellenmitte auf der Probenhalterung befestigt und ablatiert werden. Um zu überprüfen, ob sich die Partikelgrößenverteilung aufgrund von verschiedenen Auswascheffekten von der Mitte und dem Rand der Zelle vor dem Gasauslass unterscheidet, wurde von der Kontrollprobe PMMA in der Mitte und vom Rand vor dem Gasauslass ablatiert und die generierten Partikel vermessen. Des Weiteren wurde überprüft, inwieweit sich die Partikelgrößenverteilung unterscheidet, wenn man den Proben Schlitten der genutzten ETH-Ablationszelle in mittlere und in linke Position fährt (s. Abbildung 71 oben). Die rechte Position des Ablationsschlittens sollte sich aufgrund der Symmetrie der Ablationszelle nicht von der linken unterscheiden.

Die erhaltenen Partikelgrößenverteilungen sind in folgender Abbildung 71 dargestellt.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

und 2×35 Messungen für den OPC). Die Fehlerbalken ergeben sich aus den kombinierten Standardabweichungen der Einzelbestimmungen.

LDPE und ABS zeigten schon bei den Impaktorstudien deutliche Unterschiede in der Abscheidung (vgl. IV - Kapitel 5.2 Größenfraktionierte Abscheidung und Analyse lasergenerierter Aerosole). Diese Unterschiede konnten durch die Charakterisierung der Aerosole bestätigt werden. In folgender Abbildung 73 sind die erhaltenen Anzahlspektren der Partikelverteilung abgebildet.

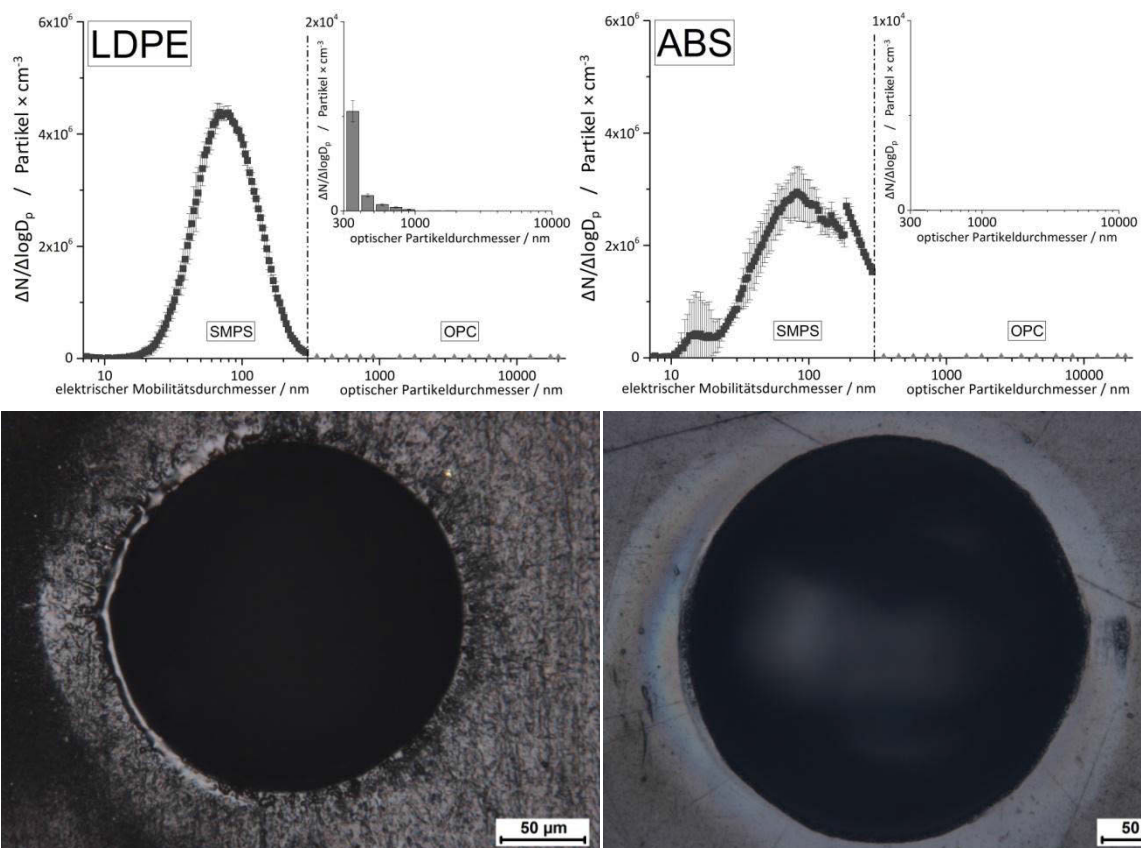


Abbildung 73 Anzahlspektren der lasergenerierten Partikelemission von LDPE und ABS ermittelt mit SMPS-CPC und OPC; **unten** - mikroskopischen Aufnahmen der Kraterzonen nach Ablation im Einzelpunktmodus unter Standardbedingungen

Sowohl ABS als auch LDPE weisen eine Partikelemission über den kompletten Messbereich des SMPS-CPC-Systems (7 - 300 nm) auf. Die Maxima der gebildeten Moden liegen bei den beiden Kunststoffen sehr ähnlich für LDPE bei 68 - 79 nm und für ABS bei 80 nm. Für LDPE ist die Reproduzierbarkeit der Partikelemission besser als für die Partikelbildung nach Laserablation von ABS. Dies kann am verstärkten Rußen bei der Ablation von ABS liegen, wodurch die Absorptionseigenschaften des Kunststoffes durch auf der Oberfläche abgeschiedenen Ruß verändert werden.

Bei der Ablation von LDPE kommt es zur Bildung von größeren Partikeln. Für ABS ist nur eine sehr geringe Partikelfracht mit dem OPC detektierbar. Dies kann die leichten Minderbefun-

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

de für LDPE im ^{13}C -Signal bei der Nutzung als interner Standard erklären (vergl. IV - Kapitel 4.2 Korrektur des unterschiedlichen Materialabtrages bei der Laserablation), da es zu Transportverlusten der größeren Partikel kommt. Für ABS wird nur ein geringer Teil des Ablationsvolumens in der Partikelfraktion über 300 nm transportiert. Auch die mikroskopischen Aufnahmen und die Oberflächenaufnahmen mittels Weißlichtinterferometrie zeigten keine sichtbaren Ablagerungen von größeren Partikeln und bestätigen die Ergebnisse. Für LDPE zeigten dagegen alle genutzten optischen Verfahren starke Ablagerungen um den Kraterrand.

Der Abtrag pro Laserpuls liegt für LDPE bei 18 ng und bei ABS bei rund 13 ng. Da für ABS deutlich weniger Partikel im untersuchten Größenbereich detektiert werden können, ist anzunehmen, dass ein Großteil der Ablationsprodukte von ABS als gasförmige Spezies transportiert wird, wohingegen der Transport in partikulärer Form für LDPE dominierender ist.

Die Ursache für diese stark unterschiedliche Partikelbildung könnte zum einen in den unterschiedlichen Absorptionseigenschaften der Kunststoffe liegen. Sind aromatische Systeme in dem Kunststoff vorhanden wird die Absorption im Bereich der Laserwellenlänge stark erhöht. Es kommt zu einer geringeren Eindringtiefe des Laserstrahls in das Material und somit zu einer höheren lokalen Energiedichte. Dies führt zu geringerem Materialabtrag jedoch dabei zu einer effizienteren Bindungsspaltung und damit zu Bildung kleinerer Partikel. Dieses Verhalten wird in der Literatur von Weis *et al.* bei Ablationen von Gläsern beschrieben ^[180].

Die Untersuchungen der insgesamt 21 Kunststoffe weisen deutliche Unterschiede in der Partikelemission auf. Einige Kunststoffe von denen keine gepressten Untersuchungskörper vorlagen mussten als Rohgranulat beprobt werden. Auf diesen musste aufgrund der beschränkten Oberfläche eine geringere Vortriebsgeschwindigkeit von $5\ \mu\text{m s}^{-1}$ gewählt werden (diese sind mit einem * gekennzeichnet). Die Verwendung einer geringeren Vortriebsgeschwindigkeit kann die Partikelverteilung leicht verschieben (vergl. IV – Kapitel 6.4 Einfluss der Ablationsparameter auf die Partikelemission) und muss bei der Betrachtung berücksichtigt werden. Die Messungen mit SMPS-CPC und OPC zeigten für einige Kunststoffe starke Gemeinsamkeiten in ihrer Partikelemission. Im Folgenden ist deshalb eine Auswahl von Partikelanzahlspektren aufgetragen, die jeweils als Beispiel für eine Gruppe von Kunststoffen dienen (s. Abbildung 74). Die Spektren aller untersuchten Kunststoffe finden sich im Anhang (s. Tabelle 49).

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

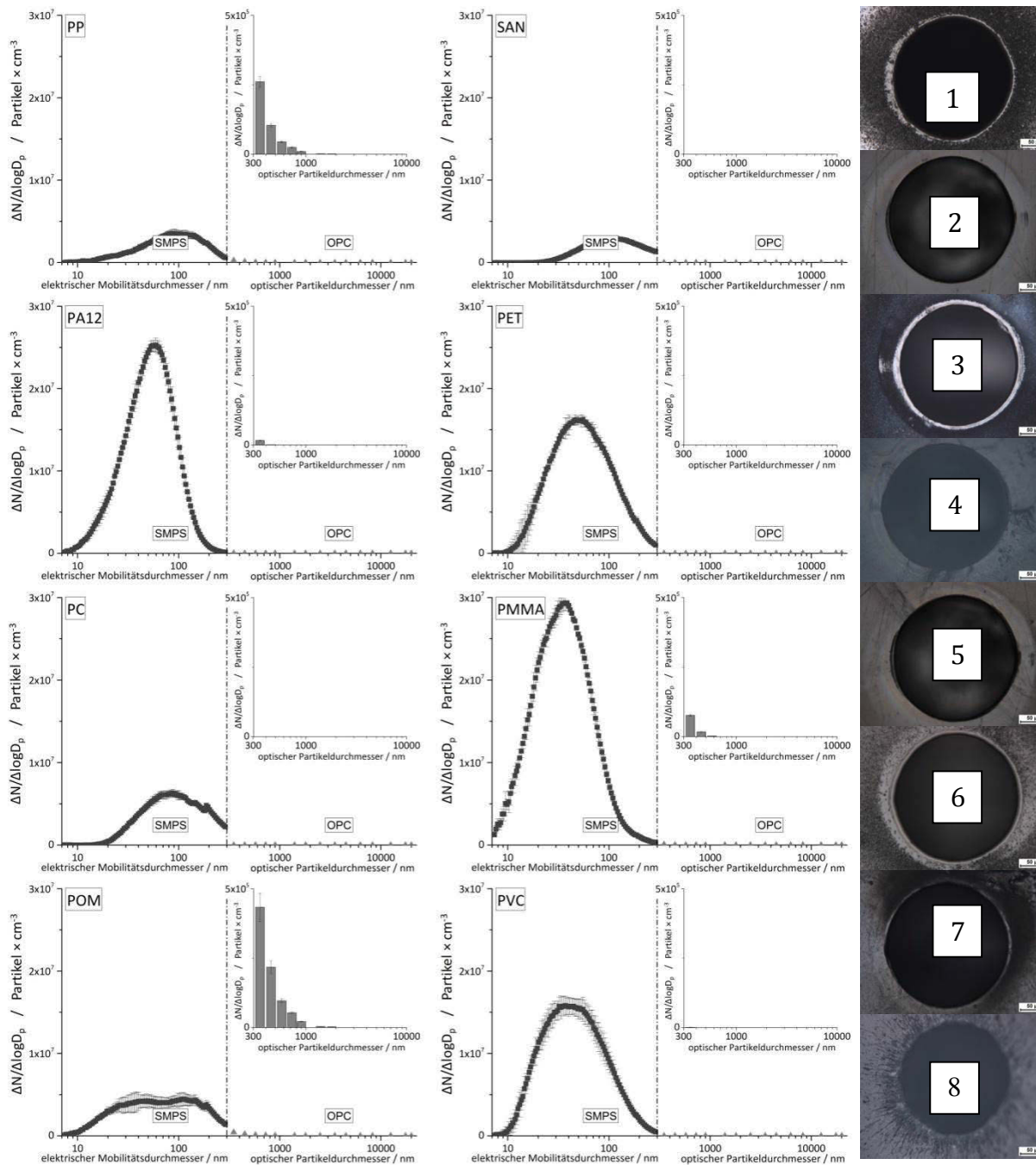


Abbildung 74 Partikelemission nach Laserablation im Linienscanmodus sowie die mikroskopischen Aufnahmen der Krater nach Ablation im Einzelpunktmodus: 1)-PP, 2)-SAN, 3)-PA-12, 4)-PET, 5)-PC, 6)-PMMA, 7)-POM, 8)-PVC

Die untersuchten Polyolefine LDPE, HDPE, PP zeigen nach Laserablation eine sehr ähnliche Partikelemission im unteren Klassifizierungsbereich. PP weist einen um die Hälfte höheren Materialabtrag als LDPE auf (vergl. IV - Kapitel 4.1.2 Weißlichtinterferometrie). Dieses Material wird hauptsächlich in der Partikelfraktion über 300 nm transportiert, da die Partikelbildung < 300 nm nahezu identisch mit der von LDPE ist. Für alle Polyolefine ist eine deutliche Partikel-

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

emission im Bereich über > 300 nm detektierbar. Die mikroskopischen Aufnahmen belegen für diese Kunststoffe ebenfalls deutliche sichtbare Partikelablagerungen um die Zonen der Ablation.

Für die untersuchten styrolhaltigen Kunststoffe ABS, HIPS, PS und SAN wurden in ihrer Aerosolzusammensetzung ebenfalls starke Gemeinsamkeiten bestätigt. Die Intensität der Partikelemission ist für diese vier Kunststoffe annähernd gleich. Auch der Materialabtrag pro Puls dieser Polymere ist mit ABS 13 ng, HIPS 11 ng, PS 11 ng, SAN 12 ng sehr ähnlich. Es sind keine Ablagerungen um die Ablationszone ersichtlich und auch die OPC-Daten weisen nur eine geringe Partikelemission in den Bereichen über 300 nm auf. Hiermit unterscheiden sie sich stark von den untersuchten Polyolefinen.

Die Charakterisierungen der Aerosole nach Ablation der aromatischen Polyether (PEEK, PC, PSU, PES) ergeben ähnliche Partikelverteilungen wie die styrolhaltigen Kunststoffe. Auch bei diesen Kunststoffen werden durch die Laserablation nur im geringen Umfang Partikel > 300 gebildet. Die untersuchten Polyether weisen auch alle eine aromatische Funktion auf. Der Materialabtrag pro Laserpuls mit 13 ng ist ebenfalls den styrolhaltigen Vertretern sehr ähnlich. Die Modenmaxima der Partikelverteilung liegen für diese Kunststoffe bei annähernd identischen Werten. Jedoch ist die Partikelanzahl rund doppelt so hoch, was für einen stärkeren Transport der Ablationsprodukte in der Partikelphase spricht.

Bei Ablationen von Polyamiden (PA 6/12, PA 12, PA 6*, PA 66*, PPA*) kommt es zu einer sehr ausgeprägte Partikelbildung im unteren nm-Bereich. Die Polymere PA 6* und PA 6/12 weisen nur sehr geringe Unsicherheiten der gemessenen Partikelgrößenverteilungen auf. Die Polymere PA 6* und PA 66* zeigen höhere Unsicherheiten, welche jedoch ihre mögliche Ursache darin finden, dass diese beiden Polymere als Granulat ohne plane Oberfläche vorlagen. Die normierten Intensitäten im Modenmaximum sind deutlich höher. Die Peakmaxima sind für die Polymere PA 12 und PA 6/12 in einem Bereich zwischen 50 und 60 nm zu finden. PA 6* und PA 66* weisen ihr Maximum bei 26 nm auf. Die Verschiebung des Maximums und die rund doppelt so hohen Intensitäten der Polymere PA 6* und PA 66* sind zum Teil der Verschiebung der Partikelgrößenverteilung hin zu kleineren Partikeln aufgrund der geringeren Vortriebsgeschwindigkeit geschuldet (s. IV -Kapitel 6.4 Einfluss der Ablationsparameter auf die Partikelemission). Im Bereich über 300 nm werden bei der Ablation dieser Kunststoff ebenfalls Partikel gebildet, was auch mit den mikroskopischen Methoden ersichtlich ist. Die maximale detektierte Partikelgröße betrug $3,5 \mu\text{m}$ bei einer Ablation von PPA*.

Die Polyterephthalate (PBT, PET) haben einen ähnlichen Materialabtrag von rund 19 ng/Puls. Ihre Partikelemission ist nahezu identisch. Es ist für beide Kunststoffe nur eine geringe Emission von Partikeln > 300 nm zu beobachten.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

Einige untersuchte Kunststoffe (PMMA, PVC, POM) lassen sich nicht in die vorher genannten Gruppen eingliedern. Bei diesen Kunststoffen zeigen sich sehr deutliche Unterschiede in den ermittelten Partikelgrößenverteilungen, was auf die abweichenden chemischen Strukturen zurückzuführen ist. PMMA ist ein Carbonsäureester, der jedoch keine aromatischen Systeme enthält und zeigt ähnlich Partikelemissionen, wie die untersuchten Polyamide. Auch bei den Untersuchungen der Einflüsse der Ablationsparameter zeigten sich deutliche Gemeinsamkeiten zwischen den Polyamiden und PMMA (vergl. IV - Kapitel 6.3 Einfluss des Ablationsgases auf die Partikelbildung und IV - Kapitel 6.4 Einfluss der Ablationsparameter auf die Partikelemission). Der Sauerstoffanteil von POM ist von den untersuchten Kunststoffen am höchsten, was theoretisch zu einer sehr starken Bildung von gasförmigen Abbauprodukten führen müsste^[237], allerdings weist POM nach Laserablation eine sehr starke Partikelemission besonders großer Partikel auf, was gegen eine effiziente Umwandlung in die Gasphase spricht.

Zur besseren Übersicht sind in folgender Tabelle 42 die Größen der Partikel im Peakmaximum und die Partikeldichte des Peakmaximums aufgelistet. Weiterhin findet sich die mittels OPC im 1. Messkanal ermittelte Partikeldichte und die maximale ermittelte Partikelgröße in der Tabelle. Es wird deutlich, dass es zu stark verschiedenen Emissionen von Partikeln bei den Ablationen von unterschiedlichen Kunststoffen kommt. Einzelne Kunststoffe lassen sich aber in Gruppen einteilen, die sehr ähnliche Partikelemissionen generieren. Besonders auffällig ist das alle Kunststoffe, die aromatische Systeme enthalten nur eine sehr geringe Partikelemission > 300 nm aufweisen. Das aromatische System ändert die Absorptionseigenschaften stark und führt zu einer stärkeren Absorption im Bereich der Laserwellenlänge. Es werden durch die höhere lokale Energiedichte kleinere Partikel gebildet und der Materialabtrag dieser Kunststoffe ist ebenfalls geringer als bei den Kunststoffen ohne aromatische Systeme.

In weiteren Versuchen sollte geklärt werden, inwieweit sich durch Anpassung der Ablationsparameter, eine Angleichung der Partikelemission von verschiedenen Kunststoffen und somit eine Reduzierung der Elementfraktionierung erreichen lässt. Für diese Untersuchungen wurde nur mit einer Auswahl der 21 Kunststoffe (PMMA, PET, POM, PA 12, PC, LDPE, ABS), die als typische Vertreter jeweils einer Gruppe angesehen werden können.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

Tabelle 42 *Modenmaximum der laserinduzierten Partikelemission verschiedener Kunststoffe, Partikeldichte und die maximal gemessene Partikelgröße D_{max} ; Unsicherheit aus Standardabweichung der zwei Doppelbestimmungen*

Polymer	Modenmaximum [nm]	Partikeldichte				D_{max}	
		Im Modenmaximum [dN/dlogD _p /cm ³] $\times 10^6$		Im 1. OPC-Messkanal [dN/dlogD _p /cm ³]		[μ m]	\pm
LDPE	74	4,5	0,1	11000	1100	3,5	0,5
HDPE	88	2,5	0,4	7000	1100	6,3	1,3
PP	88	3,5	0,4	260000	19000	8,3	1,3
ABS	82	3,0	0,5	20	4	0,45	0,05
HIPS	91	2,0	0,4	40	30	0,45	0,05
SAN	110	3,0	0,1	60	20	0,73	0,08
PS	76	2,9	0,3	70	10	0,58	0,08
PES*	88	7,5	1,3	40	20	1,3	0,3
PEEK	88	7,5	0,3	170	90	0,58	0,08
PC	85	6,5	0,5	8	10	0,45	0,05
PSU	88	6,8	0,4	6	4	2,5	0,5
PA 6/12	40	25	0,4	8600	1200	0,73	0,08
PA 12	57	25	0,7	17000	660	0,9	0,1
PA 6* (5 μ m s ⁻¹)	26	45	8,0	11000	2400	1,8	0,2
PA 66* (5 μ m s ⁻¹)	27	40	4,7	8500	5900	2,5	0,5
PPA* (5 μ m s ⁻¹)	24	23	1,4	330	50	3,5	0,5
PET	50	16	0,5	4	4	0,45	0,05
PBT	43	15	2,0	20	40	2,5	0,5
POM	40-130	4,2	1,0	430000	51000	4,5	0,5
PMMA	37	30	1,2	77000	3200	4,5	0,5
PVC* (5 μ m s ⁻¹)	39	15	1,0	1000	600	1,8	0,2

6.3 Einfluss des Ablationsgases auf die Partikelbildung

Das Ablationsgas hat während des Ablationsprozesses einen entscheidenden Einfluss auf die Ablation und die Bildung des laserinduzierten Plasmas. Des Weiteren beeinflusst es den Wärmetransport von der Ablationszone, sowie die Prozesse der Partikelbildung durch Nukleation, Koagulation und Agglomeration in der Gasphase. Durch die Zuleitung von reaktiven Gasen wie Sauerstoff lässt sich eine chemische Reaktion an der Ablationsstelle erzwingen^[254]. In bisherigen Arbeiten wird Helium als Ablationsgas favorisiert^[107,188], da es aufgrund der höheren thermischen Leitfähigkeit (s. Tabelle 43) im Vergleich zu Argon zu einer schnelleren Abkühlung der Ablationswolke kommt und die Koagulation und Agglomeration der Partikel über einen weniger langen Zeitraum erfolgen kann^[107]. Die Bildung von kleineren Partikeln wird aufgrund der besseren Transport- und Ionisierungseigenschaften angestrebt.

Tabelle 43 Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Ablationsgase

	Wärmeleitfähigkeit W/(m × K)
Helium	0,1513
Argon	0,0177
Stickstoff	0,0258
Sauerstoff	0,0266
Luft	0,0261

Die Messungen der Partikelemission nach Laserablation in Argon- und Heliumatmosphäre von Kupfer bestätigen, dass deutlich kleinere Partikel bei der Ablation in Heliumatmosphäre erzeugt werden (s. Abbildung 75).

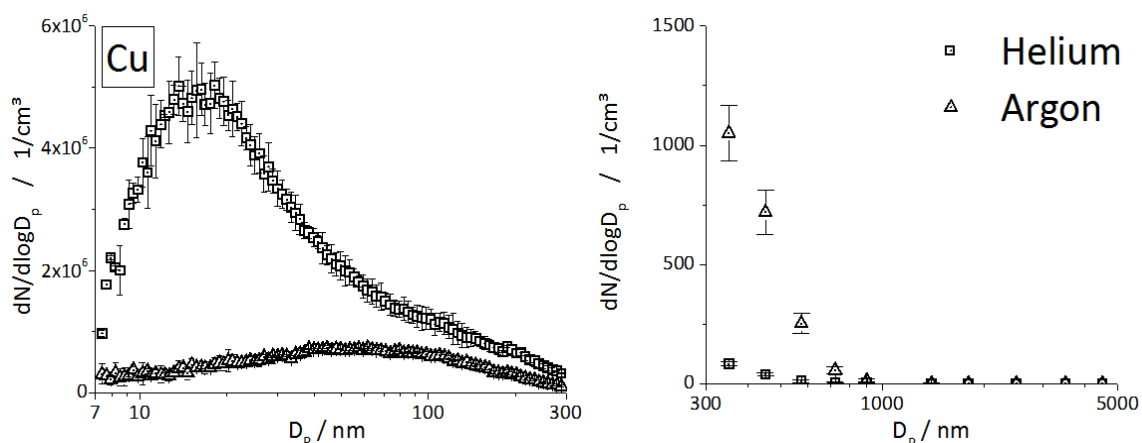


Abbildung 75 Einfluss des Ablationsgases auf die Partikelemission von Kupfer bei der Laserablation in Helium- und Argonatmosphäre; links – SMPS-CPC, rechts – OPC-Ergebnisse

Für Kunststoffe wurden Untersuchungen zum Einfluss von Argon oder Helium als Ablationsgase bisher noch nicht durchgeführt. Zusätzlich sollte die Partikelbildung nach Ablation in N_2 , O_2 und Luft untersucht werden, um gegebenenfalls die Partikelemission hin zur Bildung von kleinen

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

Partikeln zu verschieben und wenn möglich die Emissionen verschiedener Kunststoffe anzugleichen. Die Bildung kleinerer Partikel erhöht die Empfindlichkeit des Verfahrens der LA-ICP-MS durch bessere Transport- und Ionisierungseigenschaften. Die Angleichung der Partikelbildung führt zu einer Reduzierung der Elementfraktionierung.

In folgender Abbildung 76 ist der Einfluss der Ablationsgase auf die Partikelgenerierung der untersuchten Kunststoffe durch Laserablation dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass sich für Kunststoffe kein genereller Trend feststellen lässt. Die Wahl des Ablationsgases hat für verschiedene Kunststoffmatrixen deutlich unterschiedliche Auswirkungen auf die durch Laserablation generierten Aerosole.

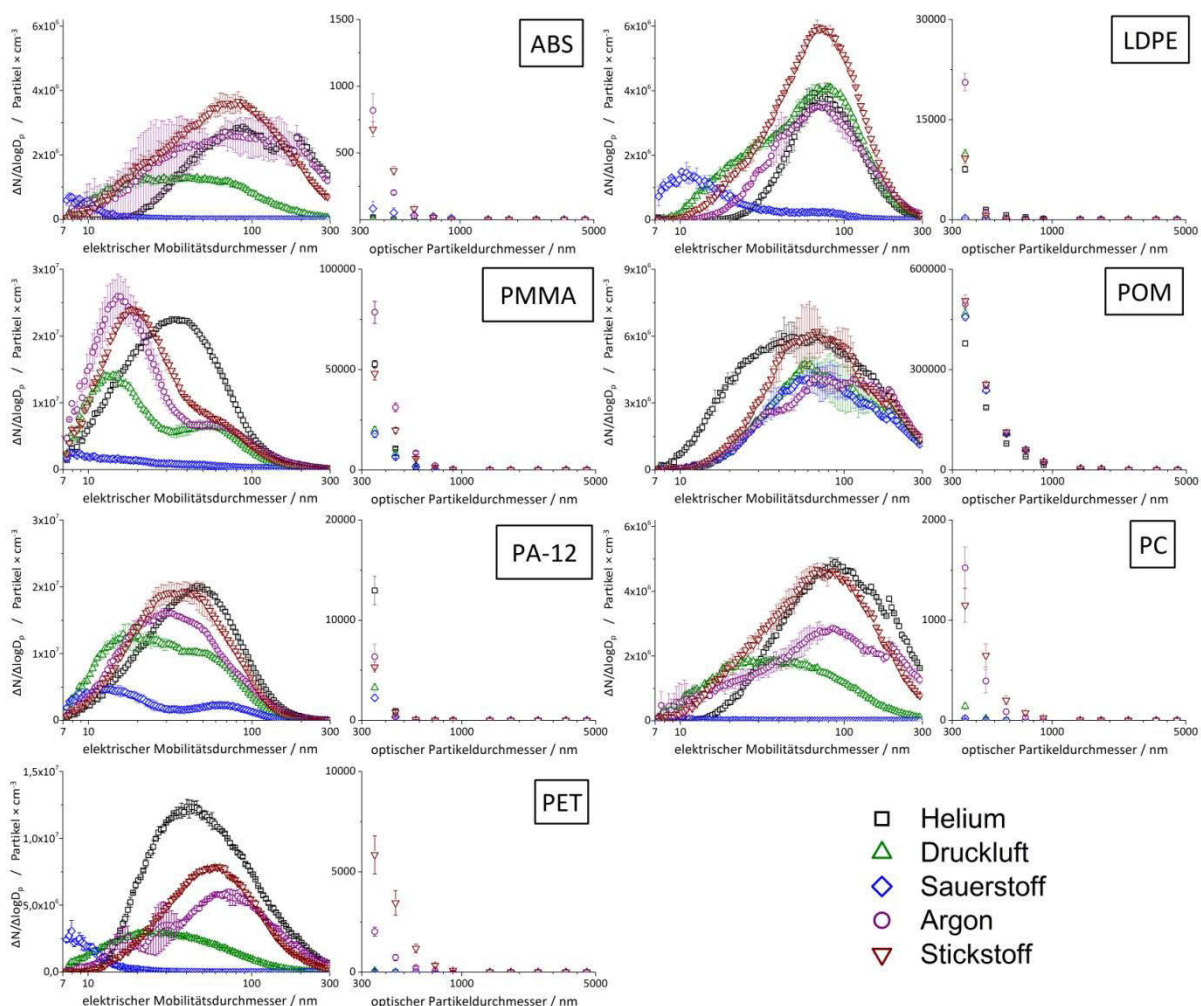


Abbildung 76 Partikelgenerierung verschiedener Kunststoffe durch Laserablation in Abhängigkeit des Ablationsgases; links - SPMS-CPC, rechts - OPC-Ergebnisse

Beispielsweise hat PMMA in Heliumatmosphäre eine annähernd gaußförmige Mode, wobei das Modenmaximum bei einer Partikelgröße von 34 nm liegt. Durch Wahl anderer Ablationsgase verändert die Mode und es wird eine nicht gaußförmige Partikelverteilung gemessen. Die Nutzung von Stickstoff oder Argon als Ablationsgas führt zur Bildung von kleineren Partikeln sowie

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

einer Schulter in der rechten Modenflanke, unter Druckluftatmosphäre wird aus dieser Schulter ein zweiter Peak und es wird eine bimodale Partikelverteilung erreicht. Bei der Verwendung von Sauerstoff kann kein Maximum in dem betrachteten Bereich gemessen werden. Es kommt zur Bildung deutlich kleinerer Partikel als in den anderen Ablationsumgebungen. Die OPC-Messungen verdeutlichen, dass die Verwendung einer Sauerstoffatmosphäre für die Ablation ebenfalls zu einer starken Reduzierung der Partikel > 300 nm führt. Dies ist ebenso bei Verwendung einer Luftatmosphäre der Fall. Zwischen Helium, Argon und Stickstoff als Ablationsgas ist kein signifikanter Unterschied bei der Bildung größerer Partikel festzustellen.

Bei Ablationen von POM hingegen ist nur ein geringer Einfluss der Gasumgebung auf die Partikelverteilung nach Laserablation festzustellen. Dieses Verhalten legt nahe, dass es bei POM zu einer starken Bildung von primären Partikeln kommt und nur geringe Nukleations-, Agglomerations- und Koagulationseffekte im Laserplasma oder beim Abkühlen auftreten.

Insgesamt zeigen sich deutliche Unterschiede in den Partikelemissionen der einzelnen Kunststoffe und bei Verwendung verschiedener Ablationsgase lassen sich nur bedingt Gemeinsamkeiten erkennen. Nur bei Ablationen in Sauerstoffatmosphäre bzw. sauerstoffhaltiger Atmosphäre kommt es zu einer starken Reduzierung der emittierten Partikel auch hier zeigt sich POM als Ausnahme.

Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 44 die Modenmaxima der untersuchten Kunststoffe sowie Kupfer bei der Laserablation unter Nutzung verschiedener Ablationsgase zusammengefasst aufgeführt.

Tabelle 44 *Maxima und Intensität im Maximum der Partikelgrößenverteilungen bei der Laserablation von Kunststoffen in verschiedenen Ablationsgasen (SMPS-CPC Daten)*

A – Partikelgröße im Modenmaximum in nm

B – Partikelkonzentration im Modenmaximum in $\text{dN}/\text{dlogDp} / \text{cm}^3 \times 10^6$

	Helium		Argon		Druckluft		Stickstoff		Sauerstoff	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
PMMA	37	23	15	26	14 + 55	14	18	24	8,2	2,7
PET	50	12	64	5,7	24	3,3	59	7,9	7,6	2,7
POM	40-131	5,8	92	3,9	62	4,7	66	6,2	66	4,1
PA 12	48	20	30	16	18	12	36	19	12 + 64	5,0
PC	91	4,7	82	2,8	32	1,8	74	4,7	-	-
LDPE	74	3,8	71	3,5	76	4,0	74	5,9	11	1,5
ABS	88	2,9	74	2,6	32	1,3	79	3,6	7,9	0,7
Kupfer	16	5,0	53	0,7	66	1,4	62	1,6	59	1,7

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

Die Eindringtiefe und somit das ablatierte Volumen der Kunststoffe ist nahezu unabhängig von der gewählten Ablationsgasatmosphäre. Bei Ablationen von LDPE, PMMA, PA 12 werden in Argon, Sauerstoff und Stickstoffatmosphäre etwas tiefere Eindringtiefen als unter Heliumatmosphäre erreicht. Eine mögliche Ursache liegt in der geringeren Wärmeleitfähigkeit dieser Gase gegenüber Helium.

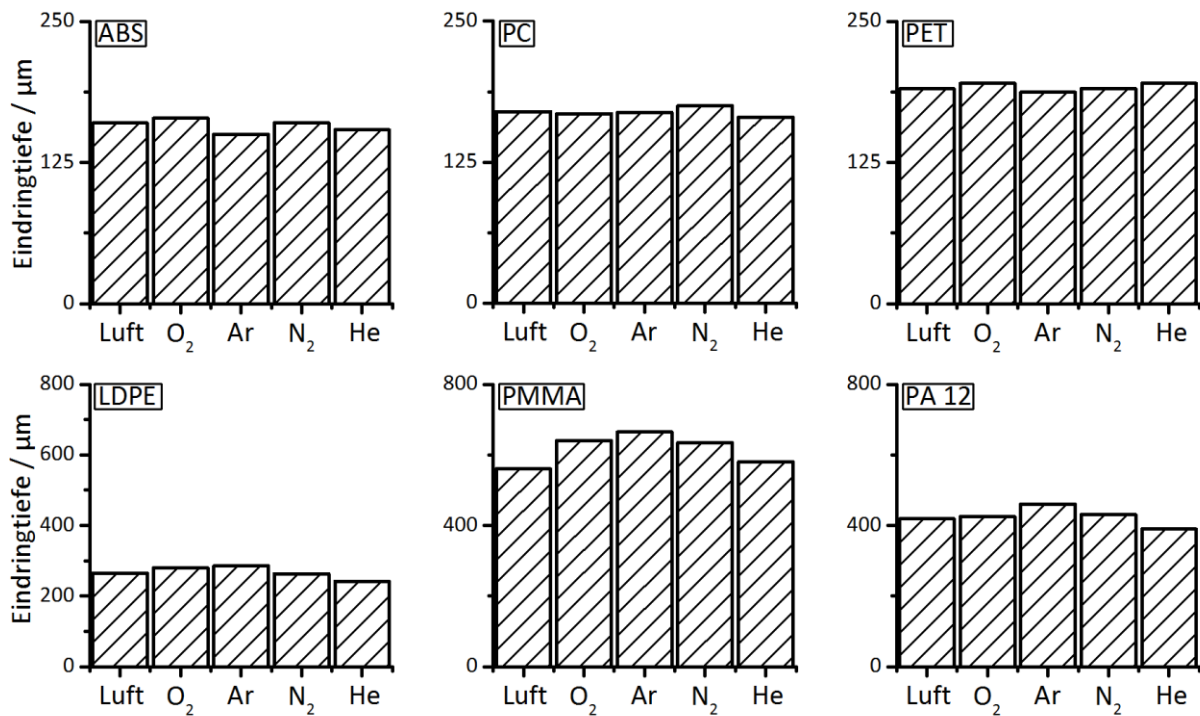


Abbildung 77 Einfluss des verwendeten Ablationsgases auf die Tiefe der Ablationskrater erhalten durch Laserablation im Linienscanmodus mit Standardbedingungen; bestimmt durch Mikroskopie

6.4 Einfluss der Ablationsparameter auf die Partikelemission

Die Wahl der Ablationsparameter hat ebenfalls einen Einfluss auf die laserinduzierte Partikelgenerierung. Deshalb wurden die Einflüsse der Frequenz, der Vortriebsgeschwindigkeit und des Ablationsgasstromes auf die Partikelgenerierung bei der Laserablation an einer Auswahl von Kunststoffen (PMMA, PET, POM, PA 12, PC, LDPE, ABS) untersucht.

In Abbildung 78 ist beispielhaft die frequenzabhängige Partikelemission der Kunststoffe PA-12, PET und POM aufgezeigt. Die gezeigten Spektren sind auf die Pulsanzahl normiert.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

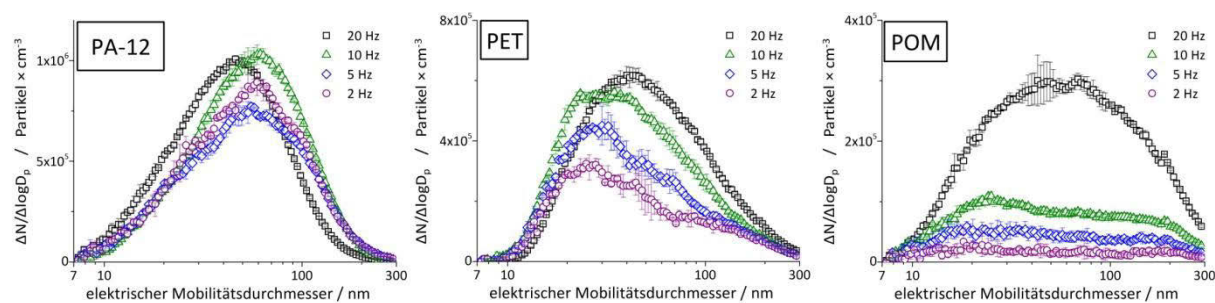


Abbildung 78 Einfluss der Frequenz der Laserablation auf die Partikelemission von Kunststoffen; normiert auf die Pulsanzahl (SMPS-CPC Ergebnisse)

Die untersuchten Kunststoffe ohne aromatische Systeme (LDPE, PA 12, PMMA) zeigen bei einer Verringerung der Frequenz eine Verschiebung der gebildeten Partikel zu größeren Partikeln. Auch die OPC-Messungen belegen eine deutlich vermehrte Bildung von größeren Partikeln bei der Wahl einer geringeren Frequenz.

Bei den untersuchten Kunststoffen mit aromatischen Systemen (ABS, PC, PET) werden durch Reduzierung der Frequenz weniger Partikel gebildet und das Modenmaximum verschiebt hin zu kleineren Partikeln. Jedoch belegen die Messungen des OPC auch bei dieser Gruppe eine vermehrte Bildung von größeren Partikeln bei einer niedrigen Frequenz.

POM verhält sich wieder deutlich verschieden zu den übrigen Kunststoffen und weist bei Frequenzreduzierung einen starken Einbruch der Partikelemissionen auf.

Insgesamt hat die Veränderung der Frequenz auf die gebildeten Partikel nach der Ablation einen entscheidenden Einfluss und führt zu einer polymerabhängigen Verschiebung der Modenmaxima der Partikelbildung hin zu größeren oder kleineren Partikel je nach Polymer. Die Analysen der größeren Partikelfractionen mit OPC weisen eine verstärkte Bildung größerer Partikel pro Puls bei Verwendung von kleineren Frequenzen auf.

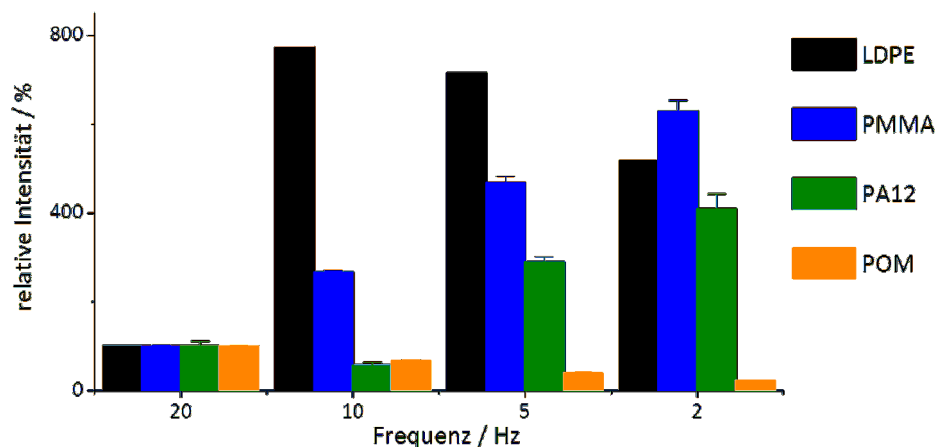


Abbildung 79 Einfluss der Frequenz der Ablation unter Standardbedingungen auf die Bildung von großen Partikeln; relative Intensität im 1. Kanal des OPC (300-400 nm) pro Puls normiert auf Intensität bei einer Ablation mit 20 Hz und normiert auf die Pulsanzahl

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

Dies könnte seine Ursache in der Erhitzung der Probenoberfläche durch die Lasereinwirkung haben. Bei einer hohen Frequenz ist die Abkühlzeit zwischen den einzelnen Laserpulsen deutlich kürzer. Die Probenoberfläche bleibt durchgehend geschmolzen während der Ablation. Bei einer geringeren Frequenz kann die Schmelze erstarren und der nächste Laserpuls trifft wieder auf einen kühleren Festkörper. Bei einer solchen Ablation werden vermehrt größere Partikel gebildet als bei einer Ablation aus einer Schmelze. Einzige Ausnahme von den untersuchten Kunststoffen stellt hierbei wieder POM dar. Eine weitere Ursache der Änderung der Aerosolzusammensetzung ist, dass bei Verwendung von niedrigen Frequenzen die Verdünnung der Aerosolwolke geringer ist und es somit zu geringeren Agglomerationseffekten nach der Ablation kommen sollte.

Um den Einfluss der Vortriebsgeschwindigkeit auf die Partikelbildung durch Laserablation zu untersuchen, wurde die Vortriebsgeschwindigkeit von $2\text{-}20\ \mu\text{m s}^{-1}$ variiert. Einige Polymere konnten aufgrund der starken Rußbildung nicht mit niedrigen Vortriebsgeschwindigkeiten ($2\ \mu\text{m s}^{-1}$) vermessen werden.

Durch eine langsamere Vortriebsgeschwindigkeit wird zum einen die Tiefe der Ablationskrater erhöht und zum anderen mehr Energie auf eine Stelle im Polymer eingetragen. Die Veränderung der Vortriebsgeschwindigkeit zeigt ebenfalls unterschiedliche Auswirkungen auf die durch Laserpulse induzierte Partikelemission von Polymeren sowohl im unteren Größenbereich (s. Abbildung 80) als auch im oberen Größenbereich (s. Abbildung 81). Die untersuchten Polymere ließen sich in vier Gruppen einteilen.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

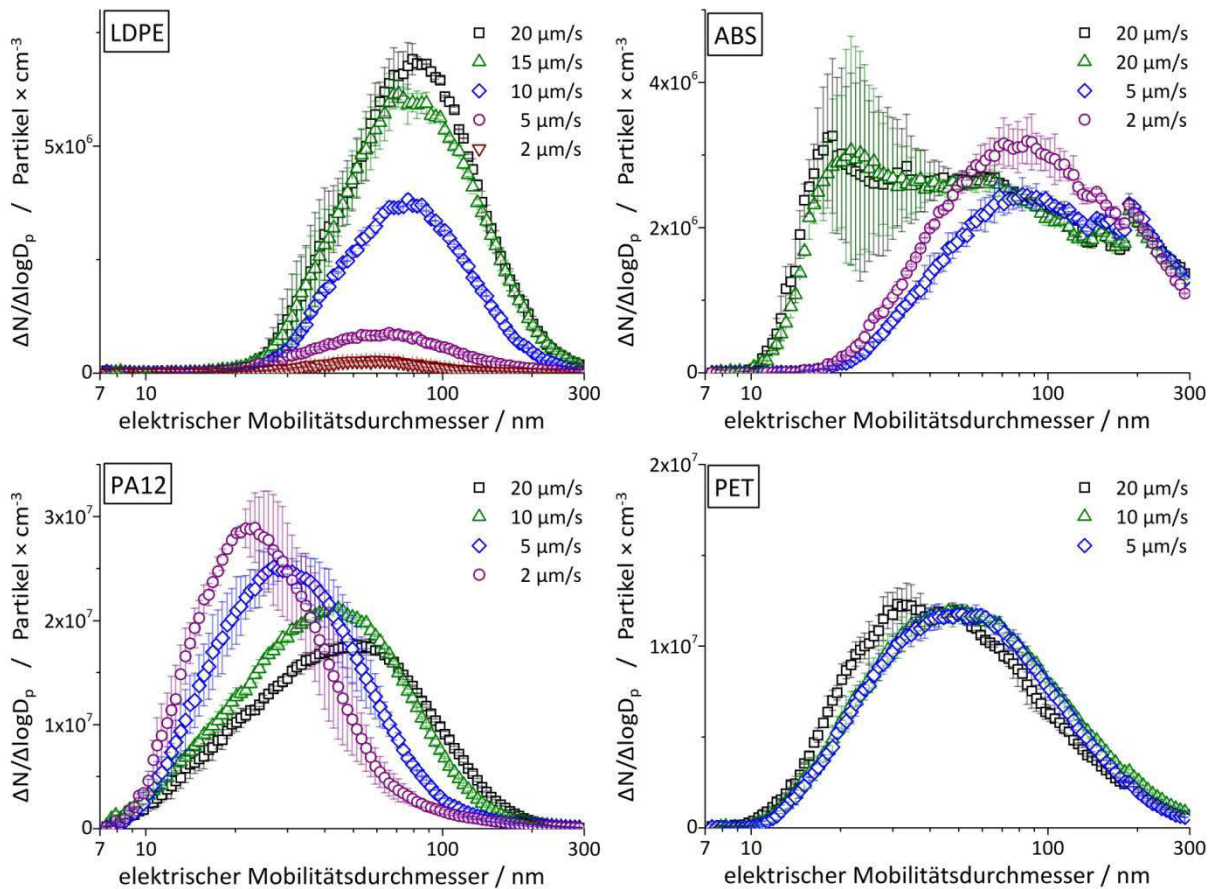


Abbildung 80 Einfluss der Vortriebsgeschwindigkeit auf die Partikelemission bei der Laserablation von PA 12, ABS, LDPE, PET unter Standardbedingungen im Linienscanmode (SMPS-CPC Ergebnisse)

Die Reduzierung der Vortriebsgeschwindigkeit führte bei der einen Gruppe (PA-12, PMMA) zu einer Verkleinerung der gebildeten Partikel führte bei der anderen (ABS, PC) zu einer Vergrößerung und PET nur zu einer sehr geringen Verschiebung. LDPE und POM zeigten keine Verschiebung ihrer Partikelgrößenverteilung sondern nur eine starke Reduktion der gebildeten Partikel bei Reduktion der Vortriebsgeschwindigkeit. Es kommt wahrscheinlich zu einer stärkeren Bildung von gasförmigen Abbauprodukten des Polymers, die anschließend nicht mehr agglomerieren.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

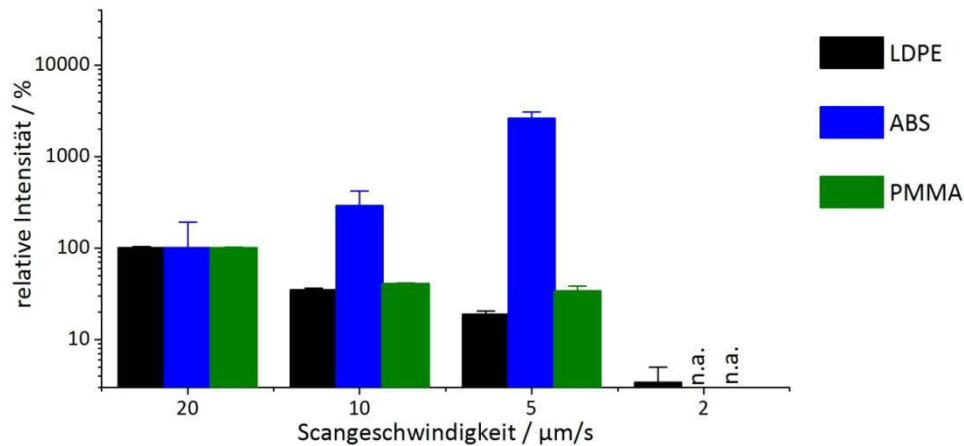


Abbildung 81 Einfluss der Scangeschwindigkeit der Ablation unter Standardbedingungen auf die Bildung von großen Partikeln; relative Intensität im 1. Kanal des OPC (300-400 nm) pro Puls normiert auf Intensität bei einer Ablation mit $20 \mu\text{m s}^{-1}$

Der Einfluss des Volumenstromes des Ablationsgases auf die gemessenen Partikelanzahlspektren wurde nur an PMMA untersucht. Es wurde in Heliumatmosphäre gearbeitet und Ablationsgasströme von 170, 300, 450, 600, 750, 900 mL min^{-1} eingestellt.

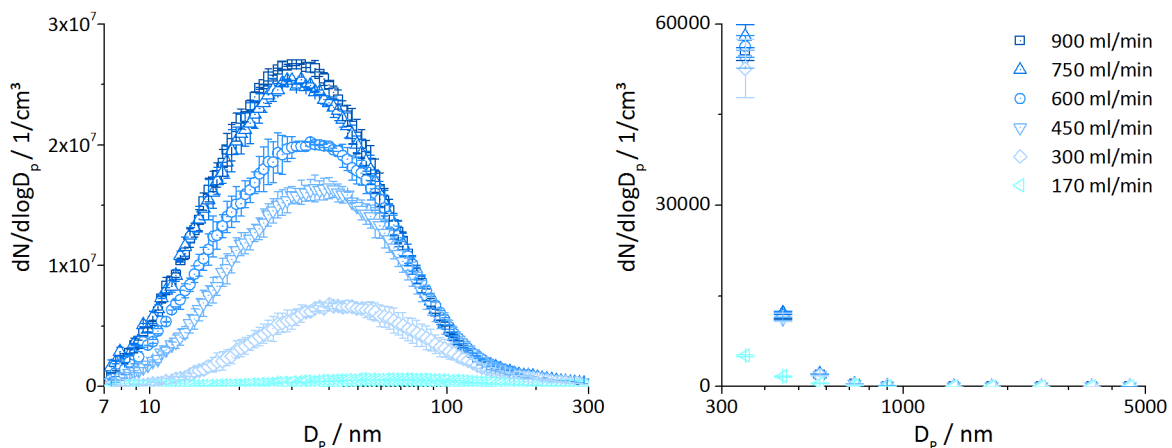


Abbildung 82 Einfluss des Ablationsgasflusses auf den Partikeltransport aus der Zelle nach einer Ablation von PMMA in Heliumatmosphäre; linke SMPS-CPC, rechts OPC-Ergebnisse

Mit zunehmendem Gasfluss durch die Zelle werden deutlich mehr Partikel aus dieser transportiert. Eine Reduktion des Gasflusses führt dazu, dass besonders die kleine Partikelphase nicht detektiert wird. Dies könnte auf das langsamere Auswaschen der Partikel und somit einer stärkeren Koagulation und Agglomeration der Partikel in der Ablationswolke zurückzuführen sein. Die Auswertung des OPC ergibt bis 300 mL min^{-1} nur marginale Differenzen im Transport der Partikelfractionen von 0,3 μm – 20 μm bis zu einem Gasfluss von 300 mL min^{-1} . Bei 170 mL min^{-1} werden sowohl in der Kleinpartikelphase als auch bei den größeren Partikeln deutlich weniger Partikel transportiert. Die Wahl eines Ablationsgasflusses von 900 mL min^{-1} führt zu dem besten Auswaschverhalten aus der Zelle.

6.5 Einfluss der Additivdotierung auf die Partikelemission

Die Kunststoffstandardmaterialien sind mit Additiven dotiert. Es sollte untersucht werden, ob diese Additivdotierungen einen Einfluss auf die Partikelbildung bei der Laserablation haben. Es wurden je Polymermatrix (ABS, LDPE) die drei hochkonzentrierten Standards mit gemischten, organischen und anorganischen Additivzusätzen (83 mg kg^{-1}) hinsichtlich ihrer Partikelbildung nach Laserablation untersucht. In Abbildung 83 sind die Partikelgrößenverteilungen aufgetragen.

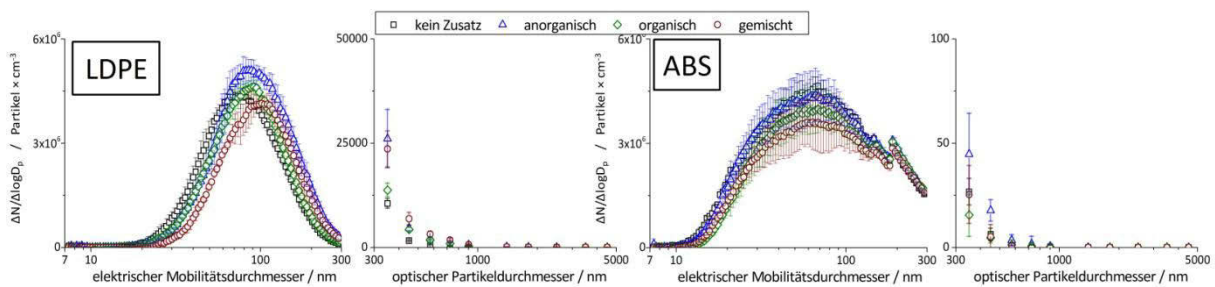


Abbildung 83 Einfluss der Additivdotierung auf die Partikelgenerierung durch Laserablation von LDPE- und ABS-Kunststoffstandardmaterialien (LDPE-, ABS-AS-83; LDPE-, ABS-OS-83; LDPE-, ABS-GS-83)

Bei Wahl der anorganischen und gemischten Additive kommt es zu einer Verschiebung der Partikelgrößenverteilung hin zu den größeren Partikelgrößen für die LDPE-Matrix, was durch die OPC-Messungen verifiziert wird.

Bei Ablationen von ABS zeigt sich im unteren Partikelgrößenbereich keine ersichtliche Veränderung der Partikelverteilung durch die Dotierung. Aus den Messungen des OPC wird jedoch ein ähnlicher Trend ersichtlich, wie bei Ablationen von LDPE. Auch für ABS kommt es durch die anorganische Dotierung zu einer vermehrten Bildung größerer Partikel.

Die Unterschiede in der Aerosolzusammensetzung der dotierten und undotierten Polymere sind nur sehr gering. Deswegen wurden Versuche mit höheren Additivgehalten ($0-1500 \text{ mg kg}^{-1}$) durchgeführt.

Von ABS-Polymeren mit steigendem Additivgehalt ist der Referenzmaterialiensatz BAM-H001 bis BAM-H010 hinsichtlich seines Chromgehaltes mit verschiedenen Verfahren charakterisiert worden. Von diesem Standardsatz wurden 5 Proben mit verschiedenen Chromgehalten untersucht. Chrom ist ebenfalls, wie in dem anorganischen ABS-Standardsatz als Chromoxid zugesetzt. Da die Partikelbildung von ABS nicht so stark ist wie bei einigen anderen Polymeren konnte, die Verdünnung über den Diluter auf $1/25$ verringert werden.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

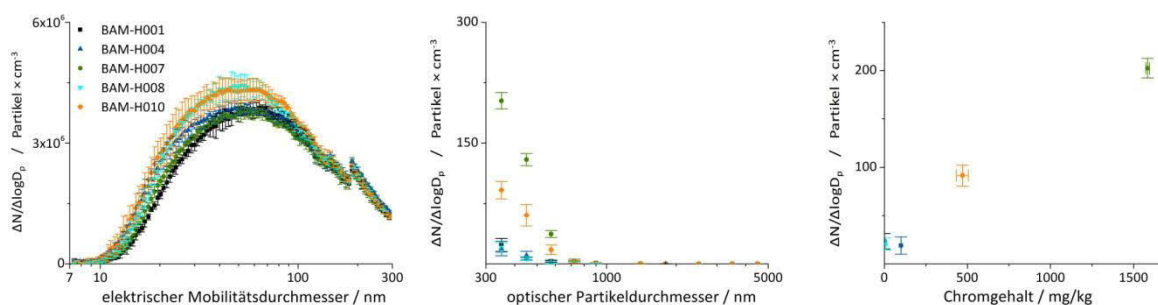


Abbildung 84 Einfluss des Chromgehaltes auf die Aerosolbildung nach Ablation von in der Zertifizierung befindlichen ABS-Referenzmaterialien (BAM-H001, BAM-H004, BAM-H007, BAM-H008) und ZRM BAM-H010; aufgenommene Anzahlenspektren mittels *links* -SMPS-CPC, *mitte* - OPC, *rechts* - Korrelation der Partikel im 1. Kanal des OPC (300-400 nm) über dem Chromgehalt des Materials

Es zeigt sich deutlich, dass mit steigendem Chromgehalt im OPC mehr Partikel detektiert werden, demnach mehr größere Partikel bei der Ablation bzw. nachfolgender Koagulation und Agglomeration gebildet werden. Trägt man den Chromgehalt der untersuchten Proben und die gemessenen Partikel im 1. Kanal des OPC (300-400 nm) gegeneinander, erhält man einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen dem im Kunststoff enthaltenen Chromoxid und der Bildung von größeren Partikeln. In anorganischer Form zu Kunststoffen zugesetzte Additive haben demnach einen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung bei der Laserablation.

6.6 Zusammenfassung

Durch die Kopplung eines Laserablationssystems mit Rotationsverdünner, sowie der Partikeldektion über SMPS-CPC und OPC kann ohne Veränderung der Ablationsbedingungen die Größenverteilung der bei Laserablation von Kunststoffen gebildeten Partikel untersucht werden. Es können sowohl Nanopartikel als auch mikroskopische Partikel zwischen 7 nm und 20 μm untersucht werden. Die Reproduzierbarkeit der Analysen mit dem genutzten Messaufbau erwies sich über die gesamte Messperiode als ausgezeichnet (RSD im Peakmaximum 6 %). Das Strömungsverhalten der Zelle hat einen wenn auch geringen Einfluss auf den Partikeltransport. Deshalb sollte für Studien der Partikelgenerierung und für LA-ICP-MS Messungen immer an der gleichen Stelle im Messfenster der Zelle gemessen werden, um die Reproduzierbarkeit zu verbessern. Weiterhin erwiesen sich hohe Ablationsgasströme als geeigneter für ein schnelles Auswaschen des Probenaerosols aus der Ablationszelle. Dies führt zu einer Verringerung der Koagulation und Agglomeration der Partikel in der Ablationswolke durch stärkere Verdünnung dieser und somit zu kleineren Partikeln, diese Beobachtungen sind auch in der Literatur beschrieben Experimenten bei Ablationen von Aluminiumoxid^[325] und Acrylfarbe^[324].

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

Die Analysen der Kalibrierstandardmaterialien ABS und LDPE hinsichtlich ihrer Partikelbildung zeigten sehr deutliche Unterschiede. Auffällig ist vor allem die deutlich erhöhte Partikelbildung von LDPE im Bereich über 300 nm, die bei ABS nicht zu verzeichnen ist.

Es ist ein deutlicher Einfluss der monomeren Grundeinheiten der Kunststoffe auf die Generierung der Partikel ersichtlich. Die untersuchten Polyolefine zeigen bei Laserablation alle eine sehr ähnliche Partikelemission und eine sehr ausgeprägte Emission von Partikeln > 300 nm.

Sind aromatische Systeme in den monomeren Grundeinheiten vorhanden, wird die Partikelbildung in Bereichen > 300 nm stark reduziert. So zeigten alle untersuchten styrolhaltigen Vertreter einen ähnlichen Materialabtrag, sowie eine annähernd gleiche Partikelemission. Die aromatischen Polyether haben eine den styrolhaltigen Vertretern sehr ähnliche Partikelbildung. Durch das aromatische System kommt es zu einer Erhöhung der Absorption im Bereich der Laserstrahlung^[99] und somit zu einer höheren lokalen Energiedichte bei der Ablation, was zu geringerem Materialabtrag und kleineren Partikeln führt.^[180]

Gemeinsamkeiten weisen ebenfalls die untersuchten Polyamide auf. Auch die untersuchten Polyterephthalate zeigen eine nahezu identische Partikelverteilung.

Die gemessenen Partikelverteilungen machen deutlich, dass es bei einigen Kunststoffen zu einer bedeutend stärkeren Partikelbildung nach Ablation kommt, wohingegen bei anderen Kunststoffen der Transport des Ablationsmaterials eher in der Gasphase bzw. in der Partikelphase < 7 nm stattfindet.

Die Unterschiede in der Partikelbildung können ihre Ursache zum Teil in verschiedenen Ablationsprodukten haben. In Arbeiten von Blanchet^[160] und Lippert^[158] wird der Einfluss der chemischen Struktur auf den Abbau des Polymers durch Lasereinwirkung beschrieben. Es kommt zu unterschiedlichen Verhältnissen zwischen Rückbildung der Monomere und einer großen Bandbreite an Produkten, wobei die ablaufenden Prozesse stark von der Pulsdauer und der gewählten Wellenlänge abhängig sind. Die unterschiedlich reaktiven Ablationsprodukte führen zu einer verschiedenen Koagulation, Agglomeration der Partikel nach Lasereinwirkung, sowie einer verschiedenen Koagulation an Additiven in der Ablationswolke.

Somit verstärkt sich letztendlich die Elementfraktionierung bei Ablation von verschiedenen Kunststoffen und eine matrixangepasste Kalibrierung wird nötig. Die Ergebnisse belegen allerdings auch, dass einige Kunststoffe sehr ähnliche Partikelemissionen aufzeigen. Bei diesen müssten nicht matrixangepasste Kalibrierungen bei gleichzeitiger Verwendung einer internen Standardisierung zum Ausgleich des unterschiedlichen Materialabtrages möglich sein.

Das untersuchte Kupfer zeigt eine stärkere Bildung von kleinen Partikeln in Heliumatmosphäre und die Verschiebung zu größeren Partikeln bei Wahl von Argon als Ablationsgas.

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

Dies ist in der Literatur beschrieben und ist auf die höhere thermische Leitfähigkeit des Heliums gegenüber Argon zurückzuführen^[107]. Die durch den Laserpuls eingetragene Energie wird schneller von der Ablationszone wegtransportiert und somit erfolgt die Abkühlung des Ablationsaerosols schneller was die Agglomerationszeit deutlich reduziert. Bei der Untersuchung der Kunststoffe zeigte sich dagegen, dass nicht bei allen Kunststoffen in Heliumatmosphäre die Partikelbildung zu kleineren Partikeln verschoben wird. Bei einigen zeigt sich Argon als theoretisch besseres Ablationsgas, da kleinere Partikel gebildet werden und es zu einem leicht erhöhten Materialabtrag kommt. Kleine Partikel weisen eine bessere Transporteffizienz zum Detektionssystem auf und die Empfindlichkeit der Methode sollte so gesteigert werden können. Allerdings zeigten die Kunststoffe aufgrund der geringeren thermischen Leitfähigkeit des Argons gegenüber Helium ein verstärktes Rußen bei Ablation in Umgebung von Argon.

Die untersuchten Probensysteme verhalten sich bei Nutzung unterschiedlicher Ablationsgase stark verschieden. Dennoch sind zumindest für einige Kunststoffe Gemeinsamkeiten zu erkennen. Die Verwendung von Sauerstoff führt für alle Polymere außer Polyoxymethylen zu einer deutlichen Reduzierung der gebildeten Partikel und ebenso zu einer deutlichen Verschiebung des Peakmaximums zu einer geringeren Partikelgröße.

Bei der Ablation von POM spielt das Ablationsgas eine für die Partikelbildung untergeordnete Rolle. Dieses Verhalten legt nahe, dass es bei POM zu einer starken Bildung von primären Partikeln kommt und nur geringe Nukleations-, Agglomerations- und Koagulationseffekte im Laserplasma oder beim Abkühlen auftreten. Bei den übrigen Polymeren sorgt die Sauerstoffatmosphäre für eine stärkere Umwandlung der Ablationsrückstände hin zu gasförmigen Produkten wahrscheinlich CO und CO₂. In der Literatur wird bei solch reaktiven Ablationen von Metallen in Sauerstoffatmosphäre die Bildung kleinerer Metalloxidpartikel beschrieben.^[254] Für vorhandene Kondensationskeime steht demnach wenig kondensierbares Material zur Verfügung. In einer Druckluftatmosphäre ist für die Kunststoffe ein ähnliches, wenn auch nicht so stark ausgeprägtes Verhalten zu beobachten. Der Sauerstoffanteil in Druckluft beträgt rund 20,9 %. Dieser geringere Sauerstoffanteil ist demnach nicht ausreichend, um eine ähnlich effiziente Umwandlung der Aerosolpartikel hin zu gasförmigen Produkten zu realisieren.

Es konnte gezeigt werden, dass die Dotierung der Kunststoffe mit Additiven einen Einfluss auf die Partikelbildung hat. Die Grundform der Partikelgrößenverteilung wird aber von der Matrix bestimmt und nur in geringem Masse von den Additiven beeinflusst. Hochschmelzende Additive wie Cr₂O₃ reichern sich jedoch in größeren Partikeln an. In der Literatur wird die Anreicherung von hochschmelzenden Elementen z. B. bei Ablationen von Messing beschrieben^[278]. Ursache für die Anreicherung der Verbindungen in den größeren Partikeln könnte ihr höherer Schmelzpunkt sein. Die Additive kondensieren in einer frühen Phase nach dem Laserpuls und

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6: Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung mit SMPS-CPC und OPC bei der Laserablation von Kunststoffen

die gebildeten Partikel liegen in dem Aerosol vor und können als Koagulationskeime dienen. Die Nutzung der zertifizierten Kunststoffe mit zertifiziertem Chromgehalt zeigte einen annähernd linearen Anstieg in der Bildung von Partikeln zwischen 300 und 400 nm Durchmesser bei Erhöhung der Dotierung der Kunststoffmatrix.

Kapitel 7: Zusammenfassung und Ausblick

Die Einarbeitung von Additiven in Kunststoffmatrices wird für die Verbesserungen der Materialeigenschaften der Endprodukte vielfältig genutzt. Dabei sind einige Additivelemente durch Regularien zum Verbraucherschutz reglementiert. Die Überwachungen der dort festgelegten Grenzwerte ist eine anspruchsvolle analytische Aufgabe. Weiterhin ist die Analyse der Additivgehalte in den Kunststoffmaterialien während der Produktion für den Hersteller ein guter Indikator für die Qualität seines Produktes. Das Recycling von Kunststoffen mit definierten Additivgehalten ist deutlich einfacher und das Material kann zur Produktion von höherwertigen Regranulaten genutzt werden. Sowohl für die Qualitätssicherung der Produkte als auch beim Recycling wird eine leistungsfähige direkte Festkörperanalytik benötigt. Als eine Methode für die Multielementanalyse von Kunststoffen bietet sich die Laserablation gekoppelt mit der ICP-MS an. Diese konnte sich aber aufgrund starker Matrixeffekte analytisch bisher nicht durchsetzen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten deshalb diese Matrixeffekte näher untersucht werden, um die LA-ICP-MS in Zukunft zur quantitativen Bestimmung von Kunststoffadditiven nutzen zu können. Dazu wurden in Kooperation mit der Fachhochschule Münster Kunststoffstandardmaterialien für die LA-ICP-MS mit dem in der Kunststoffindustrie üblichen Verfahren der Extrusion produziert. So konnten Materialien mit verschiedener Additivdotierung in unterschiedlichen Kunststoffmatrices produziert werden.

Die Charakterisierung der Kunststoffstandardmaterialien auf ABS- und LDPE-Basis mit zugesetzten organischen und anorganischen Additiven konnte mit Techniken der Spurenanalyse durchgeführt werden. Die Proben wurden mit Lösungsanalytik an einem hochauflösenden ICP-Sektorfeldmassenspektrometer nach Mikrowellenhochdruckaufschluss bzw. optischer Emissionsspektroskopie nach Schmelzaufschluss, mit DC-arc-OES und ETV-ICP-OES nach Veraschung und Röntgenfluoreszenzanalyse umfassend analysiert. Die angewendeten Verfahren wurden für die Spurenanalyse in Kunststoffen optimiert. Die direkten Feststofftechniken ermöglichten die schnelle Spurenanalyse in den Kunststoffmatrices. Die unterschiedlichen genutzten Techniken ergänzen sich und ermöglichen eine präzise Bestimmung der Additivgehalte in den Kunststoffproben.

Die Untersuchungen der Homogenität der Einarbeitung von organischen und anorganischen Verbindungen wurden erstmals vergleichend in verschiedenen Kunststoffmatrices mit zwei ergänzenden Techniken durchgeführt. Dazu wurden die Materialien mit den Mikrostrahltechniken LA-ICP-MS sowie μ -SYRFA untersucht, wobei sich deutliche qualitative Unterschiede in der Güte der Einarbeitung zwischen den organischen und den anorganischen Additiven zeigten. Größtenteils ließ sich die organische Form der Additive homogener in die Matrix

earbeiten. Durch XANES-Spektroskopie konnte die chemische Spezies der Additive in den Kunststoffen aufgeklärt werden. Weiterhin wurden die Dichten und der Kohlenstoffgehalt der Kunststoffstandardkalibriermaterialien sowie einer Auswahl von weiteren Kunststoffrohpolymere bestimmt.

Die im Rahmen der Arbeit umfangreich charakterisierten Kunststoffmaterialien (insbesondere die ABS- und LDPE-Standardsätze) stehen in Zukunft als gut charakterisierte Kalibrierproben zur Verfügung.

Mit den so charakterisierten Materialien wurde nach der Optimierung hinsichtlich bester Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit sowie bestem Auswaschverhalten der Ablationszelle, die LA-ICP-MS von Kunststoffen kalibriert und die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen ermittelt. Es wurde mit verschiedenen Detektionssystemen (Sektorfeldmassenspektrometer und Quadrupolmassenspektrometer mit Kollisionszelle / CCT-Modus) gearbeitet, die eine vollständige Abtrennung der spektralen Interferenzen ermöglichen.

Für die organisch eingearbeiteten Additive konnten bei der Kalibrierung Korrelationskoeffizienten von 0,999 erreicht werden, was für direkte Feststofftechniken sehr gut ist. Die Homogenität der Einarbeitung einiger in anorganischer Form vorliegender Additive führt für diese Analyten zu schlechteren Koeffizienten. Die Nutzung des Grubbs-Ausreißertests verbessert bei diesen Analyten die Korrelation leicht.

Die Nachweisgrenzen bei Nutzung der Blindwertstandardmaterialien liegen im unteren mg kg^{-1} -Bereich. Durch Nutzung des CCT-Modus beim ICP-QMS gelang eine Verbesserung der Nachweisgrenzen besonders für die durch Interferenzen stark belastete Bestimmung von Chrom, Kupfer und Eisen weisen die höchsten Nachweisgrenzen auf. Dies ist auf die Kontamination des Blindwertmaterials mit diesen Elementen zurückzuführen. So ergab die Analyse des LDPE-0 (Blindwert-) Standards einen Kupfergehalt von $15,6 \text{ mg kg}^{-1}$ und $3,8 \text{ mg kg}^{-1}$ Eisen. Außerdem zeigte sich, dass sich diese beiden Elemente sehr inhomogen in der Kunststoffmatrix verteilen und somit die Nachweisgrenze stark erhöhen. Eine theoretische Nachweisgrenze lässt sich aus dem Gasblindwert bestimmen und liegt um bis zu 3 Zehnerpotenzen niedriger. Dies deutet darauf hin, dass die Polymermatrix die mögliche Nachweisgrenze drastisch verschlechtert und dass die Materialblindwerte der Standards eine wesentliche Begrenzung des Verfahrens darstellen. Die erhaltenen Nachweisgrenzen sind allerdings hinreichend niedrig für die Überwachung der Grenzwerte hinsichtlich RoHS-Direktive und der Spielzeugrichtlinie.

Auffällig bei der Kalibrierung der LA-ICP-MS waren unterschiedliche Empfindlichkeiten bei der Bestimmung der in organischer bzw. in anorganischer Form eingearbeiteten Additive, sowie der Einfluss der Kunststoffmatrix auf die Empfindlichkeit. Durch die Techniken der Mikroskopie und der Weißlichtinterferometrie konnte der durch die Laserablation verursachte

IV - Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 7: Zusammenfassung und Ausblick

Materialabtrag verschiedener Kunststoffe bestimmt werden. Dabei zeigten sich Unterschiede in den Ablationsraten bis hin zu einem Faktor von 8.

Die Verwendung des ^{13}C -Signals zur Korrektur des unterschiedlichen Materialabtrages bei Ablation von verschiedenen Matrices ist eingeschränkt möglich und führt zu einer Reduzierung der Fraktionierung bei der Empfindlichkeit einiger Additive. Bei größeren Kratertiefen treten allerdings Abweichungen auf.

Bei der Analyse einer Polymermatrix mit starken Schwankungen im Materialabtrag ist die Verwendung des ^{13}C -Signals jedoch eine geeignete Korrekturmöglichkeit um Signalfluktuationen auszugleichen.

In weiteren Experimenten sollten die Ursachen für die Matrixeffekte aufgeklärt werden. Durch die Nutzung eines Impaktorsystems konnten die durch die Laserablation generierten Aerosole größenfraktioniert gesammelt und hinsichtlich ihrer Additivgehalte untersucht werden. Es zeigte sich, dass sich die anorganischen Additive in einer größeren Partikelfraktion als ihre organischen Analoga befinden, was zur Elementfraktionierung durch verschiedene Transport- und Ionisierungseffizienzen führen kann.

Erste Einblicke in die generelle Aerosolzusammensetzung konnten über TEM-Aufnahmen von auf Filtern abgeschiedenen Partikeln erhalten werden. Die Elektronenmikroskopie erlaubte einen Überblick über die bei der Laserablation von Kunststoffen gebildeten Partikel. Neben Nanopartikeln, die sich bei Abscheidung auf Filtern zu netzartigen Strukturen zusammenlagern, zeigten sich auch Partikel mit einer Größe von 0,5 – 0,7 μm in denen Chrom angereichert war.

Eine exaktere Größencharakterisierung der gebildeten Aerosole konnte über die Kopplung der LA mit einem SMPS-CPC sowie OPC erreicht werden. Diese Kopplung erlaubte die Messung der Aerosole in einem Größenbereich von 7 nm – 20 μm ohne die Ablationsbedingungen zu verändern. Bei der Laserablation fielen deutlich unterschiedliche Aerosolverteilungen der insgesamt 21 untersuchten Kunststoffarten auf. Die monomeren Grundeinheiten haben einen erheblichen Einfluss auf die Generierung der Partikel. Die untersuchten Polyolefine zeigen bei der Laserablation eine sehr ähnliche Partikelemission und eine ausgeprägte Emission von Partikeln > 300 nm.

Sind aromatische Systeme in den monomeren Grundeinheiten vorhanden, wird die Partikelbildung in Bereichen > 300 nm stark reduziert bzw. vollständig unterdrückt. Weiterhin zeigten alle untersuchten styrolhaltigen Vertreter einen ähnlichen Materialabtrag, sowie eine annähernd gleiche Partikelemission. Gemeinsamkeiten weisen ebenfalls die untersuchten Polyamide sowie die Polyterephthalate auf. Aus den gemessenen Partikelverteilungen wird ersichtlich, dass es bei einigen Kunststoffen zu einer deutlich stärkeren Partikelbildung während

der Ablation kommt, wohingegen bei anderen Kunststoffen der Transport des Ablationsmaterials eher in der Gasphase bzw. in der Partikelphase < 7 nm stattfindet.

Die Unterschiede in der Partikelbildung finden ihre Ursache zum Teil in verschiedenen Ablationsprodukten, die für eine unterschiedliche Koagulation und Agglomeration der Partikel nach der Lasereinwirkung sorgen. Diese unterschiedlichen Aerosole über der Ablationszone sorgen auch für eine andere Koagulation an Additiven in der Ablationswolke und somit verändert sich letztendlich die Elementfraktionierung bei der Ablation von verschiedenen Kunststoffen. Als Folge wird eine matrixangepasste Kalibrierung nötig.

Es konnte gezeigt werden, dass die Dotierung von Polymeren mit Additiven einen Einfluss auf die Partikelbildung hat. Die Grundform der Partikelgrößenverteilung wird aber von der Matrix bestimmt und nur in geringem Maße von den Additiven beeinflusst. Trotzdem kommt es gerade durch den Einsatz von hochschmelzenden Additiven zur deutlich zur Bildung von größeren Partikeln.

Ursache für die Anreicherung der Verbindungen in den größeren Partikeln ist der höhere Schmelzpunkt. Die Additive kondensieren in einer frühen Phase nach dem Laserpuls, die so gebildeten Partikel liegen in dem Aerosol vor und können als Koagulationskeime dienen.

Weiterhin wurde der Einfluss verschiedener Ablationsgase (Ar, He, N₂, O₂, Luft) untersucht, wobei ein starker Einfluss auf die Aerosolbildung nach Lasereinwirkung festgestellt werden konnte. Eine Angleichung der Partikelgrößenverteilung in den generierten Aerosolen konnte bei Verwendung von Sauerstoff als Ablationsgas erreicht werden, da es bei den meisten Kunststoffen zu einer fast vollständigen Umwandlung in gasförmige Ablationsprodukte führt bzw. zu Partikeln mit einem Durchmesser < 7 nm. Eine ähnliche Partikelgrößenverteilung in den lasergenerierten Aerosolen sollte zu einer Angleichung der Transport- und Ionisierungseigenschaften der Aerosolpartikel und damit zu einer Reduzierung der Elementfraktionierung bei der Laserablation führen.

Im Rahmen der Arbeit wurde erstmals die Partikelgrößenverteilung von Aerosolen bei der Laserablation von unterschiedlichen Kunststoffarten und Additivzusätzen in Abhängigkeit von den Ablationsbedingungen in solch großem Umfang untersucht. Die durchgeführten Untersuchungen geben damit einen tiefen Einblick in die Prozesse bei der Laserablation von Kunststoffen und zeigen auf, dass auch in Zukunft matrixangepasste Kalibriermaterialien für präzise Bestimmungen der Additivgehalte in Kunststoffmaterialien unerlässlich sind.

Für einige Kunststoffe zeigen sich auch deutliche Gemeinsamkeiten in der Aerosolgenerierung durch Laserablation. Die Additive in diesen Kunststoffen sollten über einen gemeinsamen Kunststoffkalibriersatz präzise quantifizierbar sein. Durch die Verwendung von Sauerstoff als Ablationsgas konnte für fast alle untersuchten Matrices eine Angleichung der Ae-

rosolbildung erreicht werden. Ob auf diese Weise eine Quantifizierung der Additive in verschiedenen Kunststoffen mit nur einem Kalibrierstandardsatz erreicht werden kann, muss in weiterführenden Arbeiten geklärt werden.

Alternativ ist die Nutzung von eingetrockneten Multielementstandardlösungen zur Quantifizierung der Bulkzusammensetzung von Kunststoffmaterialien erstmalig untersucht worden und kann hier für eine schnelle und preiswerte semiquantitative Analytik eingesetzt werden. Die Wiederfindungen sind jedoch aufgrund der verschiedenen chemischen Spezies, sowie der unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Analyte im Kunststoff und im eingetrockneten Tropfen, schlechter als bei einer matrixangepassten Kalibration. Für eine schnelle Übersichtsanalyse wäre diese Methode aber durchaus praktikabel.

Insgesamt konnte im Rahmen der Arbeit ein Verfahren zur Kunststoffanalyse mittels LA-ICP-MS etabliert werden. Die weiteren entwickelten Verfahren zur Spurenanalyse in Kunststoffen können in Zukunft für die Charakterisierung von weiteren Kunststoff-RM verwendet werden, wie z. B. im Rahmen der Zertifizierung. Die durchgeführten Analysen geben wichtige Hinweise zur Verbesserung der Produktion (z. B. Suche von Kontaminationsquellen) und Homogenität von zukünftigen Kunststoffreferenzmaterialien. Die Aerosolstudien zur Partikelbildung nach Laserablation von Kunststoffen wurden ebenfalls erstmals in diesem Umfang betrieben und geben tiefere Einblicke in die Ursache der Elementfraktionierung bei der Analyse von Kunststoffmaterialien.

In weiterführenden Arbeiten könnte noch geklärt werden, inwieweit Änderungen der funktionellen Gruppen der Kunststoffe die Ablation beeinflusst. Eine Analyse der sich in der Ablationswolke bildenden Verbindungen mittels Massenspektrometrie würde tiefere Einblicke in die Abbaumechanismen der Polymere durch Laserablation und die anschließende Partikelbildung ermöglichen. Auch eine zeitlich höher aufgelöste Messung der Partikelbildung im kleineren Bereich mittels FMPS-Systemen (Fast Mobility Particle Sizer) wäre von wissenschaftlichem Interesse. Diese Systeme arbeiten mit einer zeitlichen Auflösung von 1 s und erlauben besonders Änderungen der Aerosolzusammensetzung im Einzelpunktmodus aufzulösen. Die Ausweitung der direkten Feststoffanalysemethode der ETV-ICP-OES auf weitere Kunststoffmatrices wäre ebenfalls ein sehr ergiebiges Forschungsfeld.

V Anhang

Tabellen und Grafiken

Tabelle 45 Chemikalienliste

XANES					
Substanz	Qualität		Hersteller		
FeSO ₄ * 7 H ₂ O	p.a.		E. Merck	Darmstadt, Deutschland	
FeCl ₃ * 6 H ₂ O	rein, pure		E. Merck	Darmstadt, Deutschland	
Fe ₂ O ₃	p.a.		RIEDEL-DE HAEN Ag	Selze-Hannover, Deutschland	
Cellulose Pulver 20 µm	p.a.		Aldrich Chemistry	St. Louis, USA	
DC-arc-OES					
Element	mg L ⁻¹	Herstellung		Hersteller	
Hg-Standard	10000			Alfa Aeser	Karlsruhe, Deutschland
Sb-Metallpulver	10200	1,0194 g in 100 mL 5 M HCl s.b.		Alfa Aeser	Karlsruhe, Deutschland
Sn-Metallpulver	8200	2,0488 g in 250 mL 1 M HCl s.b.		Alfa Aeser	Karlsruhe, Deutschland
ICP-IV-Standard	1000				
Graphitpulver		EKP-S		VEB Elektrokohle Lichtenberg	Berlin, DDR
Multielementstandard für ICP-MS-Messungen					
Element	mg L ⁻¹	Säurekonzentration	LOT-Nr.		Hersteller
Cd	998	2-3 % HNO ₃	HC069088	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Cr	998	2-3 % HNO ₃	HC075395	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Fe	1001	2-3 % HNO ₃	HC809410	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Sb	1000	5 % HNO ₃ / 0,1 % HF	604703	High-Purity Standards	Charleston, USA
Cu	998	2-3 % HNO ₃	HC693791	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Zn	998	2-3 % HNO ₃	HC766911	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Pb	999	2-3 % HNO ₃	HC077864	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Sc	1002	5 % HNO ₃	HC940440	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Y	1000	2-3 % HNO ₃	HC754928	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
ETV-ICP-OES					
Element	mg L ⁻¹	Säurekonzentration	LOT-Nr.		Hersteller
Cd	998	2-3 % HNO ₃	HC069088	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Cu	998	2-3 % HNO ₃	HC693791	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Fe	1001	2-3 % HNO ₃	HC809410	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Cr	998	2-3 % HNO ₃	HC075395	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Sb	1000	5 % HNO ₃ / 0,1 % HF	604703	High-Purity Standards	Charleston, USA
Standardlösung für die messtägliche Überprüfung des ICP-Quadrupolmassenspektrometers					
Element	mg L ⁻¹	Säurekonzentration	LOT-Nr.		Hersteller
Ba	1006	2-3 % HNO ₃	HC42230504	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Be	1003	2-3 % HNO ₃	HC886928	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Bi	999	2-3 % HNO ₃	HC764424	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Ce	1000	2-3 % HNO ₃	HC380493	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Co	1003	2-3 % HNO ₃	HC242065	E. Merck	Darmstadt, Deutschland

V Anhang

Tabellen und Grafiken

Element	mg L ⁻¹	Säurekonzentration	LOT-Nr.	Hersteller	
In	1003	2-3 % HNO ₃	HC382284	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Li	1000	2-3 % HNO ₃	HC760005	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Ni	1003	2-3 % HNO ₃	HC258004	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Pb	999	2-3 % HNO ₃	HC077864	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
U	10,01	2-3 % HNO ₃	HC077151	E. Merck	Darmstadt, Deutschland

CCT-Kalibrierstandard

Element	mg L ⁻¹	Säurekonzentration	LOT-Nr.	Hersteller	
Co	1003	2-3 % HNO ₃	HC242065	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
In	1003	2-3 % HNO ₃	HC382284	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Ce	1000	2-3 % HNO ₃	HC380493	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
U	10,01	2-3 % HNO ₃	HC077151	E. Merck	Darmstadt, Deutschland

Kalibrierung der LA-ICP-MS mit aufgetropften Standards

Element	mg L ⁻¹	Säurekonzentration	LOT-Nr.	Hersteller	
Sb	1000	5 % HNO ₃ / 0,1 % HF	604703	High-Purity Standards	Charleston, USA
Cr	998	2-3 % HNO ₃	HC075395	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Cd	998	2-3 % HNO ₃	HC069088	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Fe	1001	2-3 % HNO ₃	HC809410	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Cu	998	2-3 % HNO ₃	HC693791	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Pr	1001	2-3 % HNO ₃	HC263131	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Pb	999	2-3 % HNO ₃	HC077864	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Sc	1002	2-3 % HNO ₃	HC940440	E. Merck	Darmstadt, Deutschland

namix-Standard

Element	mg L ⁻¹	LOT-Nr.	Hersteller		
Li	1000	HC760005	E. Merck	Darmstadt, Deutschland	
Lu	998	HC763903	E. Merck	Darmstadt, Deutschland	
Mg	998	HC734045	E. Merck	Darmstadt, Deutschland	
Mn	1001	HC693488	E. Merck	Darmstadt, Deutschland	
Na	1001	HC765828	E. Merck	Darmstadt, Deutschland	
Nd	999	OC474119	E. Merck	Darmstadt, Deutschland	
Ni	1003	HC735345	E. Merck	Darmstadt, Deutschland	
Pb	999	HC077864	E. Merck	Darmstadt, Deutschland	
Pd	994	OC325691	E. Merck	Darmstadt, Deutschland	
Pr	1002	HC885936	E. Merck	Darmstadt, Deutschland	
Rb	1001	OC481205	E. Merck	Darmstadt, Deutschland	
Re	1000	013186N	Alfa Aeser	Karlsruhe, Deutschland	
Sc	1002	HC940440	E. Merck	Darmstadt, Deutschland	
Se	1002	HC745346	E. Merck	Darmstadt, Deutschland	
Sm	1001	HC772580	E. Merck	Darmstadt, Deutschland	
Sr	1002	HC895436	E. Merck	Darmstadt, Deutschland	
Tb	1002	HC763950	E. Merck	Darmstadt, Deutschland	
Te	1003	OC541817	E. Merck	Darmstadt, Deutschland	
Th	1001,1	1822410.5	Alfa Aeser	Karlsruhe, Deutschland	
Tl	998	HC771054	E. Merck	Darmstadt, Deutschland	

V Anhang

Tabellen und Grafiken

Element	mg L ⁻¹	LOT-Nr.	Hersteller	
Tm	1000	OC196937	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
U	998,2	1104704075	Alfa Aeser	Karlsruhe, Deutschland
V	1000	HC814650	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Y	1000	HC754928	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Yb	1001	OC314458	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Zn	998	HC766911	E. Merck	Darmstadt, Deutschland

hamix-Standard

Element	mg L ⁻¹	LOT-Nr.	Hersteller	
Au	1001	OC 319768	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Hf	1001	OC 325699	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Ir	1003	OC 337551	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Os	1000	OC 467025	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Pt	1001	OC 302472	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Rh	998,5	143131210	Alfa Aeser	Karlsruhe, Deutschland
Ru	999	OC 337548	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Sb	1001	OC 337739	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Sn	1000	OC 546986	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
Zr	1001	OC 338908	E. Merck	Darmstadt, Deutschland

B,P,S-Standard

Element	mg L ⁻¹	LOT-Nr.	Hersteller	
B	1001	OC 325662	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
P	1001	OC 321303	E. Merck	Darmstadt, Deutschland
S	1001	OC 330280	E. Merck	Darmstadt, Deutschland

ICP - IV – Multielementstandard in 2% HNO₃ (E. Merck Darmstadt, Deutschland)

Element	mg L ⁻¹	Element	mg L ⁻¹
Ag	996	In	1008
Al	1005	K	998
B	995	Li	1001
Ba	1004	Mg	1004
Bi	1004	Mn	1012
Ca	1001	Na	1002
Cd	995	Ni	1006
Co	1005	Pb	1003
Cr	1006	Sr	1004
Cu	1002	Tl	1000
Fe	1005	Zn	999
Ga	1000		

V Anhang

Tabellen und Grafiken

Tabelle 46 nach Richtlinie 2009/48/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2009 über die Sicherheit von Spielzeug geregelte Elementgehalte; **grau** - in der Arbeit betrachtete Additive

Element	mg kg ⁻¹		
	in trockenen, brüchigen, staubförmigen oder geschmeidigen Spielzeugmaterialien	in flüssigen oder haftenden Spielzeugmaterialien	in abgeschabten Spielzeugmaterialien
Aluminium	5625	1406	70000
Antimon	45	11,3	560
Arsen	3,8	0,9	47
Barium	4500	1125	56000
Bor	1200	300	15000
Cadmium	1,9	0,5	23
Chrom (III)	37,5	9,4	460
Chrom (VI)	0,02	0,005	0,2
Cobalt	10,5	2,6	130
Kupfer	622,5	156	7700
Blei	13,5	3,4	160
Mangan	1200	300	15000
Quecksilber	7,5	1,9	94
Nickel	75	18,8	930
Selen	37,5	9,4	460
Strontium	4500	1125	56000
Zinn	15000	3750	180000
Organozinnverbindungen	0,9	0,2	12
Zink	3750	938	46000

Tabelle 47 nach Richtlinie 2011/65/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten geregelte Elementgehalte; **grau** - in der Arbeit betrachtete Additive

Element	mg kg ⁻¹
Blei	1000
Quecksilber	1000
Cadmium	100
Sechswertiges Chrom	1000
Polybromierte Biphenyle (PBB)	1000
Polybromierte Diphenylether (PBDE)	1000

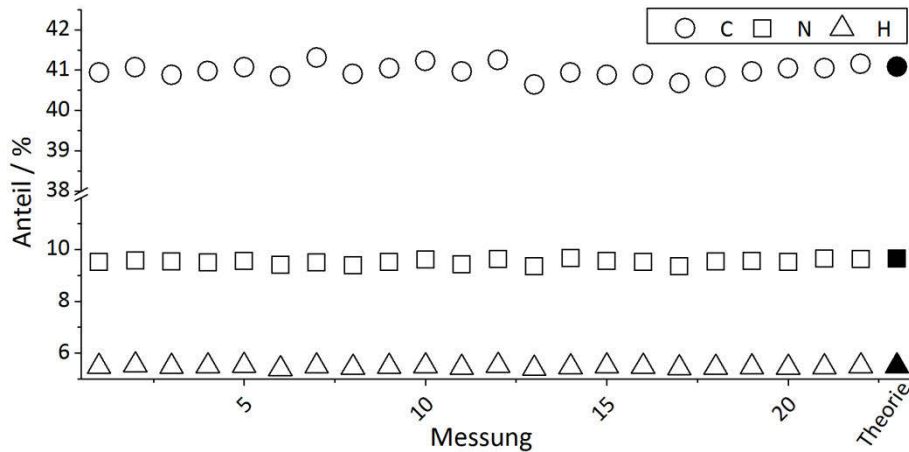


Abbildung 85 Mittels Elementanalyse ermittelte C, H, N-Anteile der Kontrollprobe EDTA

Tabelle 48 Übersichtsanalyse der Kunststoffkalibriermaterialien

Mit ICP-MS nach Mikrowellenaufschluss und Quantifizierung über namix-, BSP- und hamix-Standard ermittelte Analytgehalte in $mg\ kg^{-1}$ für Au, Be, Bi, Ce, Co, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Ho, Ir, In, La, Lu, Nd, Os, Pr, Pt, Re, Rb, Sm, Sr, Tb, Te, Th, Tl, Tm, U, V, Yb, Zr wurden keine Gehalte über $0,05\ mg\ kg^{-1}$ gefunden

- Analytgehalte höher als $0,5\ mg\ kg^{-1}$
- Analytgehalte ermittelt über Quantifizierung gegen den namix-Standard
- Analytgehalte ermittelt über Quantifizierung gegen den BSP-Standard
- Analytgehalte ermittelt über Quantifizierung gegen den hamix-Standard

	Messungen in niedriger Auflösung (R = 300)							
	LDPE*	ABS*	LDPE-0	ABS0	ABS-AS5	ABS-OS5	LDPE-AS5	LDPE-OS5
Li7	0,0	6,0	0,0	6,0	4,9	5,0	0,0	0,0
B11	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,4	0,5	0,4
Na23	0,1	0,5	1,0	0,7	2,1	2,8	0,9	2,2
Mg24	0,1	0,2	0,7	0,2	36,8	20,7	0,7	0,7
Mg25	0,1	0,2	0,7	0,2	34,6	19,3	0,7	0,7
Al27	0,2	0,3	1,8	0,3	0,7	0,6	1,4	1,1
Cr52	0,6	1,2	1,6	1,2	1,8	12,3	2,3	10,0
Cr53	0,1	0,3	1,5	0,3	1,8	20,8	2,9	17,4
Mn55	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,3
Ni58	0,6	0,7	1,2	0,6	0,7	1,1	1,3	1,0
Ni60	0,2	0,2	0,8	0,2	0,2	0,3	0,8	0,6
Ni61	5,0	6,9	8,6	5,2	5,6	7,9	10,9	8,0
Ni62	0,2	0,3	0,9	0,2	0,3	0,4	0,9	0,7
Cu63	0,1	0,5	15,5	7,3	49,2	47,0	58,6	50,0
Ni64	0,0	0,4	4,0	0,3	1,0	0,8	8,4	5,9
Cu65	0,1	0,5	14,0	6,7	47,8	45,3	56,4	46,7
Zn66	0,0	0,3	3,6	0,3	0,9	0,7	8,1	5,9
Zn67	0,0	0,3	3,2	0,2	0,8	0,6	7,3	5,2
Zn68	0,1	0,4	3,7	0,4	1,0	0,8	7,6	5,4
Zn70	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,5	0,3
As75	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
Se77	0,6	0,8	1,0	0,6	0,7	1,0	0,9	0,7
Se78	0,7	0,9	1,2	0,7	0,9	1,3	1,1	0,8
Pd105	2,3	3,0	3,6	2,4	2,8	3,4	5,3	3,8
Cd106	0,0	0,0	0,1	0,0	1,1	1,0	0,9	1,0
Ag107	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1

V Anhang

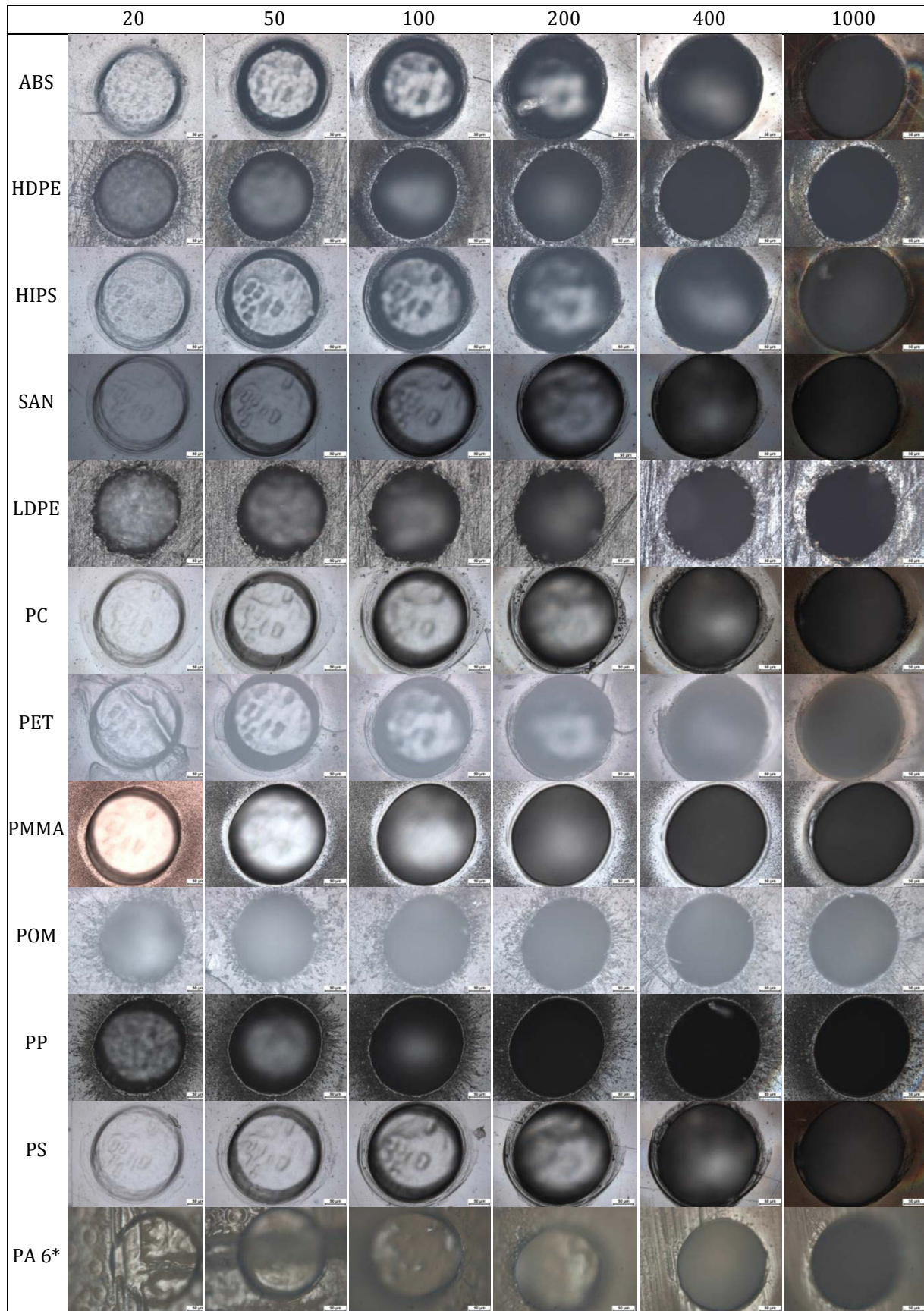
Tabellen und Grafiken

	LDPE*	ABS*	LDPE-0	ABS0	ABS-AS5	ABS-OS5	LDPE-AS5	LDPE-OS5
Cd108	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,7	0,7	0,7
Ag109	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Cd110	0,0	0,0	0,2	0,0	13,1	11,7	11,1	11,5
Cd111	0,0	0,0	0,4	0,0	26,1	23,4	22,2	23,9
Cd112	0,0	0,0	0,4	0,1	26,0	23,3	22,3	22,8
Cd113	0,0	0,0	0,3	0,0	17,1	15,3	14,3	15,2
Cd114	0,0	0,0	0,4	0,0	26,9	23,7	22,7	23,6
Cd116	0,1	0,0	1,0	2,0	21,5	20,8	18,6	19,0
Sn117	0,0	0,0	0,3	1,0	0,4	0,9	0,6	0,2
Sn118	0,0	0,0	0,3	1,0	0,4	0,9	0,6	0,2
Sn119	0,0	0,0	0,3	1,0	0,4	0,9	0,6	0,2
Sn120	0,0	0,0	0,3	1,0	0,4	1,0	0,6	0,2
Sb121	0,3	0,0	1,9	0,1	83,3	62,3	14,4	18,7
Sb123	0,3	0,0	1,8	0,1	85,3	61,8	14,6	19,1
Ba135	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,1
Ba136	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1
Ba137	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,1
Ba138	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,1
Pb206	0,0	0,0	0,1	0,0	0,5	5,4	0,6	1,1
Pb207	0,0	0,0	0,1	0,0	0,5	5,3	0,5	1,1
Pb208	0,0	0,0	0,1	0,0	0,5	5,3	0,5	1,1

Messungen in mittlerer Auflösung (R = 4000)

Li7	0,0	4,6	0,0	4,3				
B10	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,5	
B11	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,4	0,5	
Na23	0,1	1,8	0,9	0,6	2,0	2,9	0,9	
Al27	0,2	0,3	1,8	0,4	0,7	0,6	1,4	
P31	0,3	0,5	0,5	0,1	0,4	0,4	1,6	
S32	4,0	60,7	6,6	61,5	75,5	63,4	6,4	
S34	4,1	61,1	6,5	62,7	77,4	62,8	6,2	
Ca44	0,5	3,1	2,7	0,8	1,3	1,1	3,8	
V51	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Cr52	0,0	0,0	1,4	0,1	1,9	21,4	2,8	
Mn55	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	
Fe56	0,4	0,2	5,6	0,9	20,5	49,2	58,6	
Co59	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Ni61	0,1	0,2	0,6	0,2	0,2	0,2	0,7	
Cu63	0,1	0,5	14,4	7,3	45,2	46,2	56,3	
As75	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	

Abbildung 86 Mikroskopische Aufnahmen der Ablationszonen bei der Ablation mit verschiedenen Laserpulsanzahlen im Einzelpunktmodus unter Standardbedingungen



V Anhang

Tabellen und Grafiken

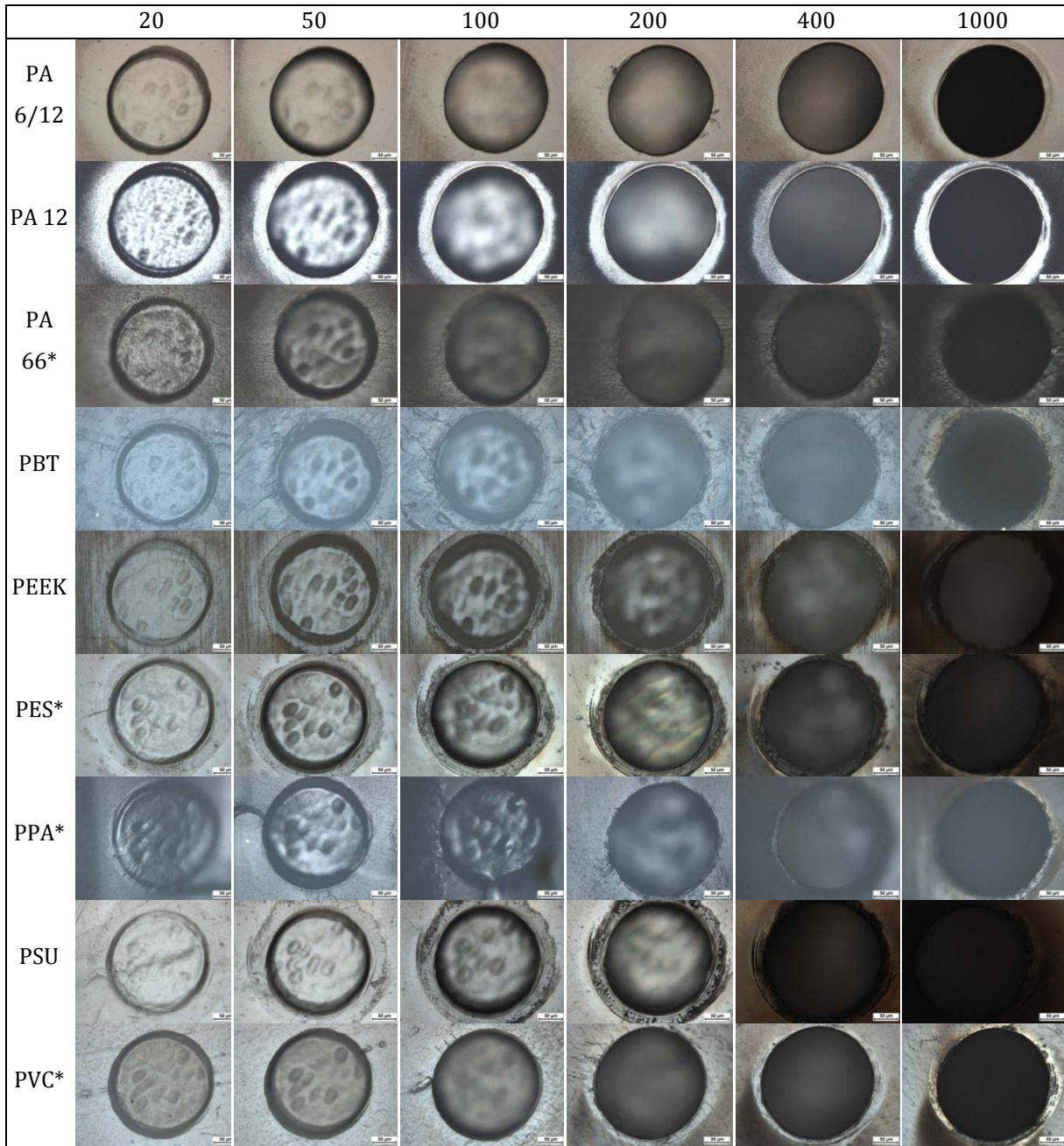
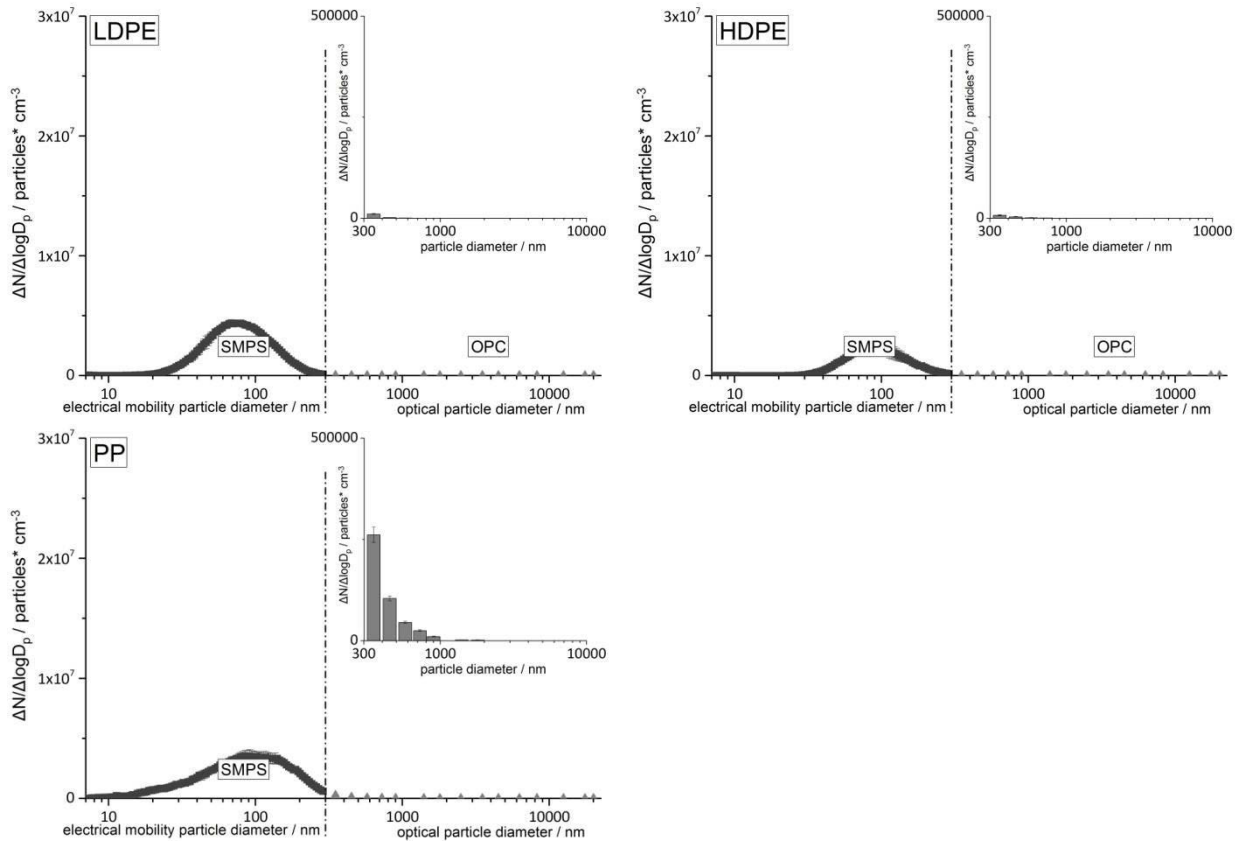
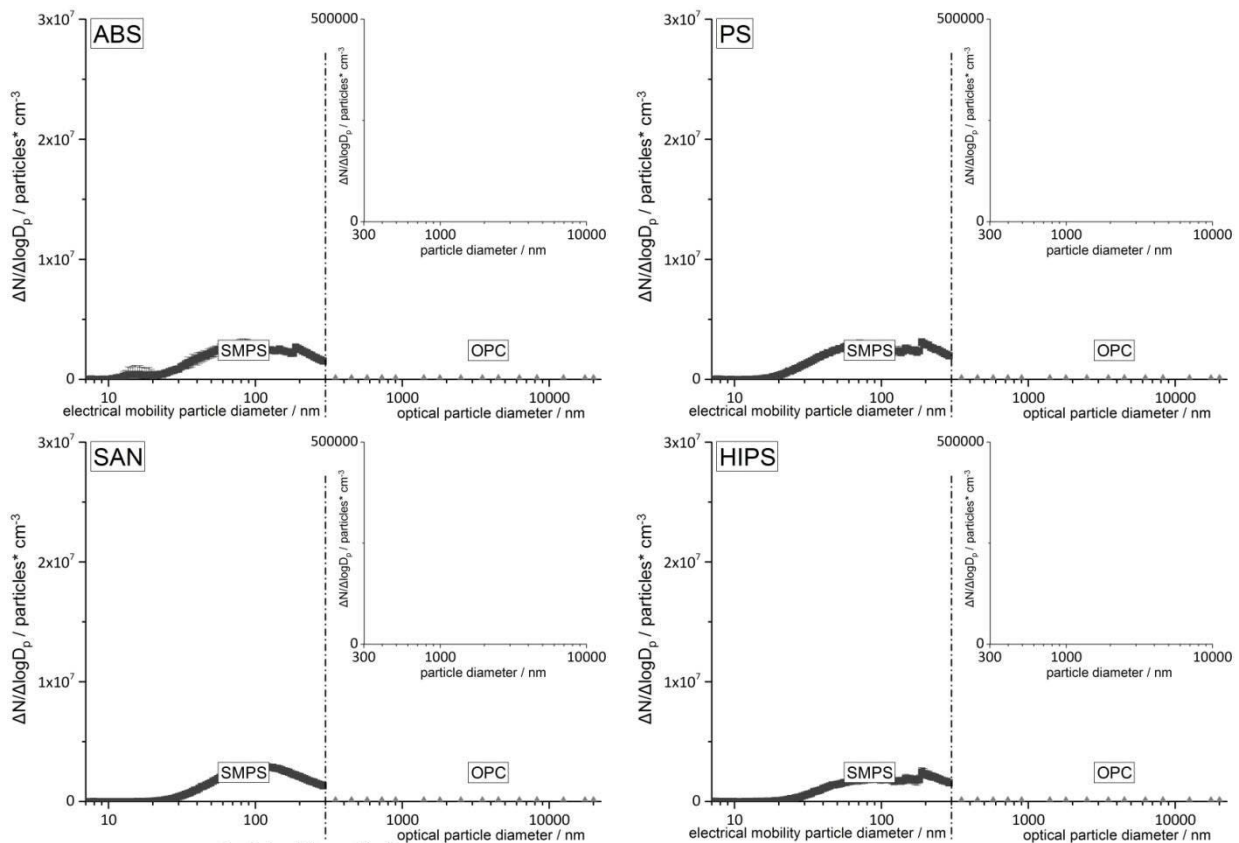


Tabelle 49 Partikelemission von verschiedenen Kunststoffen nach Laserablation unter Standardbedingungen im Linienscanmodus ermittelt mittels SMPS-CPC und OPC

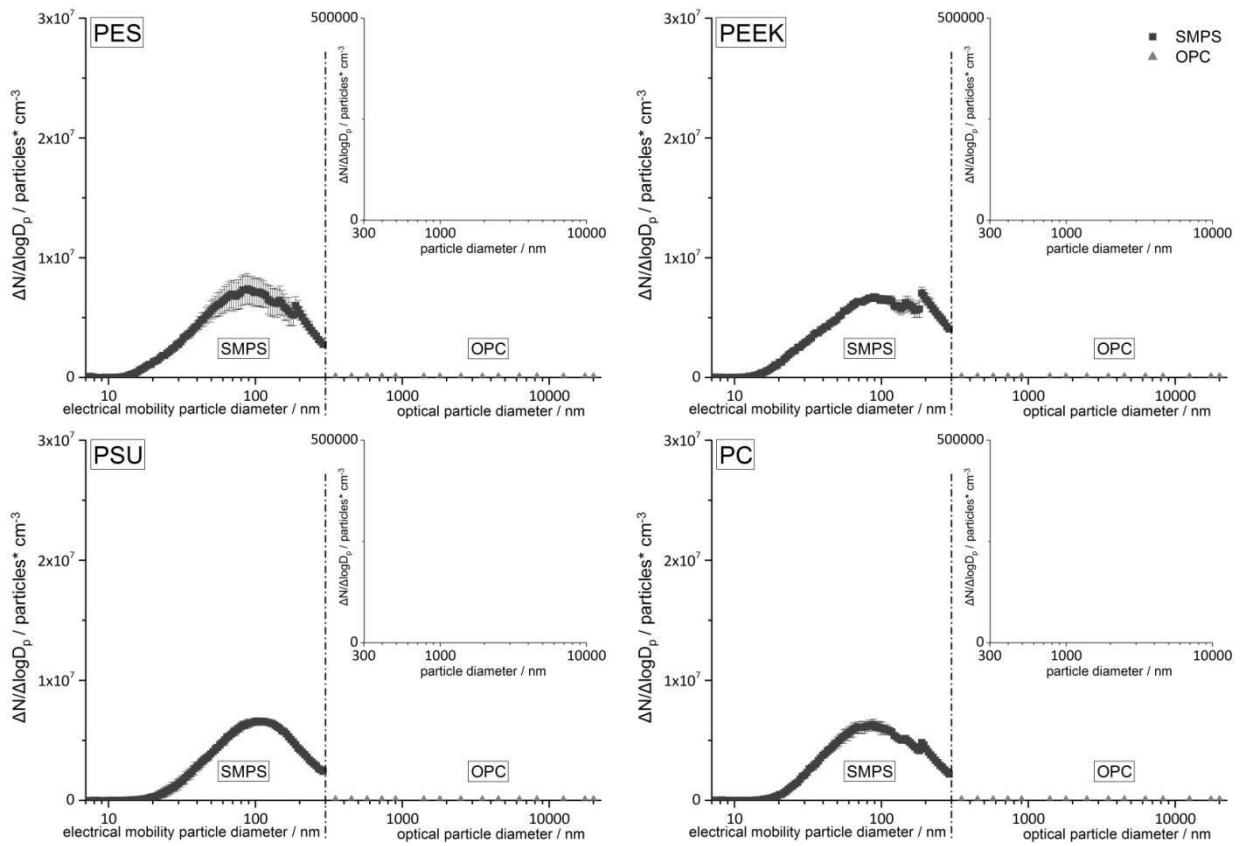
Polyolefine



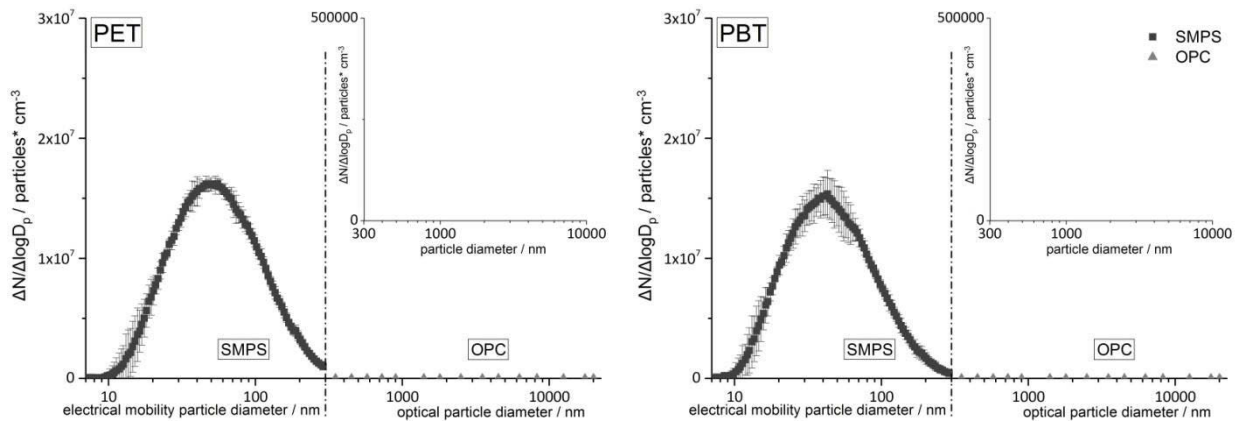
Polystyrole



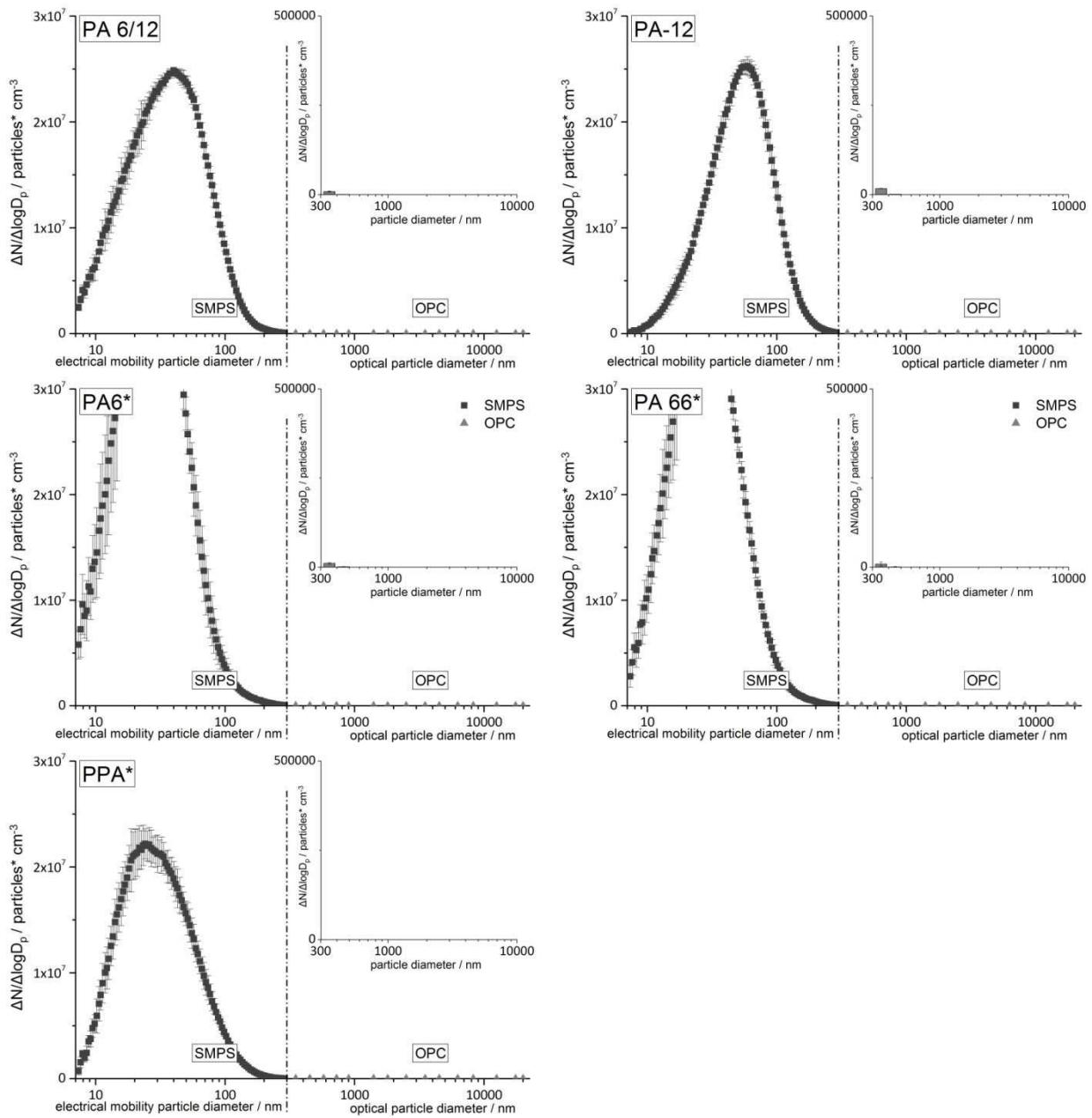
Polyether



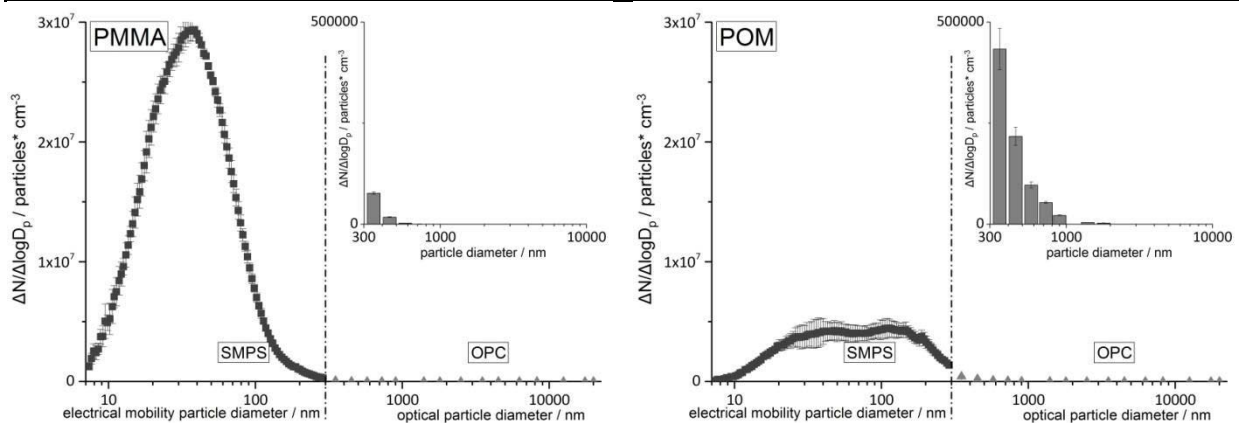
Polyterephthalate



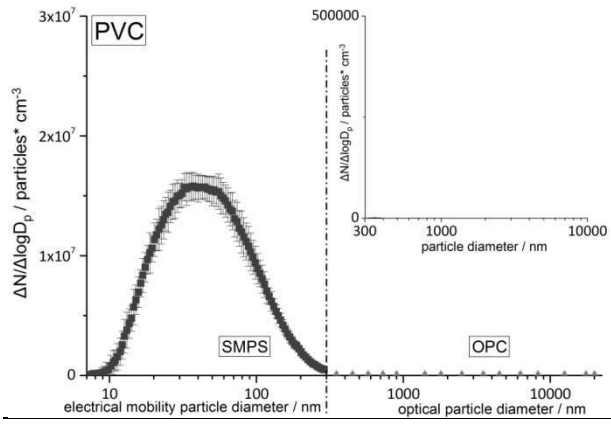
Polyamide



weitere Kunststoffe



Tabellen und Grafiken



Publikationsliste

Veröffentlichungen

F. Börno, S. Richter, D. Deiting, N. Jakubowski, U. Panne

„Direct multi-element analysis of plastic materials via solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectroscopy“

JAAS, 2015, 30, 1064-1071

D. Deiting, F. Börno, S. Hanning, T. Seidl, M. Kreyenschmidt, M. Otto

“Fundamental Studies Regarding the Suitability of Ablated Carbon as Internal Standard in Laser Ablation ICP-MS of Polymers”

JAAS, 2016, 31, 1605-1611

F. Börno, S. Seeger, D. Deiting, M. Kreyenschmidt, N. Jakubowski

„Online Particle Size Determination of Laser generated Aerosols during Laser Ablation of Polymer Materials“

in progress

D. Deiting, F. Börno, C. Simons, T. Kosinski, S. Hanning, T. Seidl, M. Kreyenschmidt, M. Otto

“Influence of Different Ablation Gases on the Ablation Craters and Signal Intensities in Laser Ablation ICP-MS of Polymers”

in progress

F. Börno, S. Seeger, D. Deiting, M. Kreyenschmidt, N. Jakubowski

„Influences of carrier gases and ablation parameters on the aerosol distribution after laser ablation of polymer materials“

in progress

D. Deiting, F. Börno, S. Hanning, M. Kreyenschmidt

“Calibration of LA-ICP-MS and RFA by in-house polymer standard materials”

in progress

D. Deiting, G. Wacker, F. Börno, S. Hanning, M. Kreyenschmidt, M. Otto

“Characterization of the homogeneity of in-house polymer standards produced by a novel preparation method applying LA-ICP-MS and μ -XRF”

in progress

Tagungsbeiträge

Vorträge

Deiting, Daniel; Börno, Fabian; Hanning, Stephanie; Kreyenschmidt, Martin “Abhängigkeit des Kohlenstoffsignals vom Kohlenstoffanteil in Polymeren und dessen Nutzung bei der Elementquantifizierung mittels LA-ICP-MS“, 24. ICP-MS Anwendertreffen 2014, Geesthacht, Deutschland, 15-18.09.2014

Börno, Fabian; Jakubowski, Norbert; Panne, Ulrich; Deiting, Daniel; Kreyenschmidt, Martin „Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Analysis of Plastic Materials“, 12th European Workshop on Laser Ablation, London, England, 08-11.07.2014

Börno, Fabian; Jakubowski, Norbert; Panne, Ulrich; Deiting, Daniel; „Trace analysis of plastic additives with ICP-MS/OES“, wannseeFORUM, Berlin, Deutschland, 28-30.09.2013

Börno, Fabian; Jakubowski, Norbert; Panne, Ulrich; Deiting, Daniel „Laserablation induktiv gekoppeltes Plasma Massenspektrometrie zur Analyse von Kunststoffen“, CANAS 2013 - Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Freiberg, Deutschland, 17-19.03.2013

Poster

Börno, Fabian; Jakubowski, Norbert; Panne, Ulrich; Deiting, Daniel „Laserablation induktiv gekoppeltes Plasma Massenspektrometrie zur Analyse von Kunststoffadditiven“, 24. ICP-MS Anwendertreffen 2014; Geesthacht, Deutschland, 15-18.09.2014

Börno, Fabian; Jakubowski, Norbert; Panne, Ulrich; Deiting, Daniel „Analyse von Kunststoffadditiven“ Adlershofer Forschungsforum, Berlin, Deutschland, 11.12.2013

Börno, Fabian; Jakubowski, Norbert; Panne, Ulrich; Deiting, Daniel; Kreyenschmidt, Martin „Laser Ablation induktiv gekoppeltes Plasma Massenspektrometrie von Plastikmaterialien“ 46. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie, Berlin, Deutschland, 10-13.03.2013

Börno, Fabian; Jakubowski, Norbert; Panne, Ulrich; Deiting, Daniel; Kreyenschmidt, Martin „Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry of Plastic Materials“, 11th European Workshop on Laser Ablation; Gijon, Spanien, 18-22.06.2012

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 <i>Einflussparameter auf die durch Laserablation gebildeten Partikel</i>	45
Tabelle 2 <i>Übersicht der verfügbaren Kunststoffreferenzmaterialien</i>	49
Tabelle 3 <i>Übersicht der produzierten Eielementmasterbatche, Hersteller der zugesetzten Additive</i> :	68
Tabelle 4 <i>Übersicht der in die Kunststoffe eingearbeiteten Additive</i>	70
Tabelle 5 <i>Übersicht der Additivgehalte der Kalibrierstandardmaterialien für die LA-ICP-MS berechnet aus der Einwaage der Masterbatche und Verdünnung mit Rohpolymergranulat</i>	70
Tabelle 6 <i>Akronyme, Strukturformeln und Produzenten des Rohgranulates für die Produktion der Kunststoffproben; *Polymere nur als Granulat verfügbar</i>	71
Tabelle 7 <i>Aufschlussmethoden für Kunststoffe und Messparameter für die quantitative Bestimmung der Additivgehalte in Kunststoffproben</i>	75
Tabelle 8 <i>Pulverpresslinge als Vergleichsproben für XANES-Messungen</i>	80
Tabelle 9 <i>Stromstärkenprogramm sowie betrachtete Emissionslinien für Messungen von veraschten Kunststoffen mittels DC-arc-OES</i>	81
Tabelle 10 <i>Reinigungsprogramm, Messprogramm und -parameter für die quantitative Analyse von Additiven in Kunststoffproben mittels ETV-ICP-OES</i>	83
Tabelle 11 <i>Laserparameter für die Charakterisierung der Laserablationszelle „ETH-Zelle“</i>	87
Tabelle 12 <i>Untersuchte Parameter bei der Optimierung der LA-ICP-MS von Kunststoffen</i>	88
Tabelle 13 <i>Parameter für die Kalibrierung der LA-ICP-MS mittels Kunststoffstandardmaterialien</i>	88
Tabelle 14 <i>Einstellungen des ICP-Quadrupolmassenspektrometers X-Series II für den Betrieb im Normalmodus und im CCT-Modus für die Analyse von Lösungen und Aerosolen von der Laserablation</i>	89
Tabelle 15 <i>Parametereinstellungen des ICP-Sektorfeldmassenspektrometers Element XR für die Analyse von Additiven in Kunststoffen mittels LA-ICP-MS</i>	90
Tabelle 16 <i>Parametereinstellungen des SMPS-Systems für die Messung lasergenerierter Aerosole</i>	93
Tabelle 17 <i>Ablationsparameter für die Charakterisierung lasergenerierter Aerosole</i>	94
Tabelle 18 <i>Elementzusammensetzung der untersuchten Rohpolymere ermittelt über Elementanalyse mit zweifacher Standardabweichung der Bestimmungen</i>	101
Tabelle 19 <i>Analytgehalte des LDPE-Kalibriermaterials ermittelt durch Lösungsanalytik mittels ICP-MS nach Mikrowellenhochdruckaufschluss, semiquantitative Übersichtsanalyse; grau - als Additiv zugesetzte Elemente</i>	103
Tabelle 20 <i>Analytgehalte des ABS-Kalibriermaterials ermittelt durch Lösungsanalytik mittels ICP-MS nach Mikrowellenhochdruckaufschluss, semiquantitative Übersichtsanalyse; grau- als Additiv zugesetzte Elemente</i>	105
Tabelle 21 <i>Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der ICP-MS von Lösungen ermittelt aus den Standardabweichungen der Messungen des Blindwertes ABS-0 nach DIN 32645 Leerwertmethode</i>	107
Tabelle 22 <i>relative Standardabweichung der Analysegehalte der Messungen von je 3 Aufschlüssen je einer Probe (Standard 5) der 6 Standardsätze</i>	108
Tabelle 23 <i>Quantitative Analyseergebnisse der Bestimmung der Additivgehalte der Kunststoffkalibrierstandards LDPE-AS mittels DC-arc-OES; Unsicherheit aus Standardabweichung der 3-fach Bestimmung</i>	109
Tabelle 24 <i>Nachweisgrenzen in absoluten Mengen Analyt für die Spurenelementbestimmung mittels ETV-ICP-OES sowie Bestimmungsgrenzen für eine Probeneinwaage von 5 mg; Kalibrierung über getrocknete Standardlösungen; grau - die für die Quantifizierung der Kunststoffmaterialien genutzten Linien</i>	111
Tabelle 25 <i>Analyse der Kandidatenreferenzmaterialien BAM-H005, -H008, -H009 und dem zertifizierten Material BAM-H010 (alle ABS); Unsicherheit aus 2-facher Standardabweichung der 5-fach Bestimmung</i>	114
Tabelle 26 <i>Quantitative Analyseergebnisse der Bestimmung der Kunststoffkalibrierstandards mit hohen und niedrigen Gehalten ermittelt durch Analyse mittels ETV-ICP-OES; Unsicherheit aus 2-facher Standardabweichung der 5-fach Bestimmung</i>	115
Tabelle 27 <i>Abhängigkeit der Unsicherheit von der Messzeit; ermittelte Unsicherheit bei der 6-fachen Gehaltsbestimmung von BAM-H010 mittels RFA</i>	116
Tabelle 28 <i>Analytisierte Probenvolumen mittels Mikrostrahltechniken</i>	122
Tabelle 29 <i>Relative Standardabweichung der Analytsignale einer Ablation im Linienscanmodus zur Beurteilung der Homogenität der Kunststoffkalibriermaterialien</i>	123
Tabelle 30 <i>ermittelte Standardabweichungen bei der Analyse von Kunststoffproben mittels μ-SYRFA</i> ... 128	

V Anhang

Tabellenverzeichnis

Tabelle 31 Zusammenfassung der Vor- und Nachteile der in der Arbeit verwendeten Analysemethoden zur Quantifizierung von Additiven in Kunststoffmatrices (nicht aufgeführt ICP-OES nach Schmelzaufschluss für die Bestimmung der Cr ₂ O ₃ -Gehalte).....	134
Tabelle 32 Empfindlichkeitsveränderung der LA-ICP-MS Analyse von ZRM BAM-H010 bei Frequenzänderung der Ablation.....	141
Tabelle 33 Optimierte Parameter für die Aufnahme der Kalibrierung der LA-ICP-MS mittels Kunststoffstandardmaterialien	142
Tabelle 34 Erhaltene Intensitäten bei der Messung einer 5 % HCl-Blindwertlösung und einer 10 µg kg ⁻¹ As, Co, Se Standardlösung mittels Quadrupol-ICP-MS im CCT-Modus.....	143
Tabelle 35 Signal-Rauschverhältnis (Ablation von ABS-OS-50 zu ABS-0) bei der Nutzung der CCT-Zelle, ohne Nutzung der Zelle und bei Verwendung eines ICP-SFMS ElementXR in mittlerer Auflösung bei der Laserablation von ABS-Kunststoffen	143
Tabelle 36 Korrelationskoeffizienten der Kalibriergeraden, bei der Kalibrierung der LA-ICP-MS mittels Kunststoffstandardmaterialien (Standardkalibriersätze: ABS-OS; ABS-AS; LDPE-OS; LDPE-AS) aufgenommen mittels LSX-213 – X-Series II Kopplung:.....	145
Tabelle 37 Korrelationskoeffizienten der Kalibriergeraden, bei der Kalibrierung der LA-ICP-MS mittels Kunststoffstandardmaterialien (Standardkalibriersatz: LDPE-AS) aufgenommen mittels LSX-213 – ElementXR-Kopplung:	146
Tabelle 38 Ermittelte Nachweisgrenzen der LA-ICP-MS mit verschiedenen Kopplungen bei der Analyse von Kunststoffmaterialien basierend auf der Kalibrierung mit organischen Standards; oben – berechnet aus fünffacher Messung der Blindwertstandards LDPE-0 und ABS-0; unten – berechnet aus fünffacher Messung des Gasblindwertes.....	149
Tabelle 39 Ermittelte Abtragsraten pro Laserpuls von verschiedenen Kunststoffen unter Standardbedingungen; grau – für weitere Untersuchungen genutzter Materialabtrag pro Puls.....	163
Tabelle 40 Übersicht der Impaktorstufen und den Ablagerungen aus der Sammlung von Aerosolen aus der Ablation des ZRM BAM-H010 und den Kunststoffkalibriermaterialien LDPE-AS-83 und LDPE-OS-83 mittels Kaskadenimpaktor.....	171
Tabelle 41 Erwartete Analytimpaktorabscheidemenge bei der Beprobung von LDPE sowie Summe der Gehalte der Aufschlusslösungen bei Aufschluss der Membranen aller Impaktorstufen bei 100 % Transporteffizienz.....	173
Tabelle 42 Modenmaximum der laserinduzierten Partikelemission verschiedener Kunststoffe, Partikeldichte und maximal gemessene Partikelgröße D _{max} ; Unsicherheit aus Standardabweichung der zwei Doppelbestimmungen.....	187
Tabelle 43 Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Ablationsgase.....	188
Tabelle 44 Maxima und Intensität im Maximum der Partikelgrößenverteilungen bei der Laserablation von Kunststoffen in verschiedenen Ablationsgasen (SMPS-CPC Daten).....	190
Tabelle 45 Chemikalienliste.....	207
Tabelle 46 nach Richtlinie 2009/48/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2009 über die Sicherheit von Spielzeug geregelte Elementgehalte; grau - in der Arbeit betrachtete Additive	210
Tabelle 47 nach Richtlinie 2011/65/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten geregelte Elementgehalte; grau - in der Arbeit betrachtete Additive	210
Tabelle 48 Übersichtsanalyse der Kunststoffkalibriermaterialien	211
Tabelle 49 Partikelemission von verschiedenen Kunststoffen nach Laserablation unter Standardbedingungen im Linienscanmodus ermittelt mittels SMPS-CPC und OPC.....	215

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Weltweiter Kunststoffverbrauch nach Arten ^[2]	21
Abbildung 2 Schematische Darstellung des Verlaufs des mittleren Polymerisationsgrades P bei fortschreitendem Reaktionsumsatz U	23
Abbildung 3 Schematische Darstellung der Kunststoffarten.....	24
Abbildung 4 Schematische Darstellung des Extrusionsvorganges mit einem 3-Zonenschneckenextruder frei nach ^[2]	25
Abbildung 5 Schematischer Aufbau eines Quadrupolmassenspektrometers mit eingezeichneter Ionenspur	28
Abbildung 6 Schematische Darstellung der Plasmafackel und der Erzeugung des Plasmas.....	29
Abbildung 7 Schematischer Aufbau eines Sekundärelektronenvervielfachers.....	31
Abbildung 8 Schematische Darstellung eines Echelle-Spektrometers.....	34
Abbildung 9 Schematische Darstellung eines konzentrischen Zerstäubers mit konischer Sprühkammer mit Prallkugel.....	35
Abbildung 10 Schematische Aufbau der ETV als direktes Feststoffsystem.....	37
Abbildung 11 Schematische Darstellung der physikalischen Effekte zur Erzeugung von Laserstrahlung frei nach Eichler ^[97] ; a - Absorption, b - spontane Emission, c - stimulierte Emission	38
Abbildung 12 Schematische Darstellung der Laserablation	40
Abbildung 13 Qualitativer Mechanismus der Laserablation von Polymeren mit Dotierung nach Lippert ^[159]	43
Abbildung 14 Schematischer Aufbau eines optischen Partikelzählers	54
Abbildung 15 Schematischer Aufbau des differentiellen Mobilitätsanalysators	55
Abbildung 16 Schematischer Aufbau eines Kondensationspartikelzählers.....	57
Abbildung 17 Schematischer Aufbau einer DC-arc-Quelle frei nach ^[281]	59
Abbildung 18 Schematische Darstellung einer Elementaranalyse.....	63
Abbildung 19 Schematische Darstellung des Strahlenganges in einem Weißlichtinterferometer	65
Abbildung 20 Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskopes.....	67
Abbildung 21 Schema der Probenpräparation der Kunststoffproben für die Analyse mittels ICP-MS.....	76
Abbildung 22 Versuchsanordnung zur Bestimmung der Homogenität von ABS-AS-5, ABS-OS-5, LDPE-AS-5 und LDPE-OS-5 mittels μ -SYRFA; blau - beprobtes Volumen	79
Abbildung 23 Verwendete Laserablationszelle „ETH-Zelle“ nach Umbau.....	85
Abbildung 24 Experimenteller Aufbau zur Charakterisierung lasergenerierter Aerosole	93
Abbildung 25 Schematischer Aufbau des Impaktors und einer Impaktorstufe	97
Abbildung 26 Dichten der untersuchten Polymere ermittelt mittels Pycnometer; *-als Granulat bestimmt;	102
Abbildung 27 a - Zeitabhängige Nettolinienintensität für die Bestimmung von Chrom mittels ETV-ICP-OES mit und ohne Nutzung der Modifizergases CCl_2F_2 mit eingezeichnetem Temperaturprogramm für die Messung der Kunststoffstandardmaterialien sowie eingezeichnetem Integrationsbereich für die Quantifizierung; b - Messung von Blindwerten nach Messung einer eingetrockneten Multielementstandardlösung (160 ng Absolut Elementmenge sind auf 100 % normiert) mit und ohne Verwendung von CCl_2F_2	112
Abbildung 28 Integrierte Signalintensitäten von 5 Bestimmungen eingetrockneter Multielementstandardlösungen mittels ETV-ICP-OES mit und ohne Nutzung von CCl_2F_2 als Modifizergas.....	113
Abbildung 29 Vergleich verschiedener Kalibrierstrategien (externe Kalibrierung und Standardaddition auf veraschten ABS-Rohpolymergranulat) für die ETV-ICP-OES.....	114
Abbildung 30 Röntgenfluoreszenzspektren der anorganischen Kalibrierstandardmaterialien LDPE-AS-high und ABS-AS-high im Main Range Modus mit $5\ \mu A$, einem Mo-Filter und einer Anregungsenergie von 50 keV und im Low Range Modus mit $5\ \mu A$, einem Cu-Filter und einer Anregungsenergie von 20 keV; mit eingezeichneten Fluoreszenzlinien.....	117
Abbildung 31 Additivgehalte der Masterbathe ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse und durch Berechnung aus der Einwaage der Elementverbindungen und Verdünnung mit Rohpolymergranulat durch Extrusion.....	118
Abbildung 32 Additivgehalte der Standardkalibriermaterialien mit hohen und niedrigen Gehalten; ermittelt durch ICP-MS nach Mikrowellenaufschluss bzw. für Chromoxid nach Schmelzaufschluss und ICP-OES, ETV-ICP-OES nach Veraschen, RFA und berechnet durch Einwaage der Eielementmasterbathe und Verdünnung mit Rohpolymer.....	119

V Anhang

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 33 Mittels RFA ermittelte Fe-Gehalte in den Kunststoffstandardsätzen LDPE-OS und ABS-OS aufgetragen über den Gehalten bestimmt durch ICP-MS Analyse nach Mikrowellenaufschluss.....	120
Abbildung 34 Abhängigkeit der Transmission von der Photonenenergie in einer ABS-Matrix ($\rho=1,03 \text{ g cm}^{-3}$; Schichtdicke 2,3 mm und low density Polyethylenmatrix ($\rho=0,92 \text{ g/cm}^{-3}$; Schichtdicke 2,3 mm) Daten jeweils von http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html	121
Abbildung 35 Homogenitätsüberprüfung der Kalibrierstandardmaterialien im Linienscanmodus und Standardablationsparametern, Länge des Scans 2 mm, Versatz 60000 cps	122
Abbildung 36 Verteilungsprofile der in die Kalibrierstandardmaterialien eingearbeiteten Additive dargestellt als prozentuale Abweichung vom Mittelwert; Aufnahmen der Standardsätze erhalten durch Ablation der Proben mit 83 mg kg^{-1} Gehalt jedes Standardsatzes mit einer Spotgröße \varnothing von $200 \mu\text{m}$ über einen Bereich von $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$	124
Abbildung 37 Verteilungsprofile der Sb-Verteilung in LDPE-AS-4.....	125
Abbildung 38 Histogramme der relativen Abweichung der 480 Messpunkte vom Mittelwert aller Messpunkte ermittelt durch LA-ICP-MS von LDPE- und ABS-Standardproben mit angepasster Normalverteilung.....	126
Abbildung 39 Röntgenfluoreszenzspektren je eines Messpunktes der der ABS-Probe 5 und LDPE-Probe 5; Versatz 1000 counts.....	127
Abbildung 40 Histogramme der relativen Abweichung vom Mittelwert der 141 Messpunkte der μ -SYRFA Analyse der Polymeren Probenkörper.....	129
Abbildung 41 XANES-Spektren der dotierten Presslinge, der LDPE-AS-5 Standardprobe und reinem Eisen an der Eisenkante normiert auf Fluoreszenzsignal bei 7,25 keV.....	130
Abbildung 42 Überprüfung der Homogenität der Kalibrierstandardmaterialien mit LA-ICP-MS und μ -SYRFA;.....	135
Abbildung 43 Auswaschverhalten der genutzten Laserablationszelle „ETH-Zelle“ mit eingezeichneten Messbereichen und Messpunkten (1 bzw. 2); Darstellung der relativen Standardabweichungen vom Mittelwert von 550 Messpunkten bei der Charakterisierung der ETH-Zelle oben - der maximalen Intensität; unten - der integralen Intensitäten.....	138
Abbildung 44 Transienter Signalverlauf einer Laserablationsmessung im Einzelpunktmodus an verschiedenen Messpunkten in der ETH-Zelle; Messpunkt 1 - direkt vor dem Gasauslass; Messpunkt 2 - großer Abstand zum Gasauslass.....	139
Abbildung 45 Aufnahmen der Oberfläche der Kunststoffprobe ZRM BAM-H010 nach Laserablation mit $200 \mu\text{m}$, 400 Pulse, 20 Hz, 1,1 mJ; links - Heliumatmosphäre (Belichtungszeit 25,9 ms); rechts - Argon-atmosphäre (Belichtungszeit 41,9 ms).....	140
Abbildung 46 Auswirkung der eingestellten Laserparameter auf die Reproduzierbarkeit der LA-ICP-MS bei der Analyse der Analyten (Br, Cd, Cr, Pb) in ZRM BAM-H010.....	140
Abbildung 47 Auftrag der Mittelwerte der Integrale der Messung der Kunststoffkalibriermaterialien mittels LA-ICP-MS über Gehalte ermittelt aus der Bestimmung der Additivgehalte der Materialien mittels ICP-MS nach Mikrowellenaufschluss (Werte für Brom berechnet aus der Einwaage des Masterbatches) gemessen am X-Series II gekoppelt mit LSX-213, blau - anorganische Additive, grün - organische Additive.....	147
Abbildung 48 Auftrag der Mittelwerte der Integrale nach Grubbs-Ausreißertest der Messung der Kunststoffkalibriermaterialien mittels LA-ICP-MS über Gehalte ermittelt aus der Bestimmung der Additivgehalte der Materialien mittels ICP-MS nach Mikrowellenaufschluss (Werte für Brom berechnet aus der Einwaage des Masterbatches) gemessen am X-Series II gekoppelt mit LSX-213, blau - anorganische Additive, grün - organische Additive.....	148
Abbildung 49 Speziesspezifische Empfindlichkeit von Kunststoffadditiven bei der LA-ICP-MS, Messung von 6×80 Messpunkten auf den polymeren Standardmaterialien LDPE-AS-high, LDPE-OS-high, ABS-AS-high, ABS-OS-high normiert auf die Elementgehalte, den Materialabtrag und auf ABS-OS; Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung der 6-fach Bestimmung.....	150
Abbildung 50 Quantifizierung des Kupfergehalts in ABS-OS-50 mittels Tropfenkalibrierung - links Imagingaufnahme der betropften Oberfläche mit Integrationsbereichen (I - IV) und der unbetropften Bereiche (P) - rechts - Kalibriergerade der Tropfenmethode.....	155
Abbildung 51 Imagingaufnahmen der Standardaddition mit eingetrockneten Flüssigstandards auf dem Standardpolymer ABS-OS-50, 2-d-Profile der Tropfen und Kalibriergeraden für die Quantifizierung der Additive.....	156
Abbildung 52 Wiederfindung der Additivgehalte der Kunststoffstandardmaterialien LDPE-OS-50 und ABS-OS-50 sowie dem ZRM BAM-H010 ermittelt durch Tropfenmethode, dunkelgrau - Vergleichswert	

V Anhang

Abbildungsverzeichnis

<i>aus Bestimmung nach Mikrowellenaufschluss und anschließender Lösungsanalytik mittels ICP-MS; sowie für BAM-H010 zertifizierte Werte</i>	157
Abbildung 53 <i>Mikroskopaufnahmen der Ablationszonen auf BAM-H010 nach Ablation in Heliumatmosphäre mit verschiedenen Pulsanzahlen unter Standardbedingungen; 200-fachen Vergrößerung, Belichtungszeit 25,8 ms</i>	159
Abbildung 54 <i>Eindringtiefe in Abhängigkeit der Anzahl der Laserpulse und der Frequenz unter Standardbedingungen bei der LA-ICP-MS des ZRM BAM-H010</i>	159
Abbildung 55 <i>Ränder der Ablationskrater mit Partikelablagerungen nach Laserablation unter Standardbedingungen von PMMA, PP, PS (links nach rechts)</i>	160
Abbildung 56 <i>Eindringtiefe bei der Laserablation unter Standardbedingungen mit 400 Pulsen in verschiedene Kunststoffe; Unsicherheit aus Standardabweichung der Doppelbestimmung der dreifachen Bestimmung der Eindringtiefe an 2 Messtagen</i>	160
Abbildung 57 <i>Eindringtiefe und Integrale der transienten ¹³C-Signale in Abhängigkeit der verwendeten Pulsanzahl bei der LA-ICP-MS unter Standardbedingungen von verschiedenen Kunststoffen PMMA, LDPE, ABS, PS</i>	161
Abbildung 58 <i>Weißlichtinterferometrieaufnahmen der Ablationszonen nach Laserablation mit verschiedenen Pulsanzahlen auf PA 12 sowie ablatiertes Volumen in Abhängigkeit der verwendeten Laserpulse</i>	162
Abbildung 59 <i>Weißlichtinterferometrieaufnahmen von Laserablationskratern</i>	162
Abbildung 60 <i>Normierte integrale Intensitäten des ¹³C-Signals bei der LA-ICP-MS über dem pro Laserpuls abgetragenen Kohlenstoff bei Nutzung verschiedener Pulsanzahlen, bei der Ermittlung der Korrelationskoeffizienten bei Anwendung von 160, 240, 400 Pulsen wurden die rot gekennzeichneten Kunststoffe nicht berücksichtigt, der mit einem Rechteck markierte Bereich ist zusätzlich vergrößert dargestellt</i>	165
Abbildung 61 <i>Auf den Filtern abgelagerte Partikel aus den Ablationen mit 10000 Pulsen unter Argonatmosphäre; links – BAM-H010; rechts – LDPE-AS-5</i>	167
Abbildung 62 <i>Aufnahme der goldbedampften Oberfläche eines Filters ohne Abscheidung von Partikeln</i>	168
Abbildung 63 <i>Übersichtsaufnahme von auf den Filtern abgeschiedenen Partikel von der Ablation von BAM-H010</i>	168
Abbildung 64 <i>Aufnahme von Partikeln aus der Ablation von BAM-H010 und das Röntgenfluoreszenzspektrum des großen sphärischen Partikels</i>	169
Abbildung 65 <i>Aufnahme von Partikeln aus der Ablation von BAM-H010 links - SE-Detektor; rechts - BSE Detektor</i>	170
Abbildung 66 <i>Elementgehalte der Aufschlusslösungen der Aufschlüsse der Impaktorabscheidungen nach Laserablation von BAM-H010; dunkelgrau – BW 0,03-10 – Blindwerte der jeweiligen Impaktorstufe, PBW-Prozessblindwert</i>	172
Abbildung 67 <i>Gehalte der Aufschlusslösungen der Aufschlüsse der Impaktorabscheidungen nach Laserablation von LDPE-AS-83 und LDPE-OS-83; grau – Blindwerte: PBW-Prozessblindwert, BW 0,03-10 – Blindwerte der jeweiligen Impaktorstufe</i>	174
Abbildung 68 <i>Weißlichtinterferometrieaufnahmen mit Bodenprofil der Ablationsspur einer Ablation im Linienscanmodus auf der Kunststoffkalibrierprobe LDPE-AS-3 (Vortriebsgeschwindigkeit 10 µm s⁻¹ unter Standardbedingungen); links – Anfangsbereich der Ablation; rechts – mittlerer Bereich der Ablation</i>	177
Abbildung 69 <i>Transienter Verlauf der OPC-Messungen der Analyse lasergenerierter Aerosole aus Ablationen im Linienscanmodus einer PMMA-Kunststoffprobe</i>	178
Abbildung 70 <i>Transienter Verlauf der SMSP-CPC-Messungen der Analyse lasergenerierter Aerosole aus Ablationen im Linienscanmodus einer PMMA-Kunststoffprobe</i>	179
Abbildung 71 <i>Aufbau der ETH-Ablationszelle und Messpunkte der Aerosolmessungen; Messungen von Granulaten (Messposition 1) und Polymereruntersuchungskörpern (Messposition 2); unten - Einfluss der Position der Probe, des Probenschlittens und der Position der Ablation auf die mittels SMPS-CPC und OPC gemessenen Partikelgrößenverteilungen einer Ablation von PMMA</i>	180
Abbildung 72 <i>Anzahlspektren der Messungen lasergenerierter Aerosole aus Ablationen im Linienscanmodus der Kontrollprobe PMMA und Mittelwert aller Messungen; links - SMPS-Anzahlspektren; rechts - OPC- Anzahlspektren</i>	181
Abbildung 73 <i>Anzahlspektren der lasergenerierten Partikelemission von LDPE und ABS ermittelt mit SMPS-CPC und OPC; unten - mikroskopischen Aufnahmen der Kraterzonen nach Ablation im Einzelpunktmodus unter Standardbedingungen</i>	182

V Anhang

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 74 Partikelemission nach Laserablation im Linienscanmodus sowie die mikroskopischen Aufnahmen der Krater nach Ablation im Einzelpunktmodus: 1)-PP, 2)-SAN, 3)-PA-12, 4)-PET, 5)-PC, 6)-PMMA, 7)-POM, 8)-PVC.....	184
Abbildung 75 Einfluss des Ablationsgases auf die Partikelemission von Kupfer bei der Laserablation in Helium- und Argonatmosphäre; links -SMPS-CPC, rechts - OPC-Ergebnisse.....	188
Abbildung 76 Partikelgenerierung verschiedener Kunststoffe durch Laserablation in Abhängigkeit des Ablationsgases; links - SPMS-CPC, rechts - OPC-Ergebnisse.....	189
Abbildung 77 Einfluss des verwendeten Ablationsgases auf die Tiefe der Ablationskrater erhalten durch Laserablation im Linienscanmodus mit Standardbedingungen; bestimmt durch Mikroskopie.....	191
Abbildung 78 Einfluss der Frequenz der Laserablation auf die Partikelemission von Kunststoffen; normiert auf die Pulsanzahl (SMPS-CPC Ergebnisse).....	192
Abbildung 79 Einfluss der Frequenz der Ablation unter Standardbedingungen auf die Bildung von großen Partikeln; relative Intensität im 1. Kanal des OPC (300-400 nm) pro Puls normiert auf Intensität bei einer Ablation mit 20 Hz und normiert auf die Pulsanzahl.....	192
Abbildung 80 Einfluss der Vortriebsgeschwindigkeit auf die Partikelemission bei der Laserablation von PA 12, ABS, LDPE, PET unter Standardbedingungen im Linienscanmode (SMPS-CPC Ergebnisse). 194	
Abbildung 81 Einfluss der Scangeschwindigkeit der Ablation unter Standardbedingungen auf die Bildung von großen Partikeln; relative Intensität im 1. Kanal des OPC (300-400 nm) pro Puls normiert auf Intensität bei einer Ablation mit $20 \mu\text{m s}^{-1}$	195
Abbildung 82 Einfluss des Ablationsgasflusses auf den Partikeltransport aus der Zelle nach einer Ablation von PMMA in Heliumatmosphäre; linke SMPS-CPC, rechts OPC-Ergebnisse.....	195
Abbildung 83 Einfluss der Additivdotierung auf die Partikelgenerierung durch Laserablation von LDPE- und ABS-Kunststoffstandardmaterialien (LDPE-, ABS-AS-83; LDPE-, ABS-OS-83; LDPE-, ABS-GS-83).....	196
Abbildung 84 Einfluss des Chromgehaltes auf die Aerosolbildung nach Ablation von in der Zertifizierung befindlichen ABS-Referenzmaterialien (BAM-H001, BAM-H004, BAM-H007, BAM-H008) und ZRM BAM-H010; aufgenommene Anzahlspektren mittels links -SMPS-CPC, mitte - OPC, rechts - Korrelation der Partikel im 1. Kanal des OPC (300-400 nm) über dem Chromgehalt des Materials.....	197
Abbildung 85 Mittels Elementanalyse ermittelte C, H, N-Anteile der Kontrollprobe EDTA.....	211
Abbildung 86 Mikroskopische Aufnahmen der Ablationszonen bei der Ablation mit verschiedenen Laserpulsanzahlen im Einzelpunktmodus unter Standardbedingungen.....	213

Literaturverzeichnis

- [1] *Plastics - the Facts 2014/2015 An analysis of European plastics production, demand and waste data*; PlasticsEurope Association of Plastics Manufactures, **2015**.
- [2] Kaiser, W.: *Kunststoffchemie für Ingenieure - Von der Synthese bis zur Anwendung*; Carl Hanser Verlag, **2011**; Vol. 3. .
- [3] *Richtlinie 2009/48/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2009 über die Sicherheit von Spielzeug*; Official Journal of the European Union; **2009**; L170; 1-37
- [4] *Richtlinie 2002/96/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Januar 2003 über Elektro- und Elektronik-Altgeräte*; Amtsblatt der Europäischen Union; **2002**; L37; 24-38
- [5] *Richtlinie 2002/95/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Januar 2003 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten*; Amtsblatt der Europäischen Union; **2003**; L37; 19-23
- [6] *Richtlinie 2011/65/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten*; Amtsblatt der Europäischen Union; **2011**; L174; 88-110
- [7] *Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission*; **2012**
- [8] Cole, M.; Lindeque, P.; Halsband, C.; Galloway, T. S.; *Microplastics as contaminants in the marine environment: A review*; Mar Pollut Bull; **2011**; 62; 2588-2597
- [9] Lusher, A. L.; McHugh, M.; Thompson, R. C.; *Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel*; Mar Pollut Bull; **2013**; 67; 94-99
- [10] Fossi, M. C.; Panti, C.; Guerranti, C.; Coppola, D.; Giannetti, M.; Marsili, L.; Minutoli, R.; *Are baleen whales exposed to the threat of microplastics? A case study of the Mediterranean fin whale (*Balaenoptera physalus*)*; Mar Pollut Bull; **2012**; 64; 2374-2379
- [11] van Franeker, J. A.; Heubeck, M.; Fairclough, K.; Turner, D. M.; Grantham, M.; Stienen, E. W. M.; Guse, N.; Pedersen, J.; Olsen, K. O.; Andersson, P. J.; Olsen, B.; *"Fulmar Study 2002-2004"*; **2005**
- [12] *Plastics - the Facts 2013 - An analysis of European latest plastics production, demand and waste data*; PlasticsEurope Association of Plastics Manufactures, **2013**.
- [13] Simons, C.; *Polymerbasierte Materialien zur matrixangepassten Kalibrierung bei der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma nach Laserablation*; Universität Hamburg; **2009**
- [14] Simons, C.; Mans, C.; Hanning, S.; Janssen, A.; Radtke, M.; Reinholz, U.; Ostermann, M.; Michaelis, M.; Wienold, J.; Alber, D.; Kreyenschmidt, M.; *Study on microscopic homogeneity of polymeric candidate reference materials BAM H001-BAM H010 by means of synchrotron mu-XRF and LA-ICP-MS*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2010**; 25; 40-43
- [15] Ostermann, M.; Berger, A.; Mans, C.; Simons, C.; Hanning, S.; Janssen, A.; Kreyenschmidt, M.; *Results and effects of homogeneity and stability studies carried out by X-ray fluorescence on the new reference material BAM-H010*; Accreditation and Quality Assurance; **2011**; 16; 515-522
- [16] *Zertifizierungsbericht BAM-H010 Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat (ABS)*; Zertifizierungsbericht **2010**
- [17] Braun, D.; Cherdron, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B.; *Polymer Synthesis: Theory and Practice*; 4th Edition; Springer Berlin Heidelberg New York, **2005**.
- [18] Bonton, C.: *Kunststofftechnik - Einführung und Grundlagen*; Carl Hanser Verlag: München, **2014**.
- [19] Baur, E.; Brinkmann, S.; Osswald, T.; Rudolph, N.; Schmachtenberg, E.: *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*; Carl Hanser Verlag: München, **2013**; Vol. 31.
- [20] Mans, C.; Hanning, S.; Simons, C.; Wegner, A.; Janssen, A.; Kreyenschmidt, M.; *Development of suitable plastic standards for X-ray fluorescence analysis*; Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy; **2007**; 62; 116-122
- [21] Kreyenschmidt, M.; Mans, C.; Hanning, S.; *Standardsatz zur Kalibrierung, Verfahren zur Herstellung und Verwendung von Standardsätzen*; In: Deutschland, **2013**
- [22] Simons, C.; *Polymerbasierte Materialien zur matrixangepassten Kalibrierung bei der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma nach Laserablation*; Universität Hamburg; **2009**
- [23] Swift, T. K.; *Plastic Additives Are Poised for Growth*; Chem Eng Prog; **2012**; 108; 13-13

- [24] Pfaendner, R.; *How will additives shape the future of plastics?*; Polymer Degradation and Stability; **2006**; *91*; 2249-2256
- [25] Kuchkuda, R. W.; *Additives for Plastics-Fillers and Reinforcements*; Plast Eng; **1977**; *33*; 45-49
- [26] *Farb- und Additivmasterbatches in der Praxis*; Second Edition; Masterbatch Verband: Frankfurt am Main, **2006**.
- [27] Patel, P.; Savargaonkar, N.; *A review of additives for plastics: Slips and antiblocks*; Plast Eng; **2007**; *63*; 48-51
- [28] *Additives for Plastics - Plasticizers*; Plast Eng; **1977**; *33*; 32-38
- [29] Reeve, T. B.; *Additives for Plastics - Colorants*; Plast Eng; **1977**; *33*; 31-&
- [30] Kidder, R. C.; *Additives for Plastics - Flame Retardants*; Plast Eng; **1977**; *33*; 38-42
- [31] Giacoppo, S.; Galuppo, M.; Calabro, R. S.; D'Aleo, G.; Marra, A.; Sessa, E.; Bua, D. G.; Potorti, A. G.; Dugo, G.; Bramanti, P.; Mazzon, E.; *Heavy Metals and Neurodegenerative Diseases: An Observational Study*; Biological Trace Element Research; **2014**; *161*; 151-160
- [32] Ulrich, N.; *Speciation of Antimony*; In *Handbook of Elemental Speciation in the Environment, Food, Medicine, and Occupational Health*; Cornelis, R., Caruso, J., Crews, H., Heumann, K., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd, **2005**; pp 48-68
- [33] Hoet, P.; *Speciation of Chromium in occupational Exposure and Clinical Aspects*; In *Handbook of Elemental Speciation in the Environment, Food, Medicine, and Occupational Health*; Cornelis, R., Caruso, J., Crews, H., Heumann, K., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd, **2005**; pp 136-157
- [34] Verougstraete, V.; *Speciation of Cadmium in Health and Disease*; In *Handbook of Elemental Speciation in the Environment, Food, Medicine, and Occupational Health*; Cornelis, R., Caruso, J., Crews, H., Heumann, K., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd, **2005**; pp 107-117
- [35] Nohr, D.; Biesalski, H.; *Speciation of Copper in Clinical and Occupational Aspects*; In *Handbook of Elemental Speciation in the Environment, Food, Medicine, and Occupational Health*; Cornelis, R., Caruso, J., Crews, H., Heumann, K., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd, **2005**; pp 187-198
- [36] Hoet, P.; *Speciation of Lead in Occupational Exposure and Clinical Health Aspects*; In *Handbook of Elemental Speciation in the Environment, Food, Medicine, and Occupational Health*; Cornelis, R., Caruso, J., Crews, H., Heumann, K., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd, **2005**; pp 252-272
- [37] Prout, W.; *On the Relation between the Specific Gravities of Bodies in their Gaseous State and the Weights of their Atoms*; Annals of Philosophy **1816**; *6*; 321-330
- [38] Thomson, J. J.; *Bakerian Lecture: Rays of positive electricity*; P R Soc Lond a-Conta; **1913**; *89*; 1-20
- [39] Jakubowski, N.; Prohaska, T.; Vanhaecke, F.; Roos, P. H.; Lindemann, T.; *Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2011**; *26*; 727-757
- [40] Jakubowski, N.; Prohaska, T.; Rottmann, L.; Vanhaecke, F.; *Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2011**; *26*; 693-726
- [41] Houk, R. S.; Fassel, V. A.; Flesch, G. D.; Svec, H. J.; Gray, A. L.; Taylor, C. E.; *Inductively Coupled Argon Plasma as an Ion-Source for Mass-Spectrometric Determination of Trace-Elements*; Analytical Chemistry; **1980**; *52*; 2283-2289
- [42] Thomas, R.; *Practical Guide to ICP-MS A Tutorial for Beginners*; Taylor & Francis Group, **2008**.
- [43] Taylor, E. H.; *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry - Practices and Techniques*; ACADEMIC PRESS, **2001**.
- [44] Thomas, R.; *A beginner's guide to ICP-MS - Part III: The plasma source*; Spectroscopy; **2001**; *16*; 26-30
- [45] Kläntschi, N.; Lienemann, P.; Richner, P.; H., V.; *Elementanalytik - Instrumenteller Nachweis und Bestimmung von Elementen und deren Verbindung*; Spektrum Akademischer Verlag GmbH, **1996**.
- [46] Hasegawa, T.; Haraguchi, H.; *ICPs in Analytical Atomic Spectrometry*; Second Edition; VCH: New York, **1992**.
- [47] Thomas, R.; *A beginner's guide to ICP-MS - Part IV: The interface region*; Spectroscopy; **2001**; *16*; 26-34
- [48] Thomas, R.; *A beginner's guide to ICP-MS - Part V: The ion focusing system*; Spectroscopy; **2001**; *16*; 38-44
- [49] Thomas, R.; *A beginner's guide to ICP-MS - Part VII: Mass separation devices - Double-focusing magnetic-sector technology*; Spectroscopy; **2001**; *16*; 22-27
- [50] Thomas, R.; *A beginner's guide to ICP-MS - Part VIII - Mass analyzers: Time-of-flight technology*; Spectroscopy; **2002**; *17*; 36-41

- [51] Thomas, R.; *Beginner's guide to ICP-MS - Part VI - The mass analyzer*; Spectroscopy; **2001**; *16*; 44-48
- [52] Thomas, R.; *A beginner's guide to ICP-MS part X - Detectors*; Spectroscopy; **2002**; *17*; 34-39
- [53] Naumer, H.; Heller, W.: *Untersuchungsmethoden in der Chemie*; Georg Thieme Verlag Stuttgart **1997**.
- [54] Thomas, R.; *A beginner's guide to ICP-MS - Part IX - Mass analyzers: Collision/reaction cell technology*; Spectroscopy; **2002**; *17*; 42-48
- [55] Hattendorf, B.; Günther, D.; *Characteristics and capabilities of an ICP-MS with a dynamic reaction cell for dry aerosols and laser ablation*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2000**; *15*; 1125-1131
- [56] Günther, D.; Hattendorf, B.; Audetat, A.; *Multi-element analysis of melt and fluid inclusions with improved detection capabilities for Ca and Fe using laser ablation with a dynamic reaction cell ICP-MS*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2001**; *16*; 1085-1090
- [57] Greenfield, S.; Berry, C. T.; Jones, I. L.; *High-Pressure Plasmas as Spectroscopic Emission Sources*; Analyst; **1964**; *89*; 713-&
- [58] Wendt, R. H.; Fassel, V. A.; *Induction-Coupled Plasma Spectrometric Excitation Source*; Analytical Chemistry; **1965**; *37*; 920-&
- [59] Boumans, P. W. J. M.: *Theory of Spectrochemical Excitation*; First Edition; Hilger & Watts LTD: London, **1966**.
- [60] Mermet, J. M.; Poussel, E.; *ICP Emission Spectrometers - 1995 Analytical Figures of Merit*; Applied Spectroscopy; **1995**; *49*; A12-A18
- [61] Lagalante, A. F.; *Atomic emission spectroscopy: A tutorial review*; Appl Spectrosc Rev; **1999**; *34*; 191-207
- [62] Sharp, B. L.; *Pneumatic Nebulizers and Spray Chambers for Inductively Coupled Plasma Spectrometry - a Review .1. Nebulizers*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **1988**; *3*; 613-652
- [63] Sharp, B. L.; *Pneumatic Nebulizers and Spray Chambers for Inductively Coupled Plasma Spectrometry - a Review .2. Spray Chambers*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **1988**; *3*; 939-963
- [64] Wong, M. K.; Gu, W.; Ng, T. L.; *Sample preparation using microwave assisted digestion or extraction techniques*; Analytical Sciences; **1997**; *13*; 97-102
- [65] Besecker, K. D.; Rhoades, C. B.; Jones, B. T.; Barnes, K. W.; *Closed-vessel nitric acid microwave digestion of polymers*; Atomic Spectroscopy; **1998**; *19*; 55-59
- [66] Zischka, M.; Kettisch, P.; Kainrath, P.; *Microwave-assisted digestion of plastic scrap: Basic considerations and chemical approach*; Atomic Spectroscopy; **1998**; *19*; 223-227
- [67] Tolg, G.; *Problems and Trends in Extreme Trace Analysis for the Elements*; Analytica Chimica Acta; **1993**; *283*; 3-18
- [68] Belarra, M. A.; Resano, M.; Vanhaecke, F.; Moens, L.; *Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?*; Trac-Trends in Analytical Chemistry; **2002**; *21*; 828-839
- [69] Carey, J. M.; Caruso, J. A.; *Electrothermal Vaporization for Sample Introduction in Plasma Source Spectrometry*; Crit Rev Anal Chem; **1992**; *23*; 397-439
- [70] Kahn, H. L.; Kerber, J. D.; *Sampling Improvements in Atomic Absorption Spectroscopy*; Journal of the American Oil Chemists Society; **1971**; *48*; 434-437
- [71] Lvov, B. V.; *The Analytical Use of Atomic Absorption Spectra*; Spectrochim Acta; **1961**; *17*; 761-770
- [72] Nixon, D. E.; Fassel, V. A.; Kniseley, R. N.; *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Analytical Spectroscopy - Tantalum Filament Vaporization of Microliter Samples*; Analytical Chemistry; **1974**; *46*; 210-213
- [73] Asfaw, A.; Wibetoe, G.; *Potential of Solid Sampling Electrothermal Vaporization for solving spectral interference in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*; Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy; **2009**; *64*; 363-368
- [74] Gray, A. L.; Date, A. R.; *Inductively Coupled Plasma Source-Mass Spectrometry Using Continuum Flow Ion Extraction*; Analyst; **1983**; *108*; 1033-1050
- [75] Detcheva, A.; Barth, P.; Hassler, J.; *Calibration possibilities and modifier use in ETV ICP OES determination of trace and minor elements in plant materials*; Analytical and Bioanalytical Chemistry; **2009**; *394*; 1485-1495

- [76] Vanhaecke, F.; Resano, M.; Moens, L.; *Electrothermal vaporisation ICP-mass spectrometry (ETV-ICP-MS) for the determination and speciation of trace elements in solid samples - A review of real-life applications from the author's lab*; Analytical and Bioanalytical Chemistry; **2002**; *374*; 188-195
- [77] Hassler, J.; Zaray, G.; Schwetz, K.; Florian, K.; *Speciation of aluminium in silicon carbide by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2005**; *20*; 954-956
- [78] Barth, P.; Hassler, J.; Kudrik, I.; Krivan, V.; *Determination of trace impurities in boron nitride by graphite furnace atomic absorption spectrometry and electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry using solid sampling*; Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy; **2007**; *62*; 924-932
- [79] Lucic, M.; Krivan, V.; *Analysis of aluminium-based ceramic powders by electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using a tungsten coil and slurry sampling*; Fresenius Journal of Analytical Chemistry; **1999**; *363*; 64-72
- [80] Hassler, J.; Barth, P.; Richter, S.; Matschat, R.; *Determination of trace elements in high-purity copper by ETV-ICP OES using halocarbons as chemical modifiers*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2011**; *26*; 2404-2418
- [81] Asfaw, A.; Wibetoe, G.; Beauchemin, D.; *Solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry for discrimination of automotive paint samples in forensic analysis*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2012**; *27*; 1928-1934
- [82] Maurice, J. F.; Wibetoe, G.; Sjastad, K. E.; *Longitudinal distribution of thallium in human scalp hair determined by isotope dilution electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2002**; *17*; 485-490
- [83] Lam, R.; Salin, E. D.; *Direct multielement determination of human hair by induction-heating electrothermal vaporization with ICP-MS*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2007**; *22*; 1430-1433
- [84] Martin-Esteban, A.; Slowikowski, B.; *Electrothermal vaporization - Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ETV-ICP-MS): A valuable tool for direct multielement determination in solid samples*; Crit Rev Anal Chem; **2003**; *33*; 43-55
- [85] Resano, M.; Aramendia, M.; Devos, W.; Vanhaecke, F.; *Direct multi-element analysis of a fluorocarbon polymer via solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2006**; *21*; 891-898
- [86] Resano, M.; Verstraete, M.; Vanhaecke, F.; Moens, L.; Claessens, J.; *Direct determination of sulfur in Bisphenol A at ultratrace levels by means of solid sampling-electrothermal vaporization-ICP-MS*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2001**; *16*; 793-800
- [87] Resano, M.; Belarra, M. A.; Castillo, J. R.; Vanhaecke, F.; *Direct determination of phosphorus in two different plastic materials (PET and PP) by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2000**; *15*; 1383-1388
- [88] Hinds, M. W.; *Determination of Gold, Palladium and Platinum in High-Purity Silver by Different Solid Sampling Graphite-Furnace Atomic-Absorption Spectrometry Methods*; Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy; **1993**; *48*; 435-445
- [89] Ren, J. M.; Salin, E. D.; *Direct Solid Sample Analysis Using Furnace Vaporization with Freon Modification and Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission-Spectrometry .1. Vaporization of Oxides and Carbides*; Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy; **1994**; *49*; 555-566
- [90] Ren, J. M.; Salin, E. D.; *Direct Solid Sample Analysis Using Furnace Vaporization with Freon Modification and Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission-Spectrometry .2. Analysis of Real Samples*; Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy; **1994**; *49*; 567-575
- [91] Einstein, A.; *Quantum theory of radiation*; Phys Z; **1917**; *18*; 121-128
- [92] Gordon, J. P.; Wang, T. C.; Zeiger, H. J.; Townes, C. H.; *Molecular Microwave Oscillator and High-Resolution Spectrometer*; Science; **1954**; *120*; 780-780
- [93] Gordon, J. P.; Zeiger, H. J.; Townes, C. H.; *Maser - New Type of Microwave Amplifier, Frequency Standard, and Spectrometer*; Phys Rev; **1955**; *99*; 1264-1274
- [94] Schawlow, A. L.; Townes, C. H.; *Infrared and Optical Masers*; Phys Rev; **1958**; *112*; 1940-1949
- [95] Maiman, T. H.; *Stimulated Optical Radiation in Ruby*; Nature; **1960**; *187*; 493-494
- [96] Jesse, K.; *Laser: Grundlagen und moderne Trends*; VDE-Verlag: Berlin, **1999**.
- [97] Eichler, J.; Eichler, H.; *Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*; Springer Verlag: Berlin, **2010**.
- [98] Donges, A.; *Physikalische Grundlagen der Lasertechnik*; Hüthig Verlag, **2000**.
- [99] Bliedtner, J.; Müller, H.; Barz, A.; *Lasermaterialbearbeitung*

- Grundlagen - Verfahren - Anwendungen - Beispiele*; Carl Hanser Verlag: Leipzig, **2013**.
- [100] Russo, R. E.; Mao, X. L.; Mao, S. S.; *The physics of laser ablation in microchemical analysis*; Analytical Chemistry; **2002**; *74*; 70a-77a
- [101] Gray, A. L.; *Solid Sample Introduction by Laser Ablation for Inductively Coupled Plasma Source-Mass Spectrometry*; Analyst; **1985**; *110*; 551-556
- [102] Miziolek, A. P., V; Schechter, I *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*, **2006**.
- [103] Meissner, K.; Lippert, T.; Wokaun, A.; Günther, D.; *Analysis of trace metals in comparison of laser-induced breakdown spectroscopy with LA-ICP-MS*; Thin Solid Films; **2004**; *453*; 316-322
- [104] Vanvaeck, L.; Struyf, H.; Vanroy, W.; Adams, F.; *Organic and Inorganic Analysis with Laser Microprobe Mass-Spectrometry. 1. Instrumentation and Methodology*; Mass Spectrometry Reviews; **1994**; *13*; 189-208
- [105] Vanvaeck, L.; Struyf, H.; Vanroy, W.; Adams, F.; *Organic and Inorganic Analysis with Laser Microprobe Mass-Spectrometry. 2. Applications*; Mass Spectrometry Reviews; **1994**; *13*; 209-232
- [106] Karas, M.; Bahr, U.; Giessmann, U.; *Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Mass-Spectrometry*; Mass Spectrometry Reviews; **1991**; *10*; 335-357
- [107] Horn, I.; Gunther, D.; *The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: implications for LA-ICP-MS*; Applied Surface Science; **2003**; *207*; 144-157
- [108] Walle, M.; Koch, J.; Flamigni, L.; Heiroth, S.; Lippert, T.; Hartung, W.; Günther, D.; *Detection efficiencies in nano- and femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*; Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy; **2009**; *64*; 109-112
- [109] Wang, Z. K.; Hattendorf, B.; Günther, D.; *Analyte response in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*; Journal of the American Society for Mass Spectrometry; **2006**; *17*; 641-651
- [110] Fricker, M. B.; Kutscher, D.; Aeschlimann, B.; Frommer, J.; Dietiker, R.; Bettmer, J.; Günther, D.; *High spatial resolution trace element analysis by LA-ICP-MS using a novel ablation cell for multiple or large samples*; International Journal of Mass Spectrometry; **2011**; *307*; 39-45
- [111] Kovacs, R.; Nishiguchi, K.; Utani, K.; Günther, D.; *Development of direct atmospheric sampling for laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2010**; *25*; 142-147
- [112] Dorta, L.; Kovacs, R.; Koch, J.; Nishiguchi, K.; Utani, K.; Günther, D.; *Determining isotope ratios using laser ablation sampling in air with MC-ICP-MS*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2013**; *28*; 1513-1521
- [113] Tabersky, D.; Nishiguchi, K.; Utani, K.; Ohata, M.; Dietiker, R.; Fricker, M. B.; de Maddalena, I. M.; Koch, J.; Gunther, D.; *Aerosol entrainment and a large-capacity gas exchange device (Q-GED) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in atmospheric pressure air*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2013**; *28*; 831-842
- [114] Glaus, R.; Koch, J.; Günther, D.; *Portable Laser Ablation Sampling Device for Elemental Fingerprinting of Objects Outside the Laboratory with Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*; Analytical Chemistry; **2012**; *84*; 5358-5364
- [115] Glaus, R.; Dorta, L.; Zhang, Z. G.; Ma, Q. L.; Berke, H.; Günther, D.; *Isotope ratio determination of objects in the field by portable laser ablation sampling and subsequent multicollector ICP-MS*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2013**; *28*; 801-809
- [116] Müller, W.; Shelley, M.; Miller, P.; Broude, S.; *Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICP-MS system coupled to a two-volume laser-ablation cell*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2009**; *24*; 209-214
- [117] Woodhead, J.; Hellstrom, J.; Maas, R.; Hergt, J.; Shelley, M.; Eggins, S.; Kemp, R.; *Geological applications of the HelEx 193nm laser ablation system coupled to a Nu Plasma -ICPMS*; Geochimica Et Cosmochimica Acta; **2003**; *67*; A536-A536
- [118] Wang, H. A. O.; Grolimund, D.; Giesen, C.; Borca, C. N.; Shaw-Stewart, J. R. H.; Bodenmiller, B.; Günther, D.; *Fast Chemical Imaging at High Spatial Resolution by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*; Analytical Chemistry; **2013**; *85*; 10107-10116
- [119] Douglas, D. N.; *Development of a High-Speed, High-Efficiency, LA-ICP-MS Interface*; **2012**
- [120] Managh, A.; *12th European Workshop on Laser Ablation EWLA 2014*; London, **2014**
- [121] Brogioli, R.; Hattendorf, B.; Koch, J.; Wiltsche, H.; Flamigni, L.; Günther, D.; *Online electrothermal heating of laser-generated aerosols: effects on aerosol particle size and signal intensities in ICPMS*; Analytical and Bioanalytical Chemistry; **2011**; *399*; 2201-2209

- [122] Hu, Z. C.; Liu, Y. S.; Gao, S.; Xiao, S. Q.; Zhao, L. S.; Günther, D.; Li, M.; Zhang, W.; Zong, K. Q.; *A "wire" signal smoothing device for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis*; Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy; **2012**; *78*; 50-57
- [123] Fliegel, D.; Frei, C.; Fontaine, G.; Hu, Z. C.; Gao, S.; Günther, D.; *Sensitivity improvement in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry achieved using a methane/argon and methanol/water/argon mixed gas plasma*; Analyst; **2011**; *136*; 4925-4934
- [124] Flamigni, L.; Koch, J.; Günther, D.; *The effect of carrier gas humidity on the vaporization of laser-produced aerosols in inductively coupled plasmas*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2014**; *29*; 280-286
- [125] Walle, M.; Koch, J.; Günther, D.; *Analysis of brass and silicate glass by femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using liquid standard calibration*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2008**; *23*; 1285-1289
- [126] Liu, S. H.; Hu, Z. C.; Günther, D.; Ye, Y. H.; Liu, Y. S.; Gao, S.; Hu, S. H.; *Signal enhancement in laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry using water and/or ethanol vapor in combination with a shielded torch*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2014**; *29*; 536-544
- [127] Falk, H. F.; Hattendorf, B.; Kregel-Rothensee, K.; Wieberneit, N.; Dannen, S. L.; *Calibration of laser-ablation ICP-MS. Can we use synthetic standards with pneumatic nebulization?*; Fresenius Journal of Analytical Chemistry; **1998**; *362*; 468-472
- [128] Kovacs, R.; Günther, D.; *Influence of transport tube materials on signal response and drift in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2008**; *23*; 1247-1252
- [129] Günther, D.; Horn, I.; Hattendorf, B.; *Recent trends and developments in laser ablation-ICP-mass spectrometry*; Fresenius Journal of Analytical Chemistry; **2000**; *368*; 4-14
- [130] Durrant, S. F.; Ward, N. I.; *Recent biological and environmental applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2005**; *20*; 821-829
- [131] Odegard, M.; Mansfeld, J.; Dundas, S. H.; *Preparation of calibration materials for microanalysis of Ti minerals by direct fusion of synthetic and natural materials: Experience with LA-ICP-MS analysis of some important minor and trace elements in ilmenite and rutile*; Fresenius Journal of Analytical Chemistry; **2001**; *370*; 819-827
- [132] Norman, M.; Robinson, P.; Clark, D.; *Major- and trace-element analysis of sulfide ores by laser-ablation ICP-MS, solution ICP-MS, and XRF: New data on international reference materials*; Canadian Mineralogist; **2003**; *41*; 293-305
- [133] Frank, M.; Hattendorf, B.; Günther, D.; Hein, J. R.; *Changes in ocean chemistry across the K/T boundary: A laser-ablation study of a marine Fe/Mn crust*; Geochimica Et Cosmochimica Acta; **2006**; *70*; A184-A184
- [134] Smirnova, E. V.; Flem, B.; Anchutina, E. A.; Mysovskaya, I. N.; Lozhkin, V. I.; Petrov, L. L.; *Determination of REE, Y, Nb, Zr, Hf, Ta, Th and U in Geological Reference Materials LSHC-1 and Amf-1 by Solution and Laser Ablation ICP-MS*; Geostandards and Geoanalytical Research; **2010**; *34*; 49-65
- [135] Gao, S.; Liu, X. M.; Yuan, H. L.; Hattendorf, B.; Günther, D.; Chen, L.; Hu, S. H.; *Determination of forty two major and trace elements in USGS and NIST SRM glasses by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*; Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis; **2002**; *26*; 181-196
- [136] Hirata, T.; Nesbitt, R. W.; *U-Pb Isotope Geochronology of Zircon - Evaluation of the Laser Probe-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Technique*; Geochimica Et Cosmochimica Acta; **1995**; *59*; 2491-2500
- [137] Yuan, H. L.; Gao, S.; Dai, M. N.; Zong, C. L.; Günther, D.; Fontaine, G. H.; Liu, X. M.; Diwu, C.; *Simultaneous determinations of U-Pb age, Hf isotopes and trace element compositions of zircon by excimer laser-ablation quadrupole and multiple-collector ICP-MS*; Chemical Geology; **2008**; *247*; 100-118
- [138] Kuhn, B. K.; Birbaum, K.; Luo, Y.; Günther, D.; *Fundamental studies on the ablation behaviour of Pb/U in NIST 610 and zircon 91500 using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry with respect to geochronology*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2010**; *25*; 21-27
- [139] Guillong, M.; Günther, D.; *Quasi 'non-destructive' laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry fingerprinting of sapphires*; Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy; **2001**; *56*; 1219-1231

- [140] Becker, J. S.; Matusch, A.; Wu, B.; *Bioimaging mass spectrometry of trace elements - recent advance and applications of LA-ICP-MS: A review*; Analytica Chimica Acta; **2014**; *835*; 1-18
- [141] Austin, C.; Hare, D.; Rawling, T.; McDonagh, A. M.; Doble, P.; *Quantification method for elemental bio-imaging by LA-ICP-MS using metal spiked PMMA films*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2010**; *25*; 722-725
- [142] Kutscher, D. J.; Fricker, M. B.; Hattendorf, B.; Bettmer, J.; Günther, D.; *Systematic studies on the determination of Hg-labelled proteins using laser ablation-ICPMS and isotope dilution analysis*; Analytical and Bioanalytical Chemistry; **2011**; *401*; 2691-2698
- [143] Gholap, D. S.; Izmer, A.; De Samber, B.; van Elteren, J. T.; Selih, V. S.; Evens, R.; De Schamphelaere, K.; Janssen, C.; Balcaen, L.; Lindemann, I.; Vincze, L.; Vanhaecke, F.; *Comparison of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry and micro-X-ray fluorescence spectrometry for elemental imaging in Daphnia magna*; Analytica Chimica Acta; **2010**; *664*; 19-26
- [144] Managh, A. J.; Edwards, S. L.; Bushell, A.; Wood, K. J.; Geissler, E. K.; Hutchinson, J. A.; Hutchinson, R. W.; Reid, H. J.; Sharp, B. L.; *Single Cell Tracking of Gadolinium Labeled CD4(+) T Cells by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*; Analytical Chemistry; **2013**; *85*; 10627-10634
- [145] Drescher, D.; Giesen, C.; Traub, H.; Panne, U.; Kneipp, J.; Jakubowski, N.; *Quantitative Imaging of Gold and Silver Nanoparticles in Single Eukaryotic Cells by Laser Ablation ICP-MS*; Analytical Chemistry; **2012**; *84*; 9684-9688
- [146] Wang, H. A. O.; Grolimund, D.; Van Loon, L. R.; Barmettler, K.; Borca, C. N.; Aeschlimann, B.; Gunther, D.; *High Spatial Resolution Quantitative Imaging by Cross-calibration Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Synchrotron Micro-X-ray Fluorescence Technique*; Chimia; **2012**; *66*; 223-228
- [147] Zaoralkova, L.; Hrdlicka, A.; Otruba, V.; Sulovsky, P.; Gilon, N.; Günther, D.; Kanicky, V.; *Investigation of multi-layered silicate ceramics using laser ablation optical emission spectrometry, laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, and electron microprobe analysis*; Chemical Papers; **2011**; *65*; 769-781
- [148] Pisonero, J.; Günther, D.; *Femtosecond Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Fundamentals and Capabilities for Depth Profiling Analysis*; Mass Spectrometry Reviews; **2008**; *27*; 609-623
- [149] Kanicky, V.; Kuhn, H. R.; Günther, D.; *Depth profile studies of ZrTiN coatings by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*; Analytical and Bioanalytical Chemistry; **2004**; *380*; 218-226
- [150] Pisonero, J.; Koch, J.; Walle, M.; Hartung, W.; Spencer, N. D.; Günther, D.; *Capabilities of femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for depth profiling of thin metal coatings*; Analytical Chemistry; **2007**; *79*; 2325-2333
- [151] Pisonero, J.; Krosiakova, I.; Günther, D.; Latkoczy, C.; *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for direct analysis of the spatial distribution of trace elements in metallurgical-grade silicon*; Analytical and Bioanalytical Chemistry; **2006**; *386*; 12-20
- [152] Simons, C.; Hanning, S.; Wegner, A.; Mans, C.; Janssen, A.; Kreyenschmidt, M.; Broekaert, J. A. C.; *Comparative study on the homogeneity of polymeric calibration materials using LA-ICP-MS*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2008**; *23*; 1038-1041
- [153] Dobney, A. M.; Mank, A. J. G.; Grobecker, K. H.; Conneely, P.; de Koster, C. G.; *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry as a tool for studying heterogeneity within polymers*; Analytica Chimica Acta; **2000**; *423*; 9-19
- [154] Srinivasan, R.; Maynebantou, V.; *Self-Developing Photoetching of Poly(Ethylene-Terephthalate) Films by Far Ultraviolet Excimer Laser-Radiation*; Applied Physics Letters; **1982**; *41*; 576-578
- [155] Garrison, B. J.; Srinivasan, R.; *Laser Ablation of Organic Polymers - Microscopic Models for Photochemical and Thermal-Processes*; Journal of Applied Physics; **1985**; *57*; 2909-2914
- [156] Srinivasan, V.; Smrtic, M. A.; Babu, S. V.; *Excimer Laser Etching of Polymers*; Journal of Applied Physics; **1986**; *59*; 3861-3867
- [157] Gorodetsky, G.; Kazyaka, T. G.; Melcher, R. L.; Srinivasan, R.; *Calorimetric and Acoustic Study of Ultraviolet-Laser Ablation of Polymers*; Applied Physics Letters; **1985**; *46*; 828-830
- [158] Lippert, T.; Dickinson, J. T.; *Chemical and spectroscopic aspects of polymer ablation: Special features and novel directions*; Chem Rev; **2003**; *103*; 453-485
- [159] Lippert, T.; Yabe, A.; Wokaun, A.; *Laser ablation of doped polymer systems*; Advanced Materials; **1997**; *9*; 105-119

- [160] Blanchet, G. B.; *Laser ablation and the unzipping of addition polymer*; Journal of Applied Physics; **1996**; *80*; 4082-4089
- [161] Pfeufer, W.; *Laser marking of plastic products*; Kunstst-Plast Eur; **2000**; *90*; 63-65
- [162] Miyaoka, S.; *Manufacturing Technology of the Compact Disk*; J Audio Eng Soc; **1982**; *30*; 546-546
- [163] Nakayama, Y.; Matsuda, T.; *Surface Microarchitectural Design in Biomedical Applications - Preparation of Microporous Polymer Surfaces by an Excimer-Laser Ablation Technique*; J Biomed Mater Res; **1995**; *29*; 1295-1301
- [164] Slocombe, A.; Li, L.; *Laser ablation machining of metal/polymer composite materials*; Applied Surface Science; **2000**; *154*; 617-621
- [165] Klotzbucher, T.; Braune, T.; Sigloch, S.; Hossfeld, J.; Neumeier, M.; Bauer, H. D.; Ehrfeld, W.; *Polymer microsystems by excimer laser ablation: From rapid prototyping to large number fabrication*; Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing Vi; **2001**; *4274*; 307-315
- [166] Ivanova, E. P.; Wright, J. P.; Pham, D.; Filipponi, L.; Viezzoli, A.; Nicolau, D. V.; *Polymer microstructures fabricated via laser ablation used for multianalyte protein microassay*; Langmuir; **2002**; *18*; 9539-9546
- [167] Jensen, M. F.; McCormack, J. E.; Helbo, B.; Christensen, L. H.; Christensen, T. R.; Geschke, O.; *Rapid prototyping of polymer microsystems via excimer laser ablation of polymeric moulds*; Lab Chip; **2004**; *4*; 391-395
- [168] Obata, K.; Sugioka, K.; Shimazawa, N.; Midorikawa, K.; *Fabrication of microchip based on UV transparent polymer for DNA electrophoresis by F-2 laser ablation*; Applied Physics a-Materials Science & Processing; **2006**; *84*; 251-255
- [169] Gerteisen, D.; *Realising a reference electrode in a polymer electrolyte fuel cell by laser ablation*; Journal of Applied Electrochemistry; **2007**; *37*; 1447-1454
- [170] Lee, S. H.; Lee, D. J.; Lee, C. K.; Lee, Y. H.; Wereley, S. T.; Oh, J. H.; *Direct fabrication of microelectrodes on a polymer substrate using selective ultrashort pulsed laser ablation of inkjet-printed Ag lines*; Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science; **2012**; *209*; 2142-2146
- [171] Bityurin, N.; Muraviov, S.; Alexandrov, A.; Malyshev, A.; *UV laser modifications and etching of polymer films (PMMA) below the ablation threshold*; Applied Surface Science; **1997**; *109*; 270-274
- [172] Laurens, P.; Bouali, M. O.; Meducin, F.; Sadras, B.; *Characterization of modifications of polymer surfaces after excimer laser treatments below the ablation threshold*; Applied Surface Science; **2000**; *154*; 211-216
- [173] Naessens, K.; Ottevaere, H.; Van Daele, P.; Baets, R.; *Flexible fabrication of microlenses in polymer layers with excimer laser ablation*; Applied Surface Science; **2003**; *208*; 159-164
- [174] Marshall, J.; Franks, J.; Abell, I.; Tye, C.; *Determination of Trace-Elements in Solid Plastic Materials by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **1991**; *6*; 145-150
- [175] Devalckenaere, M.; Jadin, A.; Kolev, K.; Laude, L. D.; *Excimer laser ablation of polycarbonate-based plastic substrates*; Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms; **1999**; *151*; 263-267
- [176] Stehrer, T.; Heitz, J.; Pedarnig, J. D.; Huber, N.; Aeschlimann, B.; Günther, D.; Scherndl, H.; Linsmeyer, T.; Wolfmeir, H.; Arenholz, E.; *LA-ICP-MS analysis of waste polymer materials*; Analytical and Bioanalytical Chemistry; **2010**; *398*; 415-424
- [177] Fordham, P. J.; Gramshaw, J. W.; Castle, L.; Crews, H. M.; Thompson, D.; Parry, S. J.; Mccurdy, E. D.; *Determination of Trace-Elements in Food Contact Polymers by Semiquantitative Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry - Performance Evaluation Using Alternative Multielement Techniques and in-House Polymer Reference Materials*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **1995**; *10*; 303-309
- [178] Russo, R. E.; Mao, X. L.; Liu, H. C.; Gonzalez, J.; Mao, S. S.; *Laser ablation in analytical chemistry - a review*; Talanta; **2002**; *57*; 425-451
- [179] Mank, A. J. G.; Mason, P. R. D.; *A critical assessment of laser ablation ICP-MS as an analytical tool for depth analysis in silica-based glass samples*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **1999**; *14*; 1143-1153
- [180] Weis, P.; Beck, H.; Gunther, D.; *Characterizing ablation and aerosol generation during elemental fractionation on absorption modified lithium tetraborate glasses using LA-ICP-MS*; Analytical and Bioanalytical Chemistry; **2005**; *381*; 212-224
- [181] Russo, R. E.; Mao, X. L.; Borisov, O. V.; Liu, H. C.; *Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2000**; *15*; 1115-1120

- [182] Odegard, M.; *Preparation of synthetic calibration materials for use in the microanalysis of oxide minerals by direct fusion in high-purity graphite electrodes: preliminary results for quartz and rutile*; Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis; **1999**; *23*; 173-186
- [183] Odegard, M.; Skar, O.; Schiellerup, H.; Pearson, N. J.; *Preparation of a synthetic titanite glass calibration material for in situ microanalysis by direct fusion in graphite electrodes: A preliminary characterisation by EPMA and LA-ICP-MS*; Geostandards and Geoanalytical Research; **2005**; *29*; 197-209
- [184] Flamigni, L.; Koch, J.; Günther, D.; *Experimental and theoretical investigations about the vaporization of laser-produced aerosols and individual particles inside inductively-coupled plasmas - Implications for the extraction efficiency of ions prior to mass spectrometry*; Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy; **2012**; *76*; 70-76
- [185] Flamigni, L.; Koch, J.; Wiltsche, H.; Brogioli, R.; Gschwind, S.; Günther, D.; *Visualization, velocimetry, and mass spectrometric analysis of engineered and laser-produced particles passing through inductively coupled plasma sources*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2012**; *27*; 619-625
- [186] Kuhn, H. R.; Günther, D.; *Laser ablation-ICP-MS: particle size dependent elemental composition studies on filter-collected and online measured aerosols from glass*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2004**; *19*; 1158-1164
- [187] Hu, Z. C.; Liu, Y. S.; Gao, S.; Hu, S. H.; Dietiker, R.; Günther, D.; *A local aerosol extraction strategy for the determination of the aerosol composition in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2008**; *23*; 1192-1203
- [188] Hattendorf, B.; Latkoczy, C.; Günther, D.; *Laser ablation-ICPMS*; Analytical Chemistry; **2003**; *75*; 341a-347a
- [189] Horn, I.; Guillon, M.; Günther, D.; *Wavelength dependant ablation rates for metals and silicate glasses using homogenized laser beam profiles - implications for LA-ICP-MS*; Applied Surface Science; **2001**; *182*; 91-102
- [190] Arrowsmith, P.; Hughes, S. K.; *Entrainment and Transport of Laser Ablated Plumes for Subsequent Elemental Analysis*; Applied Spectroscopy; **1988**; *42*; 1231-1239
- [191] Koch, J.; von Bohlen, A.; Hergenroder, R.; Niemax, K.; *Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2004**; *19*; 267-272
- [192] Figg, D. J.; Cross, J. B.; Brink, C.; *More investigations into elemental fractionation resulting from laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on glass samples*; Applied Surface Science; **1998**; *127*; 287-291
- [193] Mozna, V.; Pisonero, J.; Hola, M.; Kanicky, V.; Günther, D.; *Quantitative analysis of Fe-based samples using ultraviolet nanosecond and femtosecond laser ablation-ICP-MS*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2006**; *21*; 1194-1201
- [194] Koch, J.; Günther, D.; *Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements and remaining problems*; Analytical and Bioanalytical Chemistry; **2007**; *387*; 149-153
- [195] Walle, M.; Koch, J.; Tabersky, D.; Hametner, K.; Zhigadlo, N. D.; Katrych, S.; Karpinski, J.; Günther, D.; *Analyses of lithium-doped and pure magnesium diboride using ultraviolet nano- and femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2010**; *25*; 193-195
- [196] Fliegel, D.; Günther, D.; *Low pressure laser ablation coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry*; Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy; **2006**; *61*; 841-849
- [197] Pisonero, J.; Fliegel, D.; Günther, D.; *High efficiency aerosol dispersion cell for laser ablation-ICP-MS*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2006**; *21*; 922-931
- [198] Lindner, H.; Autrique, D.; Pisonero, J.; Günther, D.; Bogaerts, A.; *Numerical simulation analysis of flow patterns and particle transport in the HEAD laser ablation cell with respect to inductively coupled plasma spectrometry*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2010**; *25*; 295-304
- [199] Krosiakova, I.; Günther, D.; *Elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: evidence for mass load induced matrix effects in the ICP during ablation of a silicate glass*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2007**; *22*; 51-62
- [200] Miliszkiwicz, N.; Walas, S.; Tobiasz, A.; *Current approaches to calibration of LA-ICP-MS analysis*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2015**; *30*; 327-338
- [201] Tabersky, D.; Luechinger, N. A.; Rossier, M.; Reusser, E.; Hametner, K.; Aeschlimann, B.; Frick, D. A.; Halim, S. C.; Thompson, J.; Danyushevsky, L.; Günther, D.; *Development and characterization of custom-engineered and compacted nanoparticles as calibration materials for quantification using LA-ICP-MS*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2014**; *29*; 955-962

- [202] Garbe-Schönberg, D.; Müller, S.; *Nano-particulate pressed powder tablets for LA-ICP-MS*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2014**; *29*; 990-1000
- [203] Leite, T. D. F.; Escalfoni, R.; da Fonseca, T. C. O.; Miekeley, N.; *Determination of major, minor and trace elements in rock samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Progress in the utilization of borate glasses as targets*; Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy; **2011**; *66*; 314-320
- [204] Izgi, B.; Kayar, M.; *Determination of bromine and tin compounds in plastics using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)*; Talanta; **2015**; *139*; 117-122
- [205] Hoffmann, E.; Ludke, C.; Scholze, H.; Stephanowitz, H.; *Analytical Investigations of Tree-Rings by Laser-Ablation Icp-Ms*; Fresenius Journal of Analytical Chemistry; **1994**; *350*; 253-259
- [206] Feldmann, J.; Kindness, A.; Ek, P.; *Laser ablation of soft tissue using a cryogenically cooled ablation cell*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2002**; *17*; 813-818
- [207] Jackson, B.; Harper, S.; Smith, L.; Flinn, J.; *Elemental mapping and quantitative analysis of Cu, Zn, and Fe in rat brain sections by laser ablation ICP-MS*; Analytical and Bioanalytical Chemistry; **2006**; *384*; 951-957
- [208] Kindness, A.; Sekaran, C. N.; Feldmann, J.; *Two-dimensional mapping of copper and zinc in liver sections by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry*; Clinical Chemistry; **2003**; *49*; 1916-1923
- [209] Hoesl, S.; Neumann, B.; Techritz, S.; Linscheid, M.; Theuring, F.; Scheler, C.; Jakubowski, N.; Mueller, L.; *Development of a calibration and standardization procedure for LA-ICP-MS using a conventional ink-jet printer for quantification of proteins in electro- and Western-blot assays*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2014**; *29*; 1282-1291
- [210] Thompson, M.; Chenery, S.; Brett, L.; *Calibration Studies in Laser Ablation Microprobe - Inductively Coupled Plasma Atomic Emission-Spectrometry*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **1989**; *4*; 11-16
- [211] Cromwell, E. F.; Arrowsmith, P.; *Semiquantitative Analysis with Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry*; Analytical Chemistry; **1995**; *67*; 131-138
- [212] Kuhn, H. R.; Günther, D.; *A quantification strategy in laser ablation ICP-MS based on the transported aerosol particle volume determined by optical particle size measurement*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2006**; *21*; 1209-1213
- [213] Van Borm, W.; Lamberty, A.; Quevauviller, P.; *Collaborative study to improve the quality control of trace element determinations in polymers. Part 1. Interlaboratory study*; Fresenius Journal of Analytical Chemistry; **1999**; *365*; 361-363
- [214] Lamberty, A.; Van Borm, W.; Quevauviller, P.; *Collaborative study to improve the quality control of trace element determinations in polymers. Part 2. Certification of polyethylene reference materials (CRMs 680 and 681) for As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, and S content*; Fresenius Journal of Analytical Chemistry; **2001**; *370*; 811-818
- [215] Pauwels, J.; Lamberty, A.; Debievre, P.; Grobecker, K. H.; Bauspiess, C.; *Certified Reference Materials for the Determination of Cadmium in Polyethylene*; Fresenius Journal of Analytical Chemistry; **1994**; *349*; 409-411
- [216] Nakano, K.; Nakamura, T.; Nakai, I.; Kawase, A.; Imai, M.; Hasegawa, M.; Ishibashi, Y.; Inamoto, I.; Sudou, K.; Kozaki, M.; Tsuruta, A.; Ono, A.; Kakita, K.; Sakata, M.; *Preparation and certification of the new reference materials; Plastics (disk form, JSAC 0621-0625) for determination of mercury using X-ray fluorescent analysis*; Analytical Sciences; **2006**; *22*; 1265-1268
- [217] Nakano, K.; Nakamura, T.; Nakai, I.; Kawase, A.; Imai, M.; Hasegawa, M.; Ishibashi, Y.; Inamoto, I.; Sudou, K.; Kozaki, M.; Turuta, A.; Honma, H.; Ono, A.; Kakita, K.; Sakata, M.; *Plastic certified reference materials JSAC 0611 similar to 0615 for determination of hazardous constituents using X-ray fluorescent analysis*; Bunseki Kagaku; **2006**; *55*; 501-507
- [218] Nakano, K.; Nakamura, T.; Nakai, I.; Kawase, A.; Imai, M.; Hasegawa, M.; Ishibashi, Y.; Inamoto, I.; Sudou, K.; Kozaki, M.; Turuta, A.; Ono, A.; Kakita, K.; Sakata, M.; *Preparation and certification of the new certified reference materials, plastics (JSAC 0601-1, JSAC 0602-1) for determination of hazardous metal constituents*; Bunseki Kagaku; **2006**; *55*; 799-806
- [219] Nakano, K.; Nakamura, T.; Nakai, I.; Kawase, A.; Imai, M.; Hasegawa, M.; Ishibashi, Y. I.; Inamoto, I.; Sudou, K.; Kozaki, M.; Turuta, A.; Bando, A.; Ono, A.; Kakita, K.; Takimoto, K.; Sakata, M.; *Development of the certified reference materials, plastics (JSAC 0631, JSAC 0632) for determination of hazardous metals by X-ray fluorescence analysis*; Bunseki Kagaku; **2007**; *56*; 363-370
- [220] Nakano, K.; Nakamura, T.; Nakai, I.; Noro, J.; Kawase, A.; Hasegawa, M.; Ishibashi, Y.; Inamoto, I.; Sudou, K.; Kozaki, M.; Turuta, S.; Bando, A.; Ono, A.; Kakita, K.; Takimoto, K.; Sakata, M.;

- Development of certified reference materials, plastics (JSAC 0651-0655) for determination of bromine using X-ray fluorescence analysis*; Bunseki Kagaku; **2008**; 57; 469-475
- [221] Kimura, M.; Nakano, K.; Nakamura, T.; *Development of powdered polyethylene reference materials for X-ray fluorescence analysis of hazardous elements*; Bunseki Kagaku; **2008**; 57; 411-415
- [222] NMIJ; "Reference Material Certificate - NMIJ CRM 8102-a - Heavy Metals (Cd, Cr, Pb) in ABS Resin (Low-concentration Pellets)"; **2014**
- [223] NMIJ; "Reference Material Certificate - NMIJ CRM 8103-a - Heavy metals (Cd, Cr, Pb) in ABS resin - high concentration pellet"; **2014**
- [224] NMIJ; "Reference Material Certificate - NMIJ CRM 8104-a - Heavy metals (Cd, Cr, Pb) in ABS resin - low concentration disk"; **2014**
- [225] NMIJ; "Reference Material Certificate - NMIJ CRM 8106-a - Heavy metals (Cd, Cr, Pb) in ABS resin - high concentration disk"; **2009**
- [226] NMIJ; "Reference Material Certificate - NMIJ CRM 8112-a - Heavy Metals (Cd, Cr, Hg, Pb) in ABS Resin - Low Concentration Pellet"; **2007**
- [227] NMIJ; "Reference Material Certificate - NMIJ CRM 8113-a - Heavy Metals (Cd, Cr, Hg, Pb) in ABS Resin - High Concentration Pellet"; **2011**
- [228] NMIJ; "Reference Material Certificate - NMIJ CRM 8115-a - Heavy Metals (Cd, Cr, Hg, Pb) in ABS Resin - Low Concentration Disk"; **2007**
- [229] NMIJ; "Reference Material Certificate - NMIJ CRM 8116-a - Heavy Metals (Cd, Cr, Hg, Pb) in ABS Resin - High Concentration Disk"; **2011**
- [230] NMIJ; "Reference Material Certificate - NMIJ CRM 8123 - a - Heavy Metals (Cd, Cr, Hg, Pb) in PVC Resin Pellet - High Concentration"; **2009**
- [231] NMIJ; "Reference Material Certificate - NMIJ CRM 8133-a - Heavy Metals (Cd, Cr, Hg, Pb) in PP Resin Pellet- High Concentration"; **2008**
- [232] NMIJ; "Reference Material Certificate - NMIJ CRM 8136-a - Heavy Metals (Cd, Cr, Hg, Pb) in PP Resin Disk - High Concentration"; **2009**
- [233] *ISO Guide 35 Reference materials -- General and statistical principles for certification*; 3, **2006**.
- [234] Hemmerlin, M.; Mermet, J. M.; *Effect of the chemical form of the additives in poly(vinyl chloride) and poly(ethylene) materials on laser ablation efficiency using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*; Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy; **1997**; 52; 1687-1694
- [235] Todoli, J. L.; Mermet, J. M.; *Study of polymer ablation products obtained by ultraviolet laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*; Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy; **1998**; 53; 1645-1656
- [236] Resano, M.; Garcia-Ruiz, E.; Vanhaecke, F.; *Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the multi-element analysis of polymers*; Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy; **2005**; 60; 1472-1481
- [237] Frick, D. A.; Günther, D.; *Fundamental studies on the ablation behaviour of carbon in LA-ICP-MS with respect to the suitability as internal standard*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2012**; 27; 1294-1303
- [238] Longerich, H. P.; Jackson, S. E.; Gunther, D.; *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **1996**; 11; 899-904
- [239] Austin, C.; Fryer, F.; Lear, J.; Bishop, D.; Hare, D.; Rawling, T.; Kirkup, L.; McDonagh, A.; Doble, P.; *Factors affecting internal standard selection for quantitative elemental bio-imaging of soft tissues by LA-ICP-MS*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2011**; 26; 1494-1501
- [240] Guillong, M.; Heimgartner, P.; Kopajtic, Z.; Günther, D.; Gunther-Leopold, I.; *A laser ablation system for the analysis of radioactive samples using inductively coupled plasma mass spectrometry*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2007**; 22; 399-402
- [241] Horvath, M.; Guillong, M.; Izmer, A.; Kivel, N.; Restani, R.; Gunther-Leopold, I.; Coutureau, J. O.; Hellwig, C.; Gunther, D.; *Analysis of xenon gas inclusions in nuclear fuel using laser ablation ICP-MS*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2007**; 22; 1266-1274
- [242] Eggins, S. M.; *Laser ablation ICP-MS analysis of geological materials prepared as lithium borate glasses*; Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis; **2003**; 27; 147-162
- [243] Orihashi, Y.; Hirata, T.; *Rapid quantitative analysis of Y and REE abundances in XRF glass bead for selected GSJ reference rock standards using Nd-YAG 266 nm UV laser ablation ICP-MS*; Geochemical Journal; **2003**; 37; 401-412

- [244] Kantor, T.; *Electrothermal vaporization and laser ablation sample introduction for flame and plasma spectrometric analysis of solid and solution samples*; Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy; **2001**; *56*; 1523-1563
- [245] Baumann, H.; *Solid Sampling with Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry - a Survey*; Fresenius Journal of Analytical Chemistry; **1992**; *342*; 907-916
- [246] Itina, T. E.; Voloshko, A.; *Nanoparticle formation by laser ablation in air and by spark discharges at atmospheric pressure*; Applied Physics B-Lasers and Optics; **2013**; *113*; 473-478
- [247] Sasaki, T.; Terauchi, S.; Koshizaki, N.; Umehara, H.; *The preparation of iron complex oxide nanoparticles by pulsed-laser ablation*; Applied Surface Science; **1998**; *127*; 398-402
- [248] Koch, J.; Gunther, D.; *Review of the State-of-the-Art of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*; Applied Spectroscopy; **2011**; *65*; 155a-162a
- [249] Fu, G. S.; Wang, Y. L.; Chu, L. Z.; Zhou, Y.; Yu, W.; Han, L.; Peng, Y. C.; *The size distribution of Si nanoparticles prepared by pulsed-laser ablation in pure He, Ar or Ne gas*; Europhysics Letters; **2005**; *69*; 758-762
- [250] I., Z.: *Nanopartikel: Lasergenerierte Herstellung keramischer Nanopartikel - Aerosole*; 1. Edition; Diplomica Verlag, **2010**.
- [251] Hinds, W. C.: *Aerosol technology - Properties, Behaviour, and Measurement of Airborne Particles*; Second Edition; John Wiley and Sons, inc, **1999**.
- [252] Semaltianos, N. G.; *Nanoparticles by Laser Ablation*; Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences; **2010**; *35*; 105-124
- [253] Hergenroder, R.; *Laser-generated aerosols in laser ablation for inductively coupled plasma spectrometry*; Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy; **2006**; *61*; 284-300
- [254] Ullmann, M.; Friedlander, S. K.; Schmidt-Ott, A.; *Nanoparticle formation by laser ablation*; Journal of Nanoparticle Research; **2002**; *4*; 499-509
- [255] Xu, R. L.; *Light scattering: A review of particle characterization applications*; Particuology; **2015**; *18*; 11-21
- [256] Takahashi, K.; Itoh, M.; *Laser Dynamic Light-Scattering Spectroscopy and Its Application to Aerosol Dynamics Studies - Summary*; J Aerosol Sci; **1990**; *21*; S135-S139
- [257] Picard, P.; Michaud, D.; Baril, M.; *A microscope-based particle counting system for determining collected aerosol mass during the calibration of a cascade impactor*; Aerosol Science and Technology; **1999**; *31*; 350-357
- [258] Gebhart, J.; *Funktionsweise und Eigenschaften optischer Partikelzähler*; tm - Technisches Messen; **1989**; 192-203
- [259] Mie, G.; *Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions*; Annalen Der Physik; **1908**; *25*; 377-445
- [260] *Series 3080 Electrostatic Classifiers - Instruction Manuel TSf*; **2005**
- [261] Stommel, Y. G.; Riebel, U.; *A corona-discharge-based aerosol neutralizer designed for use with the SMPS-system*; J Electrostat; **2005**; *63*; 917-921
- [262] Wiedensohler, A.; *An Approximation of the Bipolar Charge-Distribution for Particles in the Sub-Micron Size Range*; J Aerosol Sci; **1988**; *19*; 387-389
- [263] Han, B. W.; Shimada, M.; Okuyama, K.; Choi, M.; *Classification of monodisperse aerosol particles using an adjustable soft X-ray charger*; Powder Technol; **2003**; *135*; 336-344
- [264] Lee, H. M.; Kim, C. S.; Shimada, M.; Okuyama, K.; *Bipolar diffusion charging for aerosol nanoparticle measurement using a soft X-ray charger*; J Aerosol Sci; **2005**; *36*; 813-829
- [265] Yun, K. M.; Lee, S. Y.; Iskandar, F.; Okuyama, K.; Tajima, N.; *Effect of X-ray energy and ionization time on the charging performance and nanoparticle formation of a soft X-ray photoionization charger*; Adv Powder Technol; **2009**; *20*; 529-536
- [266] Flagan, R. C. B., P., Willeke, K.: *Electrical Techniques. In Aerosol Measurements Principles, Techniques, and Applications*; Wiley-Interscience: New York, **2001**.
- [267] Coquelin, L.; Fischer, N.; Motzkus, C.; Mace, T.; Gensdarmes, F.; Le Brusquet, L.; Fleury, G.; *Aerosol size distribution estimation and associated uncertainty for measurement with a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)*; J Phys Conf Ser; **2013**; 429
- [268] Cheng, M. D.; Ford, E. A.; DePaoli, D. W.; Kenik, E. A.; Angelini, P.; *Validation of TiO₂ particle-size distribution measured by scanning mobility particle sizer*; Industrial & Engineering Chemistry Research; **2007**; *46*; 6269-6272
- [269] Mills, J. B.; Park, J. H.; Peters, T. M.; *Comparison of the DiSCmini Aerosol Monitor to a Handheld Condensation Particle Counter and a Scanning Mobility Particle Sizer for Submicrometer Sodium Chloride and Metal Aerosols*; J Occup Environ Hyg; **2013**; *10*; 250-258

- [270] Weigel, R.; *Ultrafeine Aerosolpartikel in der Stratosphäre: Charakterisierung eines Kondensationskernzählers und in-situ-Messungen in polaren, mittleren und tropischen Breiten*; Johannes Gutenberg – Universität Mainz; **2005**
- [271] Hulst, H. C. v. d.: *Light scattering by small particles*; Dover Publications, Inc: New York, **1981**.
- [272] Wagner, P. E.: *Aerosol growth by condensation - Aerosol Microphysics II*; Springer-Verlag: Berlin, **1982**.
- [273] Neumann, H. J.; Dirnagl, K.; *Estimation of Aerosol Size Distribution from Cascade Impactor Measurements*; Staub Reinhalt Luft; **1983**; *43*; 162-166
- [274] Pilat, M. J.; Ensor, D. S.; Bosch, J. C.; *Cascade Impactor for Sizing Particulates in Emission Sources*; American Industrial Hygiene Association Journal; **1971**; *32*; 508-&
- [275] May, K. R.; *The Cascade Impactor - an Instrument for Sampling Coarse Aerosols*; Journal of Scientific Instruments; **1945**; *22*; 187-195
- [276] Dunbar, C.; Kataya, A.; Tiangbe, T.; *Reducing bounce effects in the Andersen cascade impactor*; International Journal of Pharmaceutics; **2005**; *301*; 25-32
- [277] Mitchell, R. I.; Pilcher, J. M.; *Improved Cascade Impactor For ... Measuring Aerosol Particle Sizes In*; Ind Eng Chem; **1959**; *51*; 1039-1042
- [278] Liu, C. Y.; Mao, X. L.; Gonzalez, J.; Russo, R. E.; *Study of particle size influence on laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using an in-line cascade impactor*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2005**; *20*; 200-203
- [279] Matschat, R.; Hassler, J.; Traub, H.; Dette, A.; *Multielement trace determination in SiC powders: assessment of interlaboratory comparisons aimed at the validation and standardization of analytical procedures with direct solid sampling based on ETV-ICP-OES and DC-arc-OES*; Analytical and Bioanalytical Chemistry; **2005**; *383*; 1060-1074
- [280] Kantor, T.; Hassler, J.; Forster, O.; *Determination of trace metals in industrial boron carbide by solid sampling optical emission spectrometry. Optimization of DC arc excitation (current, atmosphere and chemical modifier)*; Microchimica Acta; **2006**; *156*; 231-243
- [281] Richter, S.: *Plasma Spectrochemistry in Material Sciences–Theory and Recent Applications*; John Wiley & Sons, **2013**.
- [282] Zhou, Z. D.; Zhou, K. Z.; Hou, X. D.; Luo, H.; *Arc/Spark optical emission spectrometry: Principles, instrumentation, and recent applications*; Appl Spectrosc Rev; **2005**; *40*; 165-185
- [283] Florian, K.; Hassler, J.; Hudak, A.; Matherny, M.; *Direct spectrometry of solids in view of information characteristics*; Fresenius Journal of Analytical Chemistry; **1999**; *363*; 160-164
- [284] Florian, K.; Hassler, J.; Surova, E.; *Dc arc spectrometry of solids: some new aspects of an old method*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **1999**; *14*; 559-564
- [285] Röntgen, W. C.; *Über eine neue Art von Strahlen*; Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft zu Würzburg; **1895**; 132
- [286] Kadachi, A. N.; Al-Eshaikh, M. A.; *Limits of detection in XRF spectroscopy*; X-Ray Spectrometry; **2012**; *41*; 350-354
- [287] Rackwitz, V.; Ostermann, M.; Panne, U.; Hodoroaba, V. D.; *Performance of mu-XRF with SEM/EDS for trace analysis on the example of RoHS relevant elements - measurement, optimisation and prediction of the detection limits*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2013**; *28*; 1466-1474
- [288] Wang, H. J.; Wang, M.; Wang, B.; Meng, X. Y.; Wang, Y.; Li, M.; Feng, W. Y.; Zhao, Y. L.; Chai, Z. F.; *Quantitative imaging of element spatial distribution in the brain section of a mouse model of Alzheimer's disease using synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2010**; *25*; 328-333
- [289] West, M.; Ellis, A. T.; Potts, P. J.; Strelis, C.; Vanhoof, C.; Wobrauschek, P.; *2014 Atomic Spectrometry Update - a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2014**; *29*; 1516-1563
- [290] West, M.; Ellis, A. T.; Potts, P. J.; Strelis, C.; Vanhoof, C.; Wegrzynek, D.; Wobrauschek, P.; *2013 Atomic spectrometry update-A review of advances in X-ray fluorescence spectrometry*; Journal of Analytical Atomic Spectrometry; **2013**; *28*; 1544-1590
- [291] Aldrian, A.; Ledersteger, A.; Pomberger, R.; *Monitoring of WEEE plastics in regards to brominated flame retardants using handheld XRF*; Waste Manage; **2015**; *36*; 297-304
- [292] Metz, U.; Hoffmann, P.; Weinbruch, S.; Ortner, H. M.; *A Comparison of X-Ray-Fluorescence Spectrometric (Xrf) Techniques for the Determination of Metal Traces, Especially in Plastics*; Mikrochimica Acta; **1994**; *117*; 95-108

- [293] Fink, H.; Panne, U.; Theisen, M.; Niessner, R.; Probst, T.; Lin, X.; *Determination of metal additives and bromine in recycled thermoplasts from electronic waste by TXRF analysis*; Fresenius Journal of Analytical Chemistry; **2000**; *368*; 235-239
- [294] Feldhaus, J.; Krikunova, M.; Meyer, M.; Moller, T.; Moshhammer, R.; Rudenko, A.; Tschentscher, T.; Ullrich, J.; *AMO science at the FLASH and European XFEL free-electron laser facilities*; J Phys B-at Mol Opt; **2013**; *46*
- [295] Leonardo, T.; Farhi, E.; Boisson, A. M.; Vial, J.; Cloetens, P.; Bohic, S.; Rivasseau, C.; *Determination of elemental distribution in green micro-algae using synchrotron radiation nano X-ray fluorescence (SR-nXRF) and electron microscopy techniques - subcellular localization and quantitative imaging of silver and cobalt uptake by Coccomyxa actinabiotis*; Metallomics; **2014**; *6*; 316-329
- [296] Pantelouris, A.; Modrow, H.; Pantelouris, M.; Hormes, J.; Reinen, D.; *The influence of coordination geometry and valency on the K-edge absorption near edge spectra of selected chromium compounds*; Chemical Physics; **2004**; *300*; 13-22
- [297] Koningsberger, D. C.; Prins, R.; *X-ray Absorption: Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*; Wiley: New York, **1988**.
- [298] Kohlrausch, F.; *Praktische Physik*; B. G. Teubner: Stuttgart, **1968**.
- [299] Hübschmann, U.; Links, E.; *Handwerk und Technik*, **2000**.
- [300] Andrae, J. L.; *The methods of floatation for the determination of density of homogenic solid bodies*; Z Phys Chem-Stoch Ve; **1911**; *76*; 491-496
- [301] Wyant, J. C.; *White light interferometry*; P Soc Photo-Opt Ins; **2002**; *4737*; 98-107
- [302] Baryshev, S. V.; Erck, R. A.; Moore, J. F.; Zinovev, A. V.; Tripa, C. E.; Veryovkin, I. V.; *Characterization of Surface Modifications by White Light Interferometry: Applications in Ion Sputtering, Laser Ablation, and Tribology Experiments*; Jove-J Vis Exp; **2013**
- [303] Fisher, B. T.; Hahn, D. W.; *Determination of Excimer laser ablation rates of corneal tissue using wax impressions of ablation craters and white-light interferometry*; Ophthal Surg Las Im; **2004**; *35*; 41-51
- [304] Wong, B. J. F.; Amato, D. E.; Liaw, L. H. L.; Berns, M. W.; Neev, J.; *Surface Characterization of Laser Ablated Hard Tissue - a Comparison of Scanning White Light Interferometry and Electron Microscopy*; Optical Biophysics, Proceedings Of; **1995**; *2390*; 68-75
- [305] Knoll, M.; Ruska, E.; *The Electron Microscope*; Z Phys; **1932**; *78*; 318-339
- [306] Ruska, E.; *The Development of the Electron-Microscope and of Electron-Microscopy*; Bioscience Rep; **1987**; *7*; 607-629
- [307] Cremer, C.; *Lokalisationsmikroskopie - Lichtmikroskopie unterhalb des Abbe-Limits*; Phys. Unserer Zeit; **2011**; *1*; 21-29
- [308] Rosenauer, A.; Krause, F. F.; Muller, K.; Schowalter, M.; Mehrtens, T.; *Conventional Transmission Electron Microscopy Imaging beyond the Diffraction and Information Limits*; Physical Review Letters; **2014**; *113*
- [309] Lee, M. R.; *Transmission electron microscopy (TEM) of Earth and planetary materials: A review*; Mineral Mag; **2010**; *74*; 1-27
- [310] Gordon, R. E.; *Electron Microscopy: A Brief History and Review of Current Clinical Application*; Histopathology: Methods and Protocols; **2014**; *1180*; 119-135
- [311] Johansson, S.; Moverare, J.; Peng, R.; *Recent Applications of Scanning Electron Microscopy*; Prakt Metallogr-Pr M; **2013**; *50*; 810-820
- [312] Nagayama, K.; *Biological Applications of Phase-Contrast Electron Microscopy*; Electron Microscopy: Methods and Protocols, 3rd Edition; **2014**; *1117*; 385-399
- [313] Thompson, A. C.; *X-Ray Data Booklet*; Third Edition, **2009**.
- [314] Brandrup, J.; Immergut, E. H.; *Polymer Handbook*; Third Edition; John Wiley & Sons: London, **1989**.
- [315] Cowie, J. M. G.; *Polymers: Chemistry & Physics of modern Materials*; 2nd edition; Chapman and Hall, **1991**.
- [316] Domininghaus, H.; *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*; 5th; Springer: Berlin Heidelberg, **1998**.
- [317] Ehrenstein, G.; Riedel, G.; Trawiel, P.; *Thermal Analysis of Plastics*; 1st edition; Hanser: München, **2004**.
- [318] *GESTIS-Stoffdatenbank*;
- [319] Brunsch, S.; *Strukturuntersuchung zum Einbau von Fremdionen und nanoskaligen Silberteilchen in Silikatgläser mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie*; ; **2000**
- [320] Deiting, D.; *Characterization of the homogeneity of in-house polymer standards produced by a novel preparation method applying LA-ICP-MS and μ -XRF*; **paper in progress**

- [321] Yunker, P. J.; Still, T.; Lohr, M. A.; Yodh, A. G.; *Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions*; Nature; **2011**; 476; 308-311
- [322] Glaus, R.; Kaegi, R.; Krumeich, F.; Gunther, D.; *Phenomenological studies on structure and elemental composition of nanosecond and femtosecond laser-generated aerosols with implications on laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*; Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy; **2010**; 65; 812-822
- [323] Dewalle, P.; Vendel, J.; Weulersse, J. M.; Herve, P.; Decobert, G.; *Characterization of Aerosols Generated by Nanosecond Laser Ablation of an Acrylic Paint*; Aerosol Science and Technology; **2010**; 44; 902-915
- [324] Dewalle, P.; Vendel, J.; Weulersse, J. M.; Herve, P.; Decobert, G.; *Influence of Carrier Gas Flow Rate, Laser Repetition Rate, and Fluence on the Size Distribution and Number of Nanoparticles Generated Per Laser Shot During Paint Laser Ablation*; Aerosol Science and Technology; **2011**; 45; 1429-1440
- [325] Ogawa, K.; Vogt, T.; Ullmann, M.; Johnson, S.; Friedlander, S. K.; *Elastic properties of nanoparticle chain aggregates of TiO₂, Al₂O₃, and Fe₂O₃ generated by laser ablation*; Journal of Applied Physics; **2000**; 87; 63-73

Danksagung

Die letzten Worte möchte ich dazu nutzen all jenen zu danken durch deren Unterstützung in praktischen sowie theoretischen Belangen diese Arbeit erst möglich wurde.

Für die Möglichkeit der Anfertigung der Dissertation an seinem Lehrstuhl und an der BAM möchte ich Herrn Prof. Dr. Ulrich Panne danken.

Dr. Norbert Jakubowski ermöglichte mir die Ausarbeitung der Arbeit in seinem Fachbereich der anorganischen Spurenanalytik und war stets ein sehr angenehmer Diskussionspartner, der viele neue Ideen und Aspekte in das Thema einbrachte.

Besonderer Dank geht an meine internen Betreuer Dr. Heike Traub und Dr. Silke Richter, die mich durch Rat und Tat in jeder Phase der Arbeit nach besten Möglichkeiten unterstützt haben.

Für die Einarbeitung in die Spurenanalyse und die Einführung in die Messungen von Lösungen mittels ICP-MS möchte ich Andreas Schulz danken, der auch immer ein offenes Ohr für alle praktischen Probleme im Zusammenhang mit der Ausarbeitung der Arbeit hatte.

Die Erfahrungen auf dem Gebiet des Probenaufschlusses von Antje Cossmer und Angela Meckelburg bildeten die Grundlage der Bestimmung der Elementgehalte der Proben. Ferner standen mir die beiden auch im Labor mit ihrer freundlichen Art bei kleinen und größeren Problemen zur Seite.

Angelika Dette möchte ich für die Einführung in die Feststofftechniken der ETV-ICP-OES sowie DC-arc-OES danken.

Bei der Elementaranalyse der Kunststoffproben konnte ich auf die Erfahrung von Erika Labsch aufbauen.

Die Messungen am Elektronenspeicherring wurden durch Dr. Heinrich Riesemeier und Dr. Uwe Reinholz möglich gemacht. Weitere Messungen mittels Röntgenstrahlung konnten nach Anleitung von Dr. Markus Ostermann an der mobilen RFA durchgeführt werden.

Olivia Netzband und Michaela Lagleder gilt mein Dank für die Einweisung in die Mikroskopie, sowie Matthias Weise für die Einarbeitung in die Weißlichtinterferometrie. Durch die Verwendung der Elektronenmikroskopie mit Hilfe von Ines Feldmann konnten deutlich kleinere Dimensionen charakterisiert werden.

Mein großer Dank gilt ebenfalls Dr. Stefan Seeger und Monika Rothhard. Durch ihre Unterstützung konnten die durch die Laserablation generierten Aerosole analytisch untersucht werden.

Auch möchte ich meinen Kooperationspartnern der Fachhochschule Münster Prof. Dr. Martin Kreyenschmidt sowie Daniel Deiting und den beteiligten Industriepartnern (Thermo Fis-

Danksagung

her und S-prep) für die Zusammenarbeit und die sehr interessanten und anregenden Diskussionsrunden danken.

Das Gesamtprojekt wurde über das Bundesministerium für Bildung und Forschung finanziert. Für die großzügigen Mittelzuwendungen unter der Förderkennziffer 17023X10 sei auch ihnen gedankt.

Des Weiteren möchte ich dem gesamten Fachbereich I.1 und im Besonderen meinen Bürokolleginnen Jana Lingott und Janine Richter für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die konstruktiven Beiträge bei der Arbeit danken.

Zu guter Letzt einen ganz besonderen Dank denjenigen, die mich auf unglaubliche Art in allen Belangen unterstützten. Meinen Eltern Steffi und Thomas.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Ich versichere, dass diese Arbeit in dieser oder anderer Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt wurde. Der Inhalt der geltenden Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I der Humboldt Universität zu Berlin vom 18. November 2014 ist mir bekannt.

Berlin, den

Fabian Börno