

**Quantitative Bestimmung von  
Schwefel mit der High-Resolution-  
Continuum-Source-  
Molekülabsorptionsspektrometrie in  
unterschiedlichen Probenmatrices**

**Dissertation**

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

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

von Frau Diplomchemiker (Umweltchemie) Gisa Baumbach  
geboren am 29.04.1986 in Haldensleben

Gutachter:

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

Tag der Verteidigung: 20.05.2015

## Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
BCP	background correction pixel, Untergrund-Korrektur-Pixel
BCR	Community Bureau of Reference
BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung
CCD	charge coupled device, ladungsgekoppeltes Bauteil
CRM	zertifiziertes Referenzmaterial
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
F-AAS	Flammen-AAS
GF-AAS	Graphitrohr-AAS
HG	Hauptgruppe
HKL	Hohlkathodenlampe
HPLC	High Performance Liquid Chromatography, Hochleistungsflüssig- chromatographie
HR-CS-AAS	High-Resolution-Continuum-Source-AAS, Hochauflösende-Kontinuum- Strahler-AAS
IBC	iterative background correction, interative Untergrundkorrektur
IC	Ionenchromatographie
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
MAS	Molekülabsorptionsspektrometrie
MS	Massenspektrometrie
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
NCS	China National Analysis Centre for Iron and Steel
NEC	nationale Emissionshöchstmengen
NDIR	nichtdispersive Infrarotspektrometrie
NIR	nahes Infrarot
NWG	Nachweisgrenze
OES	Optische Emissionsspektrometrie

Die vorliegende Arbeit ist thematisch ergänzend zu der Dissertation von Dr. Tobias Limburg. Daher wurde versucht gleiche Abkürzungen und Formelzeichen zu verwenden, um dem Leser beider Arbeiten das Verständnis zu erleichtern.

PNS	Probennahmestelle
ppb	parts per billion, Teile pro Milliarde
ppm	parts per million, Teile pro Million
ppt	parts per trillion, Teile pro Trillion
PVSA	peak volume selected absorbance, Peakvolumen der ausgewählten Absorption
PW	Prüfwert
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
TRFA	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse
UV	Ultraviolett
VB	Vertrauensbereich
VIS	visible, sichtbar
WFF	Wiederfindungsfunktion
WFR	Wiederfindungsrate
ZUK	Zeemann-Untergrundkorrektur

Die vorliegende Arbeit ist thematisch ergänzend zu der Dissertation von Dr. Tobias Limburg. Daher wurde versucht gleiche Abkürzungen und Formelzeichen zu verwenden, um dem Leser beider Arbeiten das Verständnis zu erleichtern.

## Formelverzeichnis

$A$	Extinktion
$A_i$	aufsummierte Peakflächenextinktion über bestimmte Pixelzahl
$A_{i,int}$	aufsummierte Extinktion über bestimmte Pixelzahl
$a$	Achsenabschnitt der Kalibriergeraden
$B$	Rotationskonstante
$b$	Steigung der Kalibriergeraden (Empfindlichkeit)
$c$	Konzentration
$c_L$	Lichtgeschwindigkeit
$d$	Weglänge, Schichtdicke einer Küvette
$DS^2$	Differenz der Varianzen
$E_D$	Dissoziationsenergie
$E_{el}$	Elektronenanregungsenergie
$E_{rot}$	Rotationsenergie
$E_{tot}$	Gesamtenergie
$E_v$	Schwingungsenergie
$\hat{F}$	kritischer F-Wert
$f$	Zahl der Freiheitsgrade
$h$	Plancksche Konstante
$\hbar$	Plancksches Wirkungsquantum, $\hbar = h/2\pi$
$I_t$	Trägheitsmoment
$I$	Intensität der abgeschwächten Strahlung
$I_0$	Intensität der Ausgangsstrahlung
$i$	Laufvariable
$J$	Rotationsquantenzahl
$j$	Laufvariable
$k$	Kehrwert der vorgegebenen Messunsicherheit
$k_k$	Kraftkonstante
$L^2$	Drehimpulsquadrat
$M$	Metall

---

$m$	Zahl der Proben
$N$	Zahl Kalibrierstandards
$N_i$	Zahl der Analysen
$N_a$	Zahl der Analytmessungen
$N_C$	Zahl der Kalibrierstandards für die Kalibriergeradenmethode
$N_L$	Zahl der Kalibrierstandards für die Leerwertbestimmung
$n$	Gesamtzahl aller Analysen
$n_j$	Zahl der Parallelbestimmungen
$P$	Wahrscheinlichkeit
$Q_{xx}$	Summe der Abweichungsquadrate
$Q_{ges}$	Quadratsumme insgesamt
$Q_{in}$	Quadratsumme innerhalb der Gruppen
$Q_{zw}$	Quadratsumme zwischen den Gruppen
$RSD$	relative Standardabweichung
$S$	Gesamtspin
$s$	Standardabweichung
$s_d$	gemittelte Standardabweichung zweier Analysenserien
$s^2$	Varianz der Messwerte
$s^2_{in}$	Varianz innerhalb der Gruppen
$s^2_{zw}$	Varianz zwischen den Gruppen
$s_L$	Standardabweichung bei der Bestimmung des Leerwertes
$s_{rel}$	relative Standardabweichung
$s_{xo}$	Verfahrensstandardabweichung
$s_{y,x}$	Reststandardabweichung
$t_{f,\alpha}$	Quantil der t-Verteilung
$T_{Pyro}$	Pyrolysetemperatur
$T_{Verd}$	Molekülbildungs- / Verdampfungstemperatur
$V_{xo}$	relative Verfahrensstandardabweichung
$X$	Anion
$\bar{x}$	Mittelwert
$\bar{\bar{x}}$	Gesamtmittelwert

---

$x_{BG}$	Gehalt an der Bestimmungsgrenze
$x_{EG}$	Gehalt an der Erfassungsgrenze
$x_{NG}$	Gehalt an der Nachweisgrenze
$y$	Messwert
$\bar{y}$	Mittelwert der Extinktionswerte aus der Kalibrierung
$\hat{\bar{y}}$	Mittelwert der Extinktionswerte der Analysenprobe
$y_L$	Leerwert
$\alpha$	Signifikanzniveau (Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art)
$\beta$	Signifikanzniveau (Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art)
$\Delta$	Gesamtdrehimpuls für $\Lambda = 3$
$\Delta\nu$	Schwingungsübergang
$\Delta x$	Vertrauensbereich
$\varepsilon$	spektrale Absorptionskoeffizient
$\Lambda$	Gesamtdrehimpuls
$\mu$	reduzierte Masse des Teilchens
$\Pi$	Gesamtdrehimpuls für $\Lambda = 2$
$\Sigma$	Gesamtdrehimpuls für $\Lambda = 1$
$\nu$	Schwingungsquantenzahl
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\omega$	Frequenz der Schwingung

## Abkürzungsverzeichnis

## Formelverzeichnis

<b>1. Einführung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretischer Teil</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Schwefel</b>	<b>3</b>
2.1.1 Vorkommen und Verwendung	3
2.1.2 Methoden zur Bestimmung von Schwefel	5
2.1.2.1 <i>Gaschromatographie</i>	5
2.1.2.2 <i>Gravimetrie</i>	6
2.1.2.3 <i>Induktiv-gekoppelte-Plasma-Emissions- und Massenspektrometrie</i>	7
2.1.2.4 <i>Ionenchromatographie</i>	7
2.1.2.5 <i>Neutronenaktivierungsanalyse</i>	8
2.1.2.6 <i>Nichtdispersive Infrarotspektrometrie</i>	9
2.1.2.7 <i>Röntgenfluoreszenzanalyse</i>	9
2.1.2.8 <i>UV/VIS-Spektralphotometrie</i>	10
<b>2.2 High-Resolution-Contium-Source-Atomabsorptionsspektrometrie/ Molekülabsorptionsspektrometrie</b>	<b>12</b>
2.2.1 Grundlagen der Molekülabsorptionsspektrometrie (MAS)	12
2.2.1.1 <i>Elektronenanregungsspektren</i>	12
2.2.1.2 <i>Schwingungsspektren</i>	13
2.2.1.3 <i>Rotationsspektren</i>	15

---

<b>2.2.2 High-Resolution-Contiuum-Source-AAS/MAS</b>	<b>17</b>
<i>2.2.2.1 Aufbau und Funktionsweise eines HR-CS-Spektrometers</i>	<i>18</i>
<i>2.2.2.2 Untergrundkorrektur</i>	<i>20</i>
<i>2.2.2.3 Stand des Wissens</i>	<i>21</i>
<b>2.3 Methodvalidierung</b>	<b>22</b>
<b>2.3.1 Präzision</b>	<b>22</b>
<b>2.3.2 Richtigkeit</b>	<b>23</b>
<b>2.3.3 Robustheit</b>	<b>23</b>
<b>2.3.4 Linearität</b>	<b>24</b>
<b>2.3.5 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze</b>	<b>25</b>
<b>2.3.6 Statistische Verfahren</b>	<b>28</b>
<i>2.3.6.1 F-Test</i>	<i>28</i>
<i>2.3.6.2 t-Test</i>	<i>28</i>
<i>2.3.6.3 Varianzanalyse</i>	<i>29</i>
<b>3. Methodenentwicklung</b>	<b>30</b>
<b>3.1 Gerät und Messbedingungen</b>	<b>30</b>
<b>3.2 Reagenzien und Probenvorbereitung</b>	<b>31</b>
<b>3.3 Signalsoptimierung</b>	<b>31</b>
<b>3.3.1 Voruntersuchungen</b>	<b>31</b>
<i>3.3.1.1 Metallsulfide</i>	<i>36</i>
<i>3.3.1.2 Signalsoptimierung für Zinnsulfid</i>	<i>37</i>
<b>3.3.2 Erneute Signalsoptimierung</b>	<b>42</b>

---

3.3.3	Auswertung des Extinktionssignales	44
3.4	Schlussfolgerungen	47
3.5	Methodenvalidierung	48
3.5.1	Analytische Kenngrößen	48
3.5.1.1	<i>Linearität</i>	48
3.5.1.2	<i>Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze</i>	49
3.5.1.3	<i>Richtigkeit</i>	50
3.5.2	Interferenzen	51
3.6	Schlussfolgerung	53
4.	Methodenentwicklung für die Feststoff-MAS	54
4.1	Gerät und Messbedingungen	54
4.2	Reagenzien und Probenvorbereitung	56
4.3	Signaloptimierung	57
4.3.1	Einfluss von Modifiern	57
4.3.2	Optimierung des Temperatur-Zeit-Programmes	59
4.4	Methodenvalidierung	61
4.4.1	Linearität	61
4.4.2	Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze	64
4.4.3	Richtigkeit	65
4.5	Schlussfolgerung	65

---

<b>5. Methodenentwicklung für organische Lösungsmittel</b>	<b>67</b>
<b>5.1 Reagenzien und Probenvorbereitung</b>	<b>67</b>
<b>5.2 Signaloptimierung</b>	<b>67</b>
5.2.1 Einfluss von Modifiern	67
5.2.2 Optimierung des Temperatur-Zeit-Programmes	68
<b>5.3 Methodvalidierung</b>	<b>71</b>
5.3.1 Linearität	71
5.3.2 Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze	72
5.3.3 Richtigkeit	73
<b>5.4 Schlussfolgerung</b>	<b>74</b>
<b>6. Untersuchungen an Realproben</b>	<b>75</b>
<b>6.1 Analyse von Schwefel in Kohle</b>	<b>75</b>
6.1.1 Vorkommen und Bedeutung	75
6.1.2 Reagenzien und Probenvorbereitung	77
6.1.3 Bestimmung nach Mikrowellenaufschluss	78
6.1.4 Ergebnisse mit direkter Feststoffanalyse	79
6.1.5 Vergleich der beiden Techniken	80
<b>6.2 Bestimmung von Schwefel in Mineralölen</b>	<b>82</b>
6.2.1 Mineralöle	82
6.2.2 Reagenzien und Probenvorbereitung	83
6.2.3 Ergebnisse und Diskussion	83

<b>6.3 Schwefelbestimmung in wässrigen Proben</b>	<b>84</b>
6.3.1 Reagenzien und Probenvorbereitung	84
6.3.2. Analyse von Gewässerproben	85
6.3.3 Bestimmung der Schwefelkonzentration in Mineralwasser	86
<b>6.4 Schlussfolgerung</b>	<b>87</b>
<b>7. Zusammenfassung</b>	<b>89</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	
<b>Anhang</b>	
<b>Danksagung</b>	
<b>Selbstständigkeitserklärung</b>	

## 1. Einführung

Schwefel kommt gediegen in einigen Lagerstätten, oder in gebundener Form, vor [1]. Er fällt außerdem bei der Reinigung von Raffinerieprodukten an und wird von der chemischen Industrie zur Herstellung von Schwefelsäure sowie Dünger und Pestiziden verwendet [2]. Die Pflanzen nutzen ihn zum Aufbau von Aminosäuren und Glucosinolaten [3]. Die Toxizität von Insektiziden für Säugetiere kann durch den Austausch von Sauerstoff mit Schwefel verringert werden [4]. Bekannte schwefelhaltige Insektizide sind Parathion und Disulfoton [5]. Schwefel wird auch in der Zellstoffindustrie, in der Medizin, sowie für die Herstellung von Kautschuk und Schwarzpulver benötigt [2].

Da einige Schwefelverbindungen in erhöhten Konzentrationen auf den menschlichen und pflanzlichen Organismus toxisch wirken, müssen deren Emissionen und Immissionen kontrolliert werden. Die Verbrennung von fossilen Stoffen, wie beispielsweise Kohle führt zur Freisetzung von Schwefeldioxid in der Luft und somit zur Bildung von saurem Regen. Daraus folgt die Erhöhung des Säureeintrags in die Umwelt mit epochalen Folgen. Daher wurde die Emission von Schwefeldioxid nach der Richtlinie über nationale Emissionshöchstmengen (NEC-Richtlinie) auf 520 kt pro Jahr und Land verringert [6]. Dieser Wert wird von Deutschland seit 2004 eingehalten und liegt damit circa 90% unter den Emissionswerten von 1990 [7].

Die schnelle und einfache Bestimmung von Schwefel ist daher von großem Interesse. Derzeitige Methoden zur Analyse von Schwefel sind oftmals umständlich, unempfindlich, benötigen zeitaufwändige Probenvorbereitungsschritte [8] und auf flüssige Proben beschränkt. Die wichtigsten Methoden sind die induktiv gekoppelte Plasma Emissionsspektrometrie, Ionenchromatographie, nichtdispersive Infrarotspektrometrie, Röntgenfluoreszenzanalyse und die Ultraviolett/Visible-Absorption (UV/VIS-Absorption).

Mit der Weiterentwicklung der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) zur High-Resolution-Continuum-Source-AAS (HR-CS-AAS) konnten einige Nachteile, wie die Probleme mit strukturiertem Untergrund und die Einzelelementmethode, umgangen werden, so dass die Konkurrenzfähigkeit zur Ionenchromatographie (IC) und der optischen Emissionsspektrometrie (OES) verbessert wurde. Auch in der Feststoffanalytik, die mit der AAS im Gegensatz zu einigen anderen Techniken möglich ist, konnten diese Verbesserungen genutzt werden. Allerdings war die Nichtmetallbestimmung mit der AAS aufgrund nicht entsprechender

Strahlungsquellen und einem speziellen Spektrometeraufbau problematisch. Hierfür können die induktiv gekoppelte Plasma Emissionsspektrometrie (ICP-OES) oder die IC eingesetzt werden [9].

Durch die neuen Bauteile der HR-CS-AAS, wie die Xenonkurzbogenlampe als Strahlungsquelle, ein hochauflösender Doppelmonochromator und eine CCD-Zeile (charge coupled device) als Flächendetektor, können zeit- und wellenlängenaufgelöste Spektren aufgenommen werden [10], so dass sich die Methode für komplexere Aufgabenstellungen eignet. Somit können unter bestimmten Voraussetzungen mehrere Elemente gleichzeitig detektiert werden, wie bei der simultanen Bestimmung von Nickel, Cobalt und Eisen [11]. Durch die wellenlängenaufgelösten Detektion werden Überlagerungen sichtbar, was bei den Analysen von Aluminium in Eisen, Blei in Kohle und Selen in Vollblut genutzt wurde [12-14]. Außerdem ist es mit einem HR-CS-Spektrometer möglich, Nichtmetalle indirekt über Molekülbildung zu bestimmen.

Erste Versuche, Nichtmetalle über Molekülbanden nachzuweisen, wurden Anfang der siebziger bis in die frühen neunziger Jahre unternommen [8, 15-23]. Da die damaligen Spektrometer eine schlechtere Auflösung besaßen und keine geeignete Strahlungsquellen vorhanden waren, konnte nur die Möglichkeit der Nichtmetallbestimmung über Molekülbanden diskutiert werden. Das Leistungsvermögen der Methode bzw. der Spektrometer genügte aber nicht, damit sich diese Art von Analysen im Routinelabor durchsetzte.

Bei den ersten Bestimmungen von Nichtmetallen mit der HR-CS-Molekülabsorptionsspektrometrie (HR-CS-MAS) konnten erfolgversprechende Resultate erzielt werden. Zunächst wurde dafür die Flammentechnik eingesetzt, wo beispielsweise Fluor, Phosphor und Schwefel über Moleküle analysiert wurden [24-28]. Später wurden im Graphitrohr neben GaF-Banden, PO-Banden, CS-Banden auch NO-Banden, sowie CaBr-Banden und BaI-Banden untersucht [29-36].

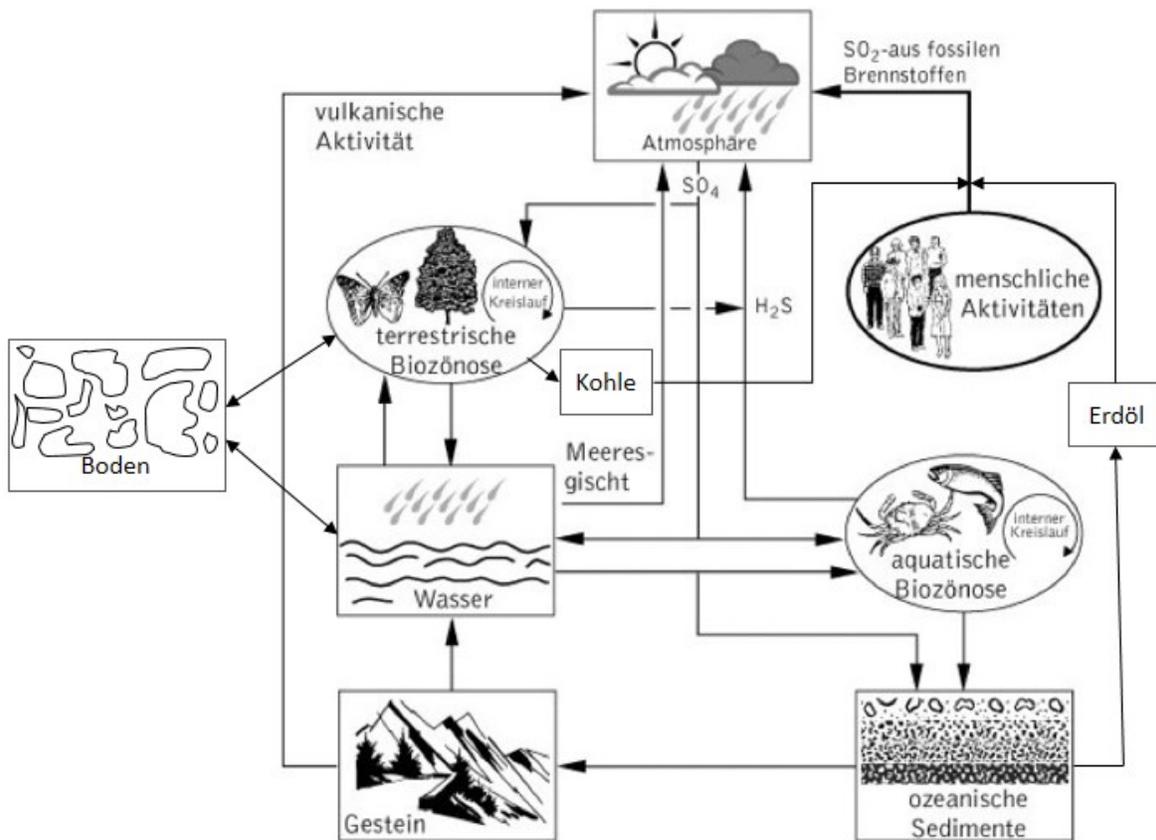
Die von mir in der Diplomarbeit entwickelte Schwefelbestimmung für wässrige Lösungen diente als Grundlage zur Optimierung, um anschließend für Kohleproben eine Methode mittels Feststoff-HR-CS-MAS zu entwickeln, als ein Ziel dieser Arbeit. Weiterhin wurde die Methodenentwicklung auch für organische Lösungen durchgeführt und die Validierung vorgenommen. Anschließend soll die optimierte Methode zum Vergleich mit der Methode aus der eigenen Diplomarbeit nochmal an Gewässerproben und Mineralwässer getestet werden.

## 2. Theoretischer Teil

### 2.1 Schwefel

#### 2.1.1 Vorkommen und Verwendung

Mit je ca. 100 Mio. t pro Jahr tragen biogene und anthropogene Emissionen zum weltweiten Schwefelaustrag bei [37] (Abb. 1), das entspricht einem prozentualen Anteil von 76% der Gesamtemission. Als wichtigste biogene Quelle ist neben den Redox-Prozessen im Boden noch die Vulkaneruption mit 4% zu nennen [38].



**Abbildung 1: Schwefelkreislauf (geändert nach [39])**

Schwefeldioxid in der Luft, sowie Sulfat und Sulfid in Gesteinen stellen die wichtigsten Schwefelquellen dar [39]. In Abbildung 1 ist zu sehen, dass Pflanzen Schwefel in Form von Sulfat aufnehmen, der wird von den Pflanzen zu Sulfid reduziert und dann für die Bildung von

Aminosäuren eingesetzt [40]. Beim mikrobiellen Abbau wird aus schwefelorganischen Substanzen Schwefelwasserstoff abgespalten. Der wiederum durch verschiedene Bakterien (farblose, rote und grüne Schwefelbakterien) zu Sulfat oder elementarem Schwefel umgebaut wird und so in den Boden gelangt [38]. Durch Auswaschungen kann Schwefel in Gewässer transportiert werden. Die starke Belastung einiger Gewässer ist aber meistens auf die Nutzung schwefelhaltiger fossiler Brennstoffe (Kohle und Erdöl) und der daraus folgenden Schwefeldioxidemission zurückzuführen. In Ozeanen liegt Schwefel in ungelöster Form vor und sammelt sich am Meeresboden (Abb. 1) [39]. Durch erdgeschichtliche Veränderungen bildeten sich Gesteine aus den ozeanischen Sedimenten.

Beim Absterben von Pflanzen, die in den früheren Erdzeitaltern (Tertiär und Karbon) in Sümpfe gelangten, konnte sich Torf bilden. Durch den Druck aufliegender Sedimente und höheren Temperaturen begann die Inkohlung bzw. Karbonisierung [41]. Zunächst entstand dadurch Braunkohle. Mit Hilfe von Druckerhöhungen konnte mehr Wasser aus gepresst werden und es bildete sich Steinkohle oder sogar Anthrazit [42]. Kohle enthält aufgrund ihrer Entstehung aus Pflanzenmaterial Schwefel.

Auch in Erdöl ist Schwefel ein wichtiger Bestandteil, da die Bildung ähnlich wie bei Kohle stattgefunden hat. Hierbei liefen die Prozesse im Wasser ab: abgestorbene Pflanzen und Tiere sanken zum Meeresboden, Bildung eines Faulschlammes, Überdeckung mit Sedimenten, chemische Umwandlung durch Druck und erhöhten Temperaturen, Bildung von Erdöl [43].

Schwefel findet nicht nur in der chemischen Industrie Anwendung, sondern auch der pharmazeutischen. Er wird bei der Herstellung von Schwefelsäure, Insektiziden, Schießpulver und Feuerwerkskörpern benötigt. Des Weiteren dient er zur Vulkanisation von Kautschuk und zum Erzeugen von anorganischen und organischen Schwefelverbindungen [15]. In der Stahlindustrie wird S zur Verbesserung des Spanbruches als Legierungsmittel eingesetzt. Heute wird er kaum noch als Medikament verwendet, allerdings fand S früher Anwendung als Abführmittel oder zur Behandlung von Hautkrankheiten.

Durch die Schwefeldioxidemission, die bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen entsteht, wird saurer Regen in der Atmosphäre gebildet, der als eine Ursache für das weltweit beobachtbare Waldsterben bekannt ist. In Kraft- und Brennstoffen ist der Schwefelgehalt in Deutschland durch die 10. Bundesimmissionsschutzverordnung (BImSchV) [44] festgelegt. Dieseldieselkraftstoff für land- und forstwirtschaftliche Zugmaschinen sowie für Binnenschiffe und Sportboote darf einen Schwefelgehalt von 1 g/kg nicht überschreiten. Schiffsdiesel dagegen besitzt einen

Schwefelgrenzwert von 15 g/kg. In der 17. BImSchV [45] sind beispielsweise Vorschriften über die Schwefeldioxidemission durch Verbrennung fossiler Stoffe enthalten, dabei ist der Tagesmittelwert auf 50 mg/m<sup>3</sup> begrenzt. Leider existieren nicht in allen Ländern solche Verordnungen. Deswegen kommt es immer wieder zu Umweltschäden durch Versauerung, was beispielsweise zur Verminderung des Seeplanktons, zur Schädigung von Amphibien- und Fischpopulationen, zum Auswaschen lebenswichtiger Wachstumsionen wie Kalium, Magnesium und Calcium sowie zur Freisetzung von Schwermetallionen führt [1].

### **2.1.2 Methoden zur Bestimmung von Schwefel**

Durch den universellen Einsatz von Schwefel gelangt er in unterschiedlicher Form in die Umwelt. Daher ist eine gründliche Analyse dieser Stoffe nicht nur bei der Herstellung von Bedeutung. In den folgenden Kapiteln 2.1.2.1 - 2.1.2.8 werden die bekanntesten und häufig angewandten Verfahren erläutert.

Zu diesen Techniken zählt die Atomabsorptionsspektrometrie nicht, da die primäre Resonanzlinie von Schwefel bei 180,7 nm liegt [46] und für diesen Bereich keine geeignete Strahlungsquelle vorhanden ist. Die Wellenlänge befindet sich außerdem im Vakuum-UV-Bereich und kann nur mit extra umgebauten Atomabsorptionsspektrometern aufgrund der Eigenabsorption der Luft detektiert werden [47].

In der Routineanalyse fand diese umständliche Methode keine Anwendung. So bleibt nur die Möglichkeit über eine indirekte Bestimmung von schwefelhaltigen Verbindungen.

#### ***2.1.2.1 Gaschromatographie***

Für die quantitative Bestimmung von flüchtigen Schwefelverbindungen, wie beispielsweise Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S), Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>), Kohlenstoffdisulfid (CS<sub>2</sub>) und Carbonylsulfid (COS), kann die Gaschromatographie aufgrund ihrer hervorragenden Trennleistung eingesetzt werden. Je nach Problemstellung werden Schwefel-chemilumineszenz- oder Atomemissionsdetektoren, sowie flammenphotometrische Detektoren zur Detektion verwendet [48].

Durch die hohe Reaktivität der Schwefelverbindungen kann es zu Verlusten an Analyt kommen. Um diese möglichst gering zu halten, werden Materialien eingesetzt, die sich bei Kontakt mit der Probe inert verhalten.

Mit einem gepulsten flammenphotometrischen Detektor konnten für die Verbindungen Methanthiol, Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> und COS Nachweisgrenzen im unteren ppb-Bereich ermittelt werden [49]. Nachteil dieser Technik ist die Einzelkalibration jeder Schwefelverbindung, was mit einem erhöhten Zeit- und Arbeitsaufwand einhergeht.

In Bier, Wein und Spirituosen können flüchtige organische Schwefel- und organische Selenverbindungen simultan nachgewiesen werden [50]. Dazu ist eine Probenvorbereitung, in Form einer Headspace-Festphasenmikroextraktion, notwendig. Für die Auswertung werden interne Standards verwendet und die Detektion erfolgt über einen Atomemissionsdetektor. Die Analyse einer Probe mit Vorbereitung dauert ungefähr 35 Minuten.

### **2.1.2.2 Gravimetrie**

Dem Begriff Gravimetrie (Gewichtsanalyse) liegen die Wortstämme aus dem Lateinischen *gravis*: schwer, und dem griechischen *metrein*: messen zu Grunde [51]. Durch das sehr einfache Messprinzip der Wägung (Massebestimmung über die Gewichtskraft) [52, 53] findet die Gravimetrie seit vielen Jahrhunderten breite Anwendung. Anzumerken ist, dass die direkte Bestimmung der Masse des Analyten im chemischen Bereich eher selten vorkommt, wie beispielsweise bei der Elektrogravimetrie [54]. Oftmals werden physikalische Eigenschaften bzw. chemische Reaktionen ausgenutzt, um eine Fällung des Analyten zu provozieren, der nach Abtrennung ausgewogen werden kann [54]. Traditionell stand dabei die Bildung von schwerlöslichen Salzen oder Chelaten im Vordergrund [55, 56]. Die Bildung von Bariumsulfat als schwerlösliches Salz ist schon seit dem frühen 19. Jahrhundert bekannt [57] und bildet nach wie vor eine Grundlage für die DIN Norm zur quantitativen Bestimmung von Sulfat in wässrigen Lösungen [58]. Als Fällungsreagenz dient Bariumchloridlösung, um das schwer lösliche Bariumsulfat in der Wärme zu bilden. Anschließend erfolgt die Abtrennung und Trocknung des Rückstandes im Muffelofen bis zur Massenkonstanz. Um diese Methode verwenden zu können, muss die Sulfatkonzentration der Probe mindestens 100 mg/L betragen.

### ***2.1.2.3 Induktiv-gekoppelte-Plasma-Emissions- und Massenspektrometrie***

Auch die optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) werden zur Analyse von Schwefel eingesetzt.

Über ein Zerstäubersystem gelangt die meist flüssige Probe dazu in das induktiv erzeugte Argonplasma mit Temperaturen von 6000 - 8000 K [56]. In einem Konzentrationsbereich von einigen ng/L bis 2% sind bis zu 70 Elemente analysierbar [53, 59].

Nachteile sind vor allem die entstehenden Interferenzen beispielsweise Linienüberlagerungen oder doppelt geladene Ionen [9]. Zur Korrektur der spektralen Interferenzen in der OES wird das gleiche Element auf mehreren Emissionslinien gemessen und die Störung durch einen mathematischen Faktor berechnet [60]. Mit Hilfe interner Standards versucht man verbleibende Reststörungen zu minimieren [53, 61]. Durch die Verwendung von Kollisions- oder Reaktionszellen in der MS können die Interferenzen verringert werden. Die Kosten für die Anschaffung der Geräte (100 000 € - 150 000 € [62]), die Beschaffung der internen Standards und der erhebliche Argonverbrauch [48] sind neben der Verkrustung des Interfacebereiches durch erhöhte Salzfrachten [63, 64] als weitere Nachteile zu nennen.

Beide Methoden werden zur Ermittlung von Sulfat-, Sulfid- und Schwefelgehalten in Stahl verwendet [65-67]. In Diesel und Benzin konnten Borszeki et al. [68] für Schwefel eine Nachweisgrenze von 90 µg/L berechnen. In matrixfreien Lösungen wurde über Germaniumsulfid eine Nachweisgrenze für Schwefel von 30 µg/L bestimmt [69]. Durch die Weiterentwicklung zur ICP-MS/MS mit Oktopolreaktionssystem konnte die Nachweisgrenze um zwei Zehnerpotenzen verbessert werden [70].

### ***2.1.2.4 Ionenchromatographie***

Bei der Ionenchromatographie (IC) werden mit Hilfe einer mobilen Phase ionische Spezies voneinander getrennt. Die Auswertung erfolgt über die Retentionszeit (qualitativ) und über die entsprechende Fläche (quantitativ). Wie in [71] beschrieben, hängt die Retentionszeit vom Eluenten, Säulenmaterial, Länge der Trennsäule und Selektivität des Analytens ab.

Für die Bestimmung von Sulfat und Sulfid kann nach den entsprechenden DIN-Normen [72, 73] vorgegangen werden. Dabei ist darauf zu achten, dass bei der Sulfatanalyse in Anwesenheit von Sulfid ein Überbefund möglich ist. Der Einfluss des Sulfites soll entsprechend durch

Vorbehandlung verringert werden [72]. In einem Arbeitsbereich von ca. 0,1 mg/L bis 50 mg/L bzw. bis 100 mg/L für Sulfat können neben Sulfit auch Thiocyanat und Thiosulfat mittels IC getrennt und bestimmt werden.

Durch die Verwendung einer Kopplungstechnik (IC und HPLC) konnte die NWG für Sulfat auf 10 mg/L reduziert werden [74]. Casella et. al [75] detektierte Sulfit mit Hilfe der IC und einem amperometrischen Detektor. Die Nachweisgrenzen lagen bei 0,25 mg/L und 0,5 mg/L, abhängig von der gewählten Stromsorte. Die geringsten absoluten Nachweisgrenzen für die simultane Bestimmung von Sulfit, Sulfat und Thiocyanat ermittelten Miura et al. [76]. Sie betragen 2,4 ng für Sulfit, 0,14 ng für Sulfat und 0,05 ng für Thiocyanat.

Bei der IC ist der Einsatz einer Vorsäule, welche die Säule vor dem Verschleiß durch Huminstoffe schützen soll, notwendig. Huminstoffe können den Trenneffekt beeinträchtigen und zum Ausbluten (Austrag von Säulenmaterial) führen. Weiterhin dauert eine Trennung ungefähr 15 min und die Retentionszeiten können aufgrund der schon genannten Parameter schwanken. Eine Korrektur ist nur durch interne Standards möglich. Durch hohe Probenkonzentrationen kann es zur Überladung kommen, was wiederum einen Einfluss auf die Retentionszeit hat [77].

#### **2.1.2.5 Neutronenaktivierungsanalyse**

Die Anwendungsgebiete der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) liegen in der Spurenelementanalytik, vor allem in der Forensik und der Erkennung von gefälschten historischen Gegenständen [48], sowie in der Analytik von Reinstreagenzien und in der Zertifizierung von Referenzmaterialien (CRM) [9]. Allerdings wird die Methode kaum in der Routine eingesetzt [78, 79], da für die Nutzung eine Neutronenquelle beispielsweise ein Kernreaktor [80] mit Neutronenfluss von  $10^{12}$  -  $10^{15}$  Neutronen/cm<sup>2</sup>/s benötigt wird, der nur in wenigen Forschungseinrichtungen in Deutschland vorhanden ist [9]. Ein weiteres Problem stellt die Entsorgung der radioaktiven Abfälle, sowie die Anforderungen für die Sicherheit und das Personal dar [48]. Die instrumentelle NAA besitzt Multielementcharakter, da bis zu 30 Elemente mit gutem Nachweisvermögen simultan bestimmbar sind [9]. Das Nachweisvermögen der Methode ist abhängig von der Energie der Elektronen, dem Neutronenfluss, der Halbwertszeit und der Bestrahlungszeit [57]. Auch die hohe Selektivität und die zerstörungsfreie Analyse sind als Vorteil zu nennen. Für Schwefel konnte eine Nachweisgrenze von 4 pg/g ermittelt werden [9].

### ***2.1.2.6 Nichtdispersive Infrarotspektrometrie***

Bei der Bestimmung von Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel gehört die nichtdispersive IR-Spektrometrie (NDIR) zu den häufig genutzten Verfahren. Dafür werden durch einen Aufschluss Gase erzeugt, die mittels nichtdispersiver Infrarotdetektion quantifiziert werden können [48]. Im speziellen Fall handelt es sich um das Gas Schwefeldioxid. Durch die Veränderung der Messküvettenlänge ist die Methode für einen großen dynamischen Bereich geeignet, weiterhin besitzt sie eine hohe Empfindlichkeit und Selektivität [81]. Allerdings wird eine Lichtquelle mit gleichbleibend hoher Intensität benötigt, um das Rauschen möglichst klein zu halten [9].

Im Beispiel von Schwefel liegen die messbaren Mengen in einem Bereich von 2 µg - 20 µg. Das entspricht bei einer Einwaage von 1 mg - 5 mg einem Schwefelgehalt von 0,04% bis 2%. Bei geringerer Konzentration werden zusätzliche Anreicherungsschritte nötig [81, 82].

### ***2.1.2.7 Röntgenfluoreszenzanalyse***

Die Entdeckung der Röntgenstrahlen durch W.C. Röntgen liegt schon mehr als 100 Jahre zurück und doch findet die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) noch immer ihre Anwendung. Dabei sorgt Strahlung mit sehr hoher Energie dafür, dass Elektronen aus inneren Schalen entfernt werden und eine Lücke entsteht, die durch andere Elektronen aus äußeren Schalen besetzt wird [57].

Die RFA wird hauptsächlich zur Untersuchung der qualitativen Zusammensetzung und der quantitativen Elementgehalte einer Probe eingesetzt [9, 83].

Ein besonderes Augenmerk ist auf die zeitaufwändige Probenvorbereitung zu richten. Bei Metallen und Legierungen müssen die Oberflächen geschliffen und poliert werden. Gepresste Tabletten aus pulverförmigen Materialien sollten eine möglichst homogene und glatte Oberfläche aufweisen [80].

Die RFA besitzt eine gute Mess- und Wiederholgenauigkeit und ihr Einsatzgebiet ist aufgrund der zerstörungsfreien Analyse [48], der Feststoffanalyse und der Elementpalette sehr groß. Vorwiegend wird sie in der metallverarbeitenden Industrie, zur Untersuchung von Glas, Keramik und Kunstwerken sowie bei der Analytik von Schmierstoffen und Mineralölprodukten angewendet [48, 80]. Die Empfindlichkeit gegenüber optischen Methoden ist geringer, da auch Sekundärprozesse ablaufen, die eine Konkurrenzreaktion darstellen (Auger-Effekt) [57].

Die RFA kann auch für die Qualitätskontrolle von Nahrung oder für die Bestimmung von geologischen Bestandteilen eingesetzt werden. So analysierten Necemer et al. [84] Schwefel in

Futtermitteln. Wang [85] und Andersson [86] veröffentlichten Schwefeluntersuchungen in Tiefseegestein und Torf.

### **2.1.2.8 UV/VIS-Spektralphotometrie**

Die Anregung von Molekülelektronen durch Licht bildet die Grundlage für die UV/VIS-Absorptionsspektralphotometrie. Der Übergang vom Grund- in den angeregten Zustand ist nur möglich, wenn ein Photon mit entsprechender Wellenlänge, also zum Übergang passender Energie, absorbiert wird. In den meisten Fällen wird die absorbierte Energie von den Molekülen in Form von Wärme abgegeben. Es kommt demnach bei gleicher Wellenlänge nicht zur Emission des Lichtes. Durch Chromophore können jedoch Farbeindrücke hervorgerufen werden [9].

Durch das Lambert-Beersche Gesetz (Gl. 1) wird die Proportionalität zwischen Konzentration und Absorption beschrieben. Dabei hängt die Schwächung eines Lichtstrahles in einer Küvette mit absorbierendem Inhalt von der Intensität und der Weglänge ab. Der spektrale Absorptionskoeffizient  $\varepsilon$  [87] ergibt sich aus der Absorption einer 1-molaren Lösung der absorbierenden Substanz, bei einer Schichtdicke von 1 cm und einer definierten Temperatur und Wellenlänge.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (1)$$

Photometrisch kann Schwefel nach DIN 38405-26 und DIN 38405-27 analysiert werden. Hierbei werden die Bindungsformen gelöstes und leicht freisetzbares Sulfid unterschieden. Allerdings ist das Verfahren hinsichtlich des Konzentrationsbereiches auf 0,04 mg/L bis 1,5 mg/L limitiert [88, 89]. Nach DIN EN ISO 10304-3 ist die photometrische Methode bei niedrigen Konzentrationen störungsfrei [73].

Bei höheren Konzentrationen können folgende Interferenzen mit anderen Ionen auftreten (Tabelle 1) [88, 89].

**Tabelle 1: Ionenkonzentrationen, die die Bestimmung von Sulfid mittels UV/VIS-Absorption stören**

Ionen	Konzentration in mg/L
Cyanid	2
Iodid	20
Thiocyanat	900
Thiosulfat	900
Sulfit	700

Die Bestimmung von Sulfid nach DIN 38405-26 und -27 erfolgt zunächst durch Stabilisierung mit Zinkacetat und Überführung in Leukomethylenblau mit Hilfe von schwefelsaurer Dimthyl-p-phenylendiamin-Lösung. Anschließend findet durch Zugabe von Eisen(III)-ionen eine Oxidation zu Methylenblau statt, das Licht bei einer Wellenlänge von 665 nm absorbiert. Für die Auswertung wird eine Kalibrationskurve durch die Analyse von Standardlösungen ermittelt [81].

Sulfit kann mit Hilfe der Fließinjektion im Konzentrationsbereich von 0,05 mg/L bis 25 mg/L bestimmt werden. Hassan et al. [90] konnten bei der Reaktion von Sulfit mit Diaquacobester bei 425 nm eine Nachweisgrenze von 0,01 mg/L berechnen. In einer anderen Arbeit wurde die Absorption von Schwefeldioxid bei 210 nm gemessen und eine Nachweisgrenze für Schwefeldioxid in Rauchgas von 2 mg/L bestimmt. Das entspricht 3 mg/m<sup>3</sup> bei einem Probenvolumen von 20 L [15]. Nachteile der UV/VIS-Spektralphotometrie sind das Auftreten von Interferenzen durch andere Ionen und die umfassende Probenvorbereitung [91]. Es können auch Fehler beim Strahlendurchgang durch die Meßküvette hinzukommen, wie beispielsweise Lichtstreuung und Lichtreflexion. Um diese zu unterdrücken, sollten elektronische Verfahren zur Strahlungsseparation verwendet werden [9].

## 2.2 High-Resolution-Continuum-Source-Atomabsorptionsspektrometrie/ Molekülabsorptionsspektrometrie

### 2.2.1 Grundlagen der Molekülabsorptionsspektrometrie (MAS)

Die Molekülabsorption beruht auf Anregung der Moleküle zu Schwingungs-, Rotations- und Translationsübergängen durch Energieeintrag [92]. Da die Wechselwirkungsprozesse komplexer (Zahl der möglichen Energieniveaus ist höher) sind als bei der AAS, weisen Molekülspektren mehr Linien auf, die sich über einen relativ großen Wellenlängenbereich verteilen können.

Bei der Flammen-AAS (F-AAS) und Graphitrohr-AAS (GF-AAS) wird im Temperaturbereich von 2000 °C bis 3000 °C gearbeitet. Die thermische Energie sorgt dafür, dass neben Atomen primär zweiatomige Moleküle entstehen, denn für mehratomige Verbindungen ist die Dissoziationsenergie dabei überschritten.

Grundsätzlich sind drei Übergänge zu unterscheiden: der Elektronen-, der Schwingungs- und der Rotationsübergang [53]. Die Schwingungs- und Rotationsübergänge entstehen durch innere Bewegungen um den Kern und Elektronenübergänge durch die Coulomb-Wechselwirkung. Die meiste Energie  $E_{el}$  wird für den Elektronenübergang benötigt. Die Schwingungsenergie  $E_v$  ist um ca. zwei Größenordnungen geringer und die Rotationsenergie  $E_{rot}$  noch einmal zwei bis drei Größenordnungen kleiner [48].

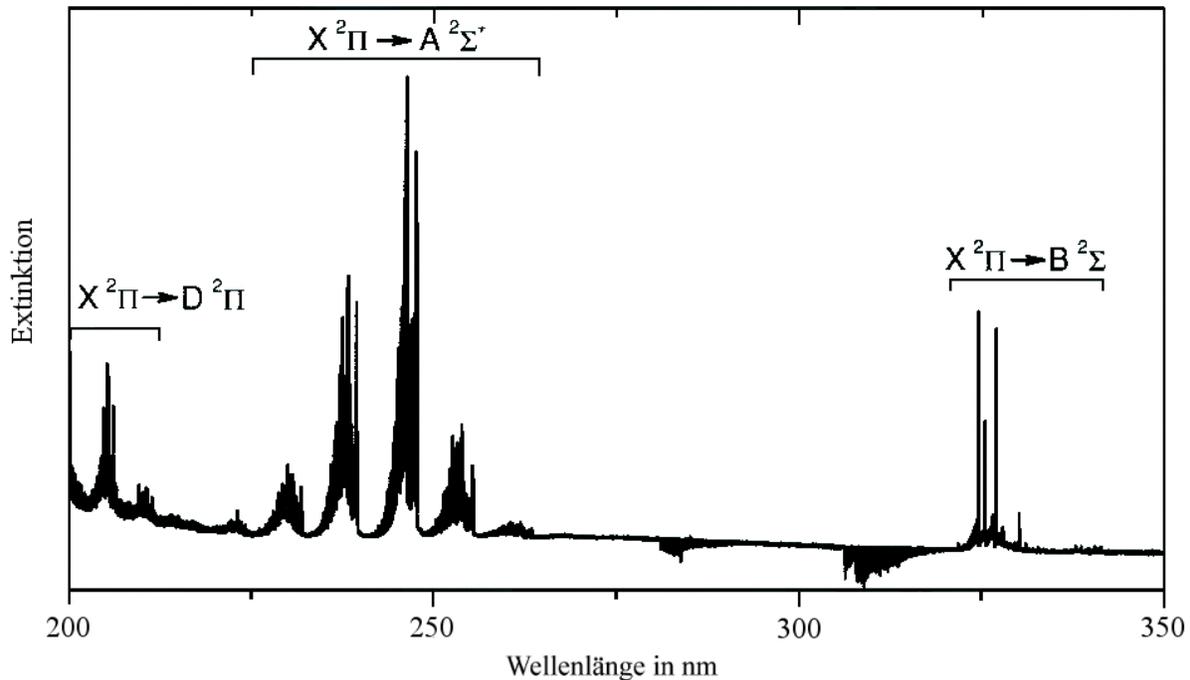
Molekülspektren setzen sich aus einer Zahl voneinander getrennter Banden, dem Bandensystem, zusammen, da Übergänge zu unterschiedlichen Schwingungs- und Rotationsniveaus des bestehenden angeregten Zustandes erfolgen [53]. Jede Bande besteht daher aus einer beträchtlichen Zahl an Linien [93].

#### 2.2.1.1 Elektronenanregungsspektren

Im Spektrum wird die Position eines Bandensystems durch einen Elektronenübergang gekennzeichnet. Elektronen im Molekülorbital können durch Energiezufuhr zu einem Übergang angeregt werden, der vergleichbar mit denen der Atome ist. Die entsprechenden Übergänge erfolgen demnach bei ähnlichen Wellenlängen (190 nm - 900 nm) bzw. Energien.

Bei der Energieaufnahme kommt es zusätzlich auch zu Schwingungen (Kapitel 2.2.1.2) und Rotationen (Kapitel 2.2.1.3) des Moleküls [53]. Es bildet sich eine Feinstruktur im Elektronenanregungsspektrum heraus, wie in Abbildung 2 zu sehen ist. Verwendet wird das

Elektronenanregungsspektrum des Phosphoroxid-Moleküls (PO), da nur für dieses Molekül entsprechende Darstellungen vorhanden sind.



**Abbildung 2: Elektronenanregungsspektrum des PO-Moleküls in einer AAS-Flamme erzeugt (geändert nach [10])**

Die Gesamtenergie  $E_{tot}$  wird wie folgt formuliert:

$$E_{tot} = E_{el} + E_v + E_{rot} \quad (2)$$

### 2.2.1.2 Schwingungsspektren

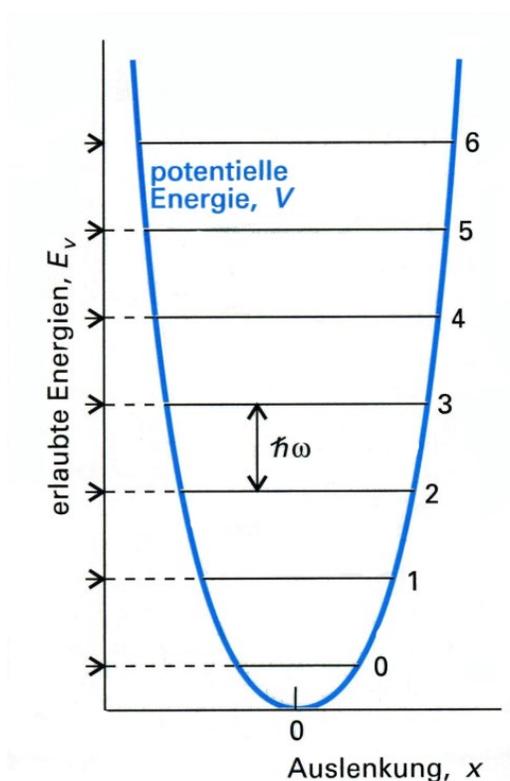
Durch Energieeintrag kann es zu Änderungen der Schwingungszustände kommen. In Abbildung 3 sind die Schwingungsmöglichkeiten zweiatomigen Molekülen dargestellt.



**Abbildung 3: Schwingungsmöglichkeiten zweiatomiger Moleküle (geändert nach [94])**

Molekülübergänge, meist vom Grundzustand ausgehend, führen zu Schwingungsspektren [92]. Die Entstehung der Spektren wird durch einen harmonischen Oszillator und die Gleichung 3 beschrieben. Die Energieniveaus des harmonischen Oszillators sind äquidistant (Abb. 4) [92].

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad \text{mit } v = 0, 1, 2 \dots \text{ und } \omega = \sqrt{\frac{k_k}{\mu}} \quad (3)$$

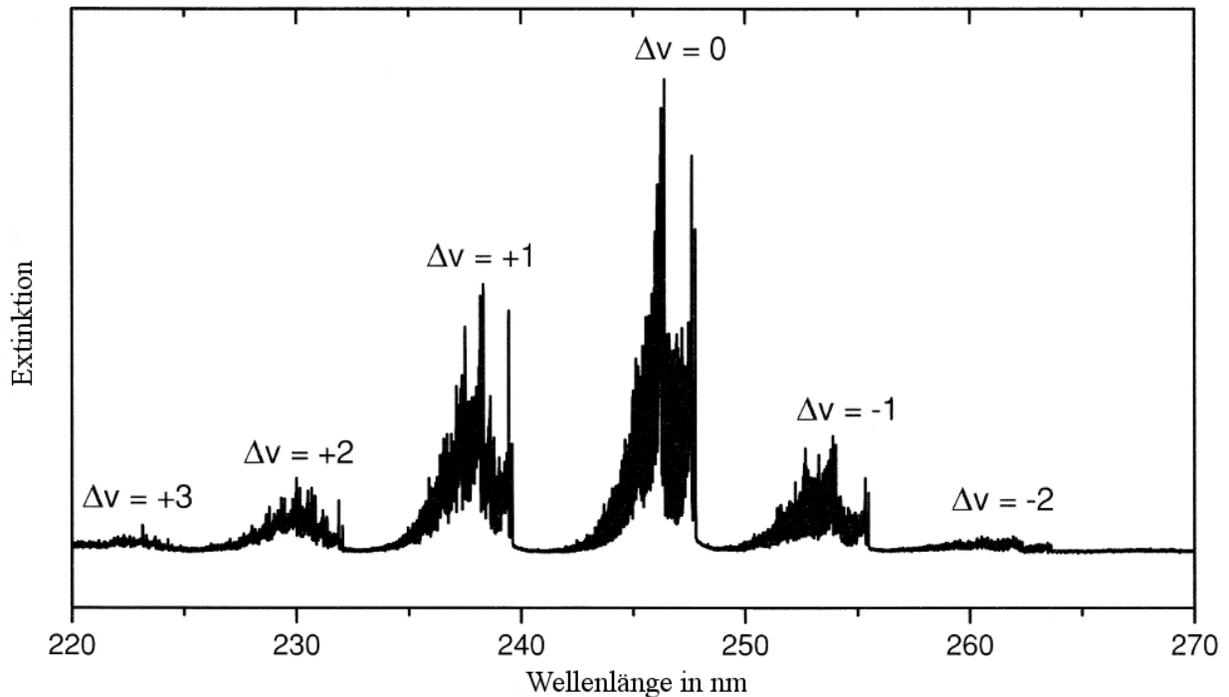


**Abbildung 4: Energieniveaus des harmonischen Oszillators (geändert nach [92])**

Die Änderung des Dipolmoments ist die allgemeine Auswahlregel für die Schwingungszustände. Es gilt die Gleichung 4.

$$\Delta v = v(A) - v(X) = 0, 1, 2, \dots \quad (4)$$

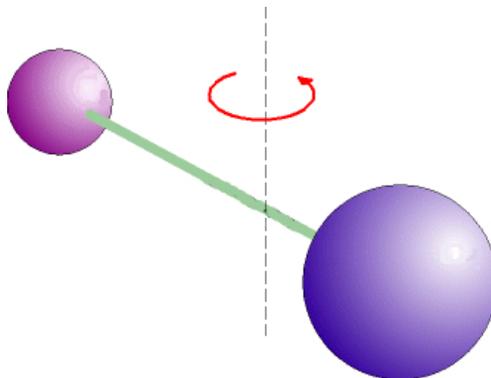
Übergänge mit  $\Delta v = 2$  führen zu sogenannten Oberschwingungen. Sie besitzen jedoch nur eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit. Die mittlere thermische Energie bei Raumtemperatur ( $T \approx 300 \text{ K}$ ) beträgt ca.  $3,8 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$  [95], so dass die meisten Moleküle im Schwingungsgrundzustand vorliegen. Die entsprechenden Linien befinden sich im infraroten Spektralbereich. Ein Schwingungsspektrum mit sechs Schwingungsübergängen eines konkreten Elektronenübergangs ist in Abbildung 5 dargestellt.



**Abbildung 5: Schwingungsspektrum des PO-Moleküls (geändert nach [10])**

### 2.2.1.3 Rotationsspektren

Rotationsspektren werden beobachtet, wenn es zu Änderungen des Dipolmomentes bei Molekülen mit elektrischem Dipolmoment kommt [48, 92]. Zur besseren Veranschaulichung wird das Modell des starren Rotators herangezogen (Abb. 6) [95].



**Abbildung 6: Schematische Darstellung der Rotationsbewegung von zweiatomigen Molekülen (geändert nach [96])**

Die Rotationsenergie kann nach Gleichung 5 berechnet werden.

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2 \cdot I_t} \quad (5)$$

Das Drehimpulsquadrat  $L^2$  kann wie folgt bestimmt werden:

$$L^2 = J \cdot (J+1) \cdot \hbar^2 \quad (6)$$

$\hbar$  ist das Plancksche Wirkungsquantum und  $J$  die Rotationsquantenzahl, für die Energieniveaus ergibt sich dann:

$$E_{rot} = \frac{J \cdot (J+1) \cdot \hbar^2}{2 \cdot I_t}$$

mit  $J=0, 1, 2, \dots$  (7)

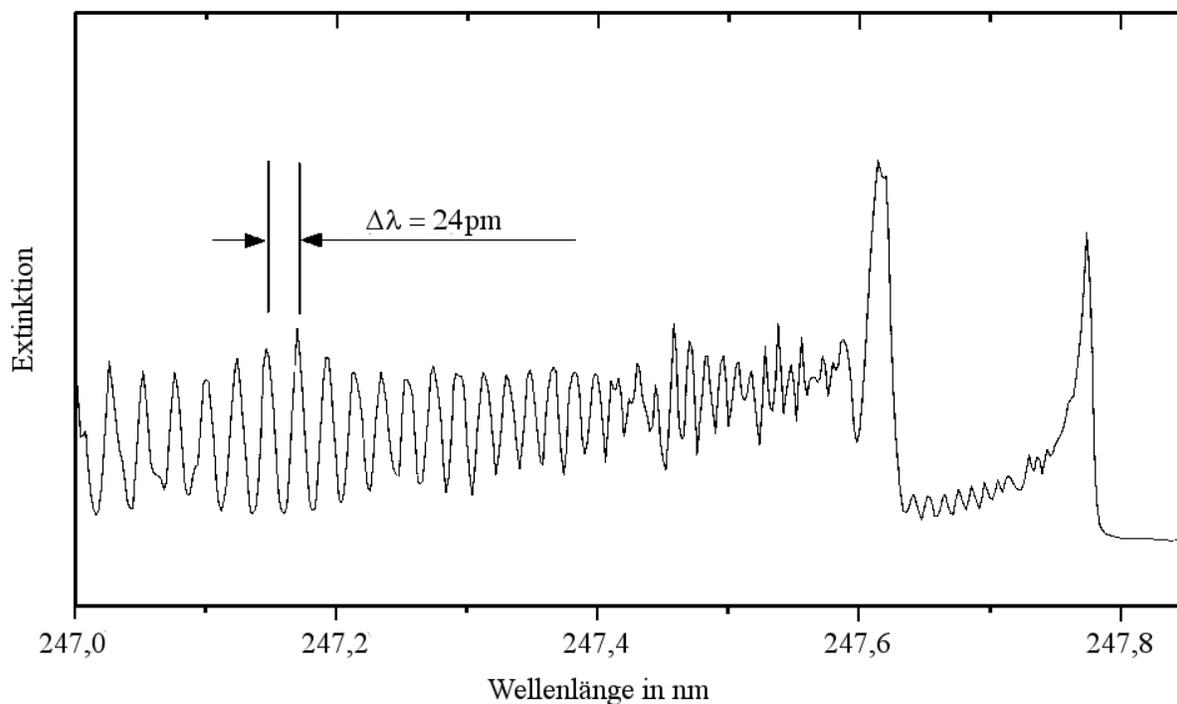
Durch Einsetzen der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  und des Planckschen Wirkungsquantums  $\hbar$  resultiert die Gleichung 8.

$$\tilde{\nu} = h \cdot c_L \cdot B \cdot J \cdot (J+1) \quad (8)$$

Die Rotationskonstante  $B$  berechnet sich aus Gleichung 9.

$$B = \frac{h}{8 \cdot \pi^2 \cdot c_L \cdot I_t} \quad (9)$$

$B$  ist abhängig von der reduzierten Masse des Moleküls und der Bindungslänge, also dem Trägheitsmoment [48, 97]. Jeder Schwingungsübergang wird durch viele Rotationsübergänge charakterisiert und verfügt über eine ausgeprägte Substruktur. In Abbildung 7 ist exemplarisch ein Rotationsspektrum dargestellt.



**Abbildung 7: Rotationsspektrum des PO-Moleküls (geändert nach [10])**

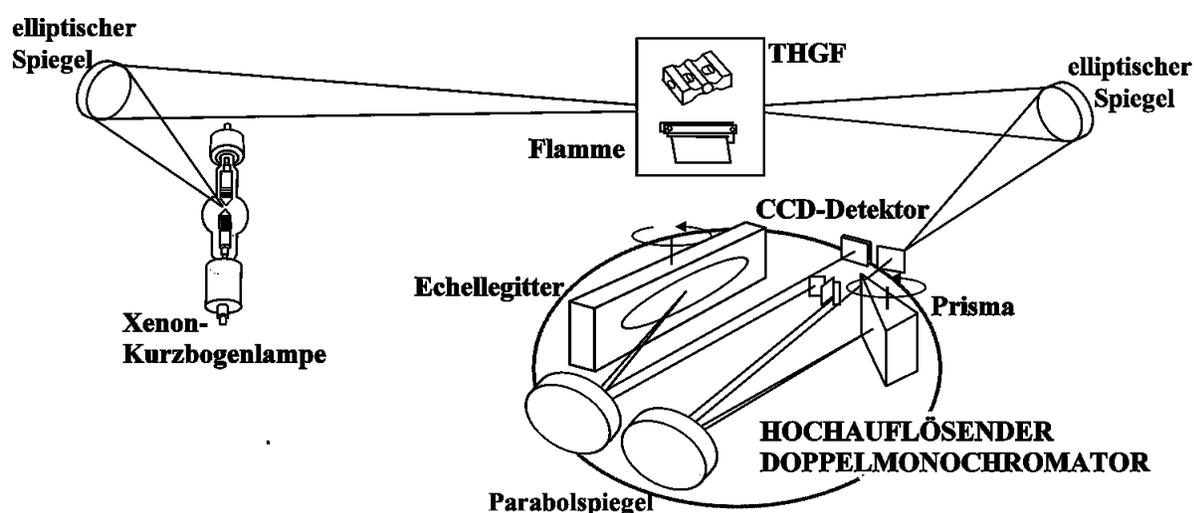
### 2.2.2 High-Resolution-Continuum-Source-AAS/MAS

Zur Bestimmung von Elementen im Spuren- und Ultraspurenbereich werden in Routinelabors neben leistungsstarken ICP-Techniken auch Atomabsorptionsspektrometer eingesetzt. Allerdings besitzt die AAS einige Nachteile. Es handelt sich um eine Einzelementmethode und die Korrektur von spektralen Interferenzen durch strukturierten Untergrund ist zum Teil nur unzureichend möglich. Des Weiteren ist die AAS auf die Analyse von Metallen und Halbmetallen beschränkt. Eine Verbesserung der klassischen AAS stellt die High-Resolution-Continuum-Source-AAS dar. Sie besitzt die bekannten Vorteile und ermöglicht neue Anwendungsgebiete durch andere Bauelemente [10]. Schon in den fünfziger Jahren beschrieb beispielsweise Walsh den Einsatz von Kontinuumstrahlern als Strahlungsquelle zur Weiterentwicklung [98]. Allerdings besaßen die bekannten Strahler zur damaligen Zeit eine zu geringe Strahlungsintensität. Außerdem fehlten die hochauflösenden Spektrometer. So stand die Verbesserung der einzelnen Bauteile erst einmal im Vordergrund. Erste Ergebnisse und Fortschritte beim Einsatz von Kontinuumstrahlern beschrieben de Galan et al. [99] und Frank et al. [100]. Keliher und Wohlers [101] stellten mit ihrer Arbeit zur Verwendung von hochauflösenden Echele-Gittern ein weiteres entscheidendes Ergebnis vor. Der Wendepunkt resultierte aus den Arbeiten um die Gruppe von Becker-Ross in den achtziger Jahren,

die ein Continuum-Source-AAS entwickeln wollten. Schlussendlich wurde durch die neuentwickelten Bauelemente die HR-CS-AAS marktgängig [102-105]. Die Besonderheiten sind zum einen die Xenonkurzbogenlampe, zum anderen der Strahlengang mit Prisma und Echelle-Gitter und eine CCD-Zeile als Detektor. Diese Bauteile werden im folgenden Kapitel 2.2.2.1 genauer beschrieben.

### 2.2.2.1 Aufbau und Funktionsweise eines HR-CS-Spektrometers

Die Erklärung von Aufbau und Funktionsweise verfolgt entlang des Strahlenganges (Abb. 8).



**Abbildung 8: Schematischer Aufbau des Strahlenganges und der Bauteile im HR-CS-Spektrometers (geändert nach [106])**

Als Strahlungsquelle kommt eine Xenonkurzbogenlampe (Abb. 9) zum Einsatz, deren Wolframelektrode eine besondere Geometrie aufweist. Der hohe Gasinnendruck führt zur Ausbildung eines Hotspots, der ein kontinuierliches Spektrum von 185 nm bis 900 nm bei gleichbleibend hoher Strahlungsintensität emittiert [104]. Die Xenonkurzbogenlampe ermöglicht erstmals die Anwendung der Molekülabsorptionsspektrometrie (MAS) zur Bestimmung von Molekülen im Spurenbereich, da sie den kompletten analytisch relevanten Bereiche mit 10- bis 100-facher Intensitätssteigerung abdeckt. Zudem ist ein zeitaufwändiger Lampenwechsel nicht länger notwendig [10]. Die emittierte Strahlung der Xenonkurzbogenlampe wird durch einen elliptischen Spiegel gebündelt und auf den Atomisator umgelenkt.



**Abbildung 9: Xenonkurzbogenlampe des contraAA® [mit freundlicher Genehmigung der Analytik Jena AG]**

Als Atomisator können die Flamme oder das Graphitrohr eingesetzt werden. In die Flamme wird die entsprechende Probenlösung über einen Zerstäuber eingebracht. Die Intensität der Strahlung vor und nach der Flamme ist aufgrund von Absorptionen unterschiedlich. Für die Auswertung wird das Lambert-Beersche Gesetz (Gl. 1), der proportionale Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration, genutzt. Dabei hängt die durch Analytmoleküle hervorgerufene Absorption einer Primärstrahlung von der Gesamtzahl der freien Moleküle ab. Um die Ausgangsstrahlung der Xenonkurzbogenlampe mit der geschwächten Strahlung vergleichen zu können, wird zunächst ein Referenzspektrum detektiert. Dieses spiegelt die derzeitige Intensitätsverteilung bei der individuellen Wellenlänge wieder, die abhängig von dem Intensitätsspektrum der Kontinuumquelle, des Auflösungsvermögens des Echelle-Gitters und der Sensibilität der CCD-Zeile ist [107].

Die geschwächte Strahlung wird wieder durch einen elliptischen Spiegel gebündelt und auf den Eintrittsspalt umgelenkt. Der Parabolspiegel sorgt für die Fokussierung der Strahlung auf dem Prisma, wo die Strahlung wellenlängenabhängig gebrochen wird. Das Prisma ist beschichtet, so dass die vorzerlegte Strahlung wiederum auf den Parabolspiegel gelangt. Über Umlenkspiegel und einen zweiten Parabolspiegel gelangt die Strahlung fokussiert auf das Echelle-Gitter, wo es aufgrund des Huygensschen Prinzips zur Beugung der Strahlung kommt [9]. Wie im Cammann [9] beschrieben, folgen aus der Beugung konstruktive und destruktive Interferenzen, die für das Verschwinden oder Verstärken der Wellenlängen sorgen. Der selektierte Wellenlängenbereich

wird so hochaufgelöst. Dabei ist der Doppelmonochromator in Littrow-Aufstellung angeordnet (siehe Abb. 8). So kann eine spektrale Auflösung von zirka 145.000 erreicht werden [108]. Der hochaufgelöste Spektralbereich wird mit Hilfe des Parabolspiegels auf der CCD-Zeile (charge coupled device) abgebildet. Alle 576 Pixel werden gleichzeitig für 1 ms - 10 ms belichtet sowie simultan ausgelesen und stellen einen eigenständigen Detektor dar. Zur Absorptionsmessung werden meist drei bis fünf Pixel genutzt, die übrigen Pixel können für Korrekturzwecke verwendet werden. Intensitätsschwankungen durch Änderung der Lampenemission können aufgrund von Korrekturpixeln (background correction pixel, BCP) nachgeprüft und berichtigt werden. Dank diesen Korrekturmaßnahmen entsteht ein extrem stabiles und rauscharmes System [61]. Durch das Messverfahren mit mehreren Pixeln ist es möglich, zeit- beziehungsweise wellenlängenaufgelöste 2-D-Spektren für jeden Pixel oder einen bestimmten Zeitpunkt aufzunehmen. Durch ein 3-D-Spektrum, Zusammenfassung der 2-D-Spektren, erhält man unter anderem Hinweise über die spektrale Umgebung der Analyselinie, beobachtbar ca. 0,3 nm bis 1,2 nm. Die Korrektur spektrale Interferenzen wird dadurch leichter oder kann sogar vermieden werden [109, 110].

Die Auswertung des Messsignales erfolgt entweder über die Höhe oder die darunter liegende Fläche. In der Literatur [60, 111] wird die Peakflächenauswertung empfohlen, da beispielsweise Einflüsse von Verdampfungsinterferenzen verringert werden und die Peakform nicht ausschlaggebend ist. Eine neuere Variante ist die Auswertung mit Hilfe des Peakvolumens bzw. mittels Aufsummierung der integrierten Extinktion einzelner Pixel über die Zeit. Das wird als peak volume selected absorbance (PVSA) unter Angabe der verwendeten Pixelzahl und der Messzeit bezeichnet [111].

Die Vorteile bei der Verwendung mehrerer Pixel zur Berechnung der Extinktion liegen in der Steigerung der Empfindlichkeit, der Berücksichtigung der Peakform und Kompensation eventueller Wellenlängenverschiebungen.

Um eine aktive Wellenlängenstabilisierung zu garantieren, ist eine Neonlampe eingebaut. Für jede Gitterposition können mindestens zwei Neonlinien simultan detektiert und zur Korrektur der Gitterstellung genutzt werden [112].

#### ***2.2.2.2 Untergrundkorrektur***

Die Interferenzen in der klassischen AAS werden meist durch Deuterium-Untergrundkorrektur oder unter Ausnutzung des Zeemann-Effektes korrigiert. Sie sind allerdings in ihrer Anwendung

eingeschränkt [113]. Bei dem Einsatz der Zeeman-Untergrundkorrektur (ZUK) können Fehler passieren, wenn sich die Analysenlinie nah (ca.  $\pm 10$  pm) an einer anderen Atomlinie befindet [114, 115].

In der HR-CS-AAS/MAS werden die dynamische und statische Untergrundkorrektur sowie die iterative background correction (IBC) verwendet. Die Funktionsweisen dieser Korrekturen wurden bereits in der Arbeit von Limburg beschrieben [116] und soll hier nicht nochmal erläutert werden. Das Patent der Arbeitsgruppe Becker-Ross für die IBC-Methode [117] kann mit entsprechender Literatur [117, 119] nachvollzogen werden.

Erste Beispiele von Analysen mit Hilfe von Korrekturspektren, die direkte Überlappungen korrigieren, stellte Georgi in seiner Arbeit [120] vor.

### ***2.2.2.3 Stand des Wissens***

Erste Untersuchungen zur Bestimmung von Schwefel in der Flamme wurden im Jahr 2005 durchgeführt [121]. In den folgenden Jahren gab es weitere Methodenvorschläge für die Schwefel- [24, 25, 28], Phosphor- [26], Fluor- [25] und Chloranalyse [122] mit der F-HR-CS-MAS.

Heitmann et al. [123] leisteten auf dem Gebiet der Graphitrohr HR-CS-MAS Pionierarbeit, so dass sich anschließende Arbeiten zur Optimierung und für erste Anwendungsbeispiele genutzt wurden [32-35, 124]. Im Graphitrohr konnte gegenüber der Flamme auch die Bestimmung von Stickstoff [31], Brom [29, 36] und Iod [30] durchgeführt werden.

Mit der Arbeit von Gleisner [93] konnte gezeigt werden, wie vielzeitig und leistungsfähig die Anwendung der HR-CS-MAS im Bereich von Fluor ist. So kann Fluor beispielsweise in Blut, Zahncreme und Futtermitteln bestimmt werden. Auch Limburg [113] stellte die Anwendbarkeit der HR-CS-MAS in Bezug auf Brom in seiner Arbeit vor und konnte ionische Flüssigkeiten und Flammenschutzmittel analysieren.

## 2.3 Methodvalidierung

Eine Validierung, definiert nach DIN EN ISO 9000 [125], wird durchgeführt, um zu beurteilen, ob eine Analysenmethode reproduzierbare und genaue Ergebnisse liefert [48, 126]. Dazu werden wichtige Verfahrenskenngrößen, wie Nachweisgrenze, Bestimmungsgrenze, Richtigkeit, Präzision und Robustheit, benötigt [127]. Die qualitätssichernden Maßnahmen setzen sich aus externer (z.B. Ringversuch) und interner Qualitätssicherung (beispielsweise Verfahrenskennwerten) zusammen.

### 2.3.1 Präzision

Als Präzision wird die Streuung der unabhängigen Analysenergebnisse einer Probe bezeichnet. Sie ist somit ein Maß für den zufälligen Fehler [127]. Die Standardabweichung  $s$  (Gl. 10) bzw. die relative Standardabweichung RSD (Gl. 11) wird als Wert für die Präzision verwendet.

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (10)$$

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad \text{in \%} \quad (11)$$

Es wird zwischen Wiederhol- und Vergleichspräzision unterschieden [126, 128]. Wiederholbedingungen [129, 130], durch die unabhängige Ergebnisse in kurzen Zeiträumen erhalten werden, müssen für die Berechnung der Wiederholpräzision verwendet werden [131]. Für die Ermittlung der Vergleichspräzision gelten Vergleichsbedingungen [129, 130], d.h. dasselbe Material wird mit demselben Verfahren, in anderen Labors, durch unterschiedliche Mitarbeiter und mit verschiedenen Geräteausrüstungen untersucht [132].

Für die Wiederholpräzision gibt es eine weitere Unterteilung in Mess- und Methodenpräzision. Die Messpräzision wird durch die Matrix der Realprobe und den Gehalt oder die Konzentration des zu analysierenden Stoffes beeinflusst. Sie ist demnach ein Maß für die Schwankungen des Analysengerätes [133].

In der Methodenpräzision sind die Schwankungen aller Methodenschritte, von der Probennahme bis zur Auswertung, enthalten [132]. Dadurch können Aussagen über die Fähigkeit eines Labors, reproduzierbare Messergebnisse zu liefern, getroffen werden. Dafür werden die ermittelten Methodenpräzessionen aller Laboratorien, die an einem entsprechenden Ringversuch teilgenommen haben, verglichen und so die Präzision eines Labors eingeschätzt.

### 2.3.2 Richtigkeit

Die Richtigkeit ist ein Maß für die Näherung des Erwartungswertes an den Bezugswert [134], oder auch für die Kongruenz zwischen dem ermittelten und dem als richtig angesehenen Wert [132].

Zur Ermittlung der Richtigkeit von erhaltenen Analysenergebnissen werden unter anderem die Wiederfindungsrate (WFR) und die Berechnung des Vertrauensbereiches herangezogen [135]. Die Bestimmung der WFR stellt ein Beurteilungskriterium für das jeweilige Analysenverfahren dar. Definiert ist die Wiederfindungsrate als

$$WFR = \frac{x_{\text{gefunden}}}{x_{\text{vorgegeben}}} \cdot 100 \quad \text{in \%} \quad (12)$$

Der Wert der WFR  $\pm \Delta x$  muss den Wert 1 (bzw. 100 bei %) einbeziehen (Gl. 13, 14), wenn anhand der Wiederfindungsrate eine Angabe zur Richtigkeit erfolgen soll. Wenn eine WFR mit Vertrauensbereich (VB)  $\Delta x$  von 100% ermittelt wird, ist das Verfahren frei von konstant- und proportional-systematischen Fehlern [126, 132].

$$\frac{x_{\text{gefunden}} - \Delta x}{x_{\text{vorgegeben}}} \leq 1 \leq \frac{x_{\text{gefunden}} + \Delta x}{x_{\text{vorgegeben}}} \quad (13)$$

$$\Delta x = s_{xo} \cdot t(P, f) \cdot \sqrt{\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_c} + \frac{(\bar{y} - \hat{\bar{y}})^2}{b^2 \cdot Q_{xx}}} \quad (14)$$

Eine weitere Möglichkeit zur Abschätzung der Richtigkeit ist der Vergleich zweier Analysenverfahren, wobei beide vergleichbare Selektivitäten aufweisen sollten [132], um systematische Einflüsse zu minimieren [136]. Verglichen wird mit Hilfe von F- und t-Test (Kapitel 2.3.6).

Auch die Bestimmung eines zertifizierten Referenzmaterials kann für die Überprüfung der Richtigkeit genutzt werden. Dabei werden die Gleichungen 12-14 benötigt und für  $x_{\text{vorgegeben}}$  die entsprechende Konzentration des Referenzmaterials eingesetzt.

### 2.3.3 Robustheit

Die Robustheit eines Analysenverfahrens ist die Fähigkeit, dass bei variierenden Bedingungen unveränderte oder nur gering veränderte Ergebnisse gewonnen werden [132]. Das heißt, sie

beschreibt das Ausmaß der Unabhängigkeit eines Ergebnisses bei Änderung der Einflussparameter [133].

Für die Robustheit wird als Maß ein Bereich ermittelt, in dem das Ergebnis unabhängig von Parameteränderungen, wie zum Beispiel Temperatur-, pH-Wertänderungen oder unterschiedlichen Matrices, bleibt [137].

Der anzugebende Anwendungsbereich der Methode setzt sich aus Methodenrobustheit, Verfahrensstabilität und Anwendbarkeit zusammen.

Auch die Spezifität, die Eignung einen Analyten ohne Verfälschung durch andere Komponenten in der Probe eindeutig zu identifizieren [132], kann als ein Teil der Robustheit gesehen werden.

#### 2.3.4 Linearität

Durch eine Kalibrierung wird ein bestimmter Messwert einer Menge an Substanz zugeordnet. Sie stellt also eine Grundvoraussetzung für die quantitative Analytik dar. Der Analytiker erhofft sich eine lineare Kalibration.

Nach Kromidas [132] ist Linearität die Eignung einer Technik innerhalb eines Konzentrationsbereiches Ergebnisse zu liefern, die proportional zur Analytkonzentration sind. Die Linearität muss als Teil der Methodenvalidierung geprüft werden.

Schon visuell können grobe Abweichung eingeschätzt werden. Die eigentliche Prüfung erfolgt aber durch den Vergleich von mathematischen Modellen. Dafür werden die Kalibrierfunktionen (linear und zweiten Grades) (Gl. 15, 16) und die relative Standardabweichungen (siehe Gl. 11) ermittelt.

$$y = a + bx \quad (15)$$

$$y = a + bx + cx^2 \quad (16)$$

Wenn eine statistische Sicherheit für die Linearität erhalten werden soll, wird der Mandel-Test empfohlen [138]. Dazu wird die Differenz der Abweichungsvarianzen  $DS^2$  mit Hilfe der Gleichung 17 (mit  $s_{y,x1}$  bzw.  $s_{y,x2}$  den Reststandardabweichungen der linearen bzw. quadratischen Regression) gebildet. Anschließend wird ein Prüfwert (PW) durch die Gleichung 18 berechnet und dem tabellierten Wert  $F$  ( $f_1 = 1$ ;  $f_2 = N - 3$ ,  $P = 99\%$ ) gegenübergestellt [132].

$$DS^2 = (N-2) \cdot (s_{y,x1})^2 - (N-3) \cdot (s_{y,x2})^2 \quad (17)$$

$$PW = \frac{DS^2}{s_{y,x}^2} \quad (18)$$

Ist der tabellierte Wert größer als der Prüfwert, ist die Linearität gesichert, so dass das Modell der einfachen linearen Regression verwendet werden kann. Nach Funk [126] sind die Unterschiede zwischen den Regressionsmodellen dann zufälliger Natur.

Durch eine Residualanalyse können Trends leicht erkannt werden [132]. Dazu werden Residuen, die vertikalen Abstände der Messwerte zur Regressionskurve, gebildet. Zur Veranschaulichung werden sie gegen die Konzentrationswerte aufgetragen. Beim richtigen mathematischen Modell, sind die Residuen um Null verteilt [132].

Für die Anwendung des linearen Modells muss im ausgesuchten Arbeitsbereich Varianzhomogenität herrschen. Die Varianzen aus zehn Messungen des niedrigsten und höchsten Kalibrierstandards werden mit Hilfe des F-Testes (siehe Kapitel 2.3.6.1) verglichen. Der Arbeitsbereich muss verkleinert werden, wenn der PW größer als der F-Wert ist [135]. Das ist der Bereich, für den die Kalibrierfunktion gültig ist [132].

Die Steigung der Kalibrierkurve ist ein Maß für die Empfindlichkeit eines Analysenverfahrens. Weiterhin wird die Verfahrensstandardabweichung  $V_{xo}$  als relatives Maß für die Präzision der Kalibrierung berechnet [126] (Gl. 19).

$$V_{xo} = \frac{s_{xo}}{\bar{x}} \cdot 100 \quad \text{in \%} \quad (19)$$

Durch  $V_{xo}$  lassen sich verschiedene Verfahren vergleichen, wenn die Messwerte sich auf gleiche Konzentrationen beziehen [132].

### 2.3.5 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze

Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, definiert nach DIN 32645 [139], sind wichtige Verfahrenskenndaten.

Die Nachweisgrenze (NWG)  $x_{NG}$  ist der Gehalt oder die Konzentration, der einer Messgröße mit Hilfe der Analysenfunktion zugeordnet werden kann. Die NWG ist dabei der kleinste Wert, der mit einer vorgegebenen Sicherheit vom Blindwert unterschieden werden kann. In 50% aller Ergebnisse wird der Analyt nicht nachgewiesen [126].

Die Berechnung der NWG kann laut DIN 32645 entweder über die direkte Methode (Leerwertmethode) oder die indirekte Methode (Kalibriergeradenmethode) erfolgen. Bei der Leerwertmethode ist die Standardabweichung  $s_L$  des Leerwertes  $y_L$  die entscheidende Größe und wird zur Berechnung der Nachweisgrenze nach Gleichung 20 verwendet.

$$x_{NG} = \frac{s_L}{b} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_L}}$$

*mit  $f = N_L - 1$  Freiheitsgerade*

(20)

Laut Funk [126] sollte die Standardabweichung aus mindestens sechs Werten unter Wiederholbedingungen gewonnen werden. In der DIN 32645 sind es zehn Werte.

Für die Kalibriergeradenmethode erfolgt die Berechnung der NWG (Gl. 21) durch Zuhilfenahme wichtiger Regressionsparameter wie die Summe der Abweichungsquadrate  $Q_{xx}$  oder der Verfahrensstandardabweichung  $s_{xo}$ , die annäherungsweise  $\frac{s_L}{b}$  entspricht [139].

$$x_{NG} = s_{xo} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_c} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}}$$

*mit  $f = N_c - 2$  Freiheitsgerade*

(21)

Eine Voraussetzungen für die Berechnung der Nachweisgrenze sind normalverteilte und voneinander unabhängige Messwerte [132, 140]. Zudem muss auch noch Variantenhomogenität zwischen Leerwert und höchstem Kalibrierwert herrschen und die Kalibrierfunktion linear verlaufen [132]. Bei der Verwendung der Kalibriergeradenmethode zur Bestimmung der NWG darf der höchste Kalibrierstandard maximal 10-mal größer sein als die ermittelte Nachweisgrenze. Des Weiteren muss die Bestimmungsgrenze im gewählten Arbeitsbereich liegen, sonst muss dieser eingeschränkt werden [139].

Eine andere Möglichkeit die NWG zu ermitteln, bietet das Signal-Rausch-Verhältnis. Dabei wird die NWG über die Signalhöhe abgeschätzt. Zunächst wird eine Leerwertprobe und dann Proben mit steigender Analytkonzentration gemessen. Für die Berechnung wird ein Signal-Rausch-Verhältnis von 3:1 empfohlen [132].

Die Erfassungsgrenze  $x_{EG}$  stellt für die Anwesenheit eines Analyten ebenfalls eine qualitative Grenze dar und entspricht dem kleinsten Gehalt eines Analyten, bei dem die Bestimmung mit der

Wahrscheinlichkeit  $1-\beta$  (Fehler zweiter Art) möglich ist. Falls für die Wahrscheinlichkeit des Fehlers erster Art (falsch-positive Entscheidung) und zweiter Art (falsch-negative Entscheidung) der gleiche Wert gewählt wird, so ist die Erfassungsgrenze doppelt so hoch wie die Nachweisgrenze [126, 139].

Im Gegensatz zur Nachweis- und Erfassungsgrenze handelt es sich bei der Bestimmungsgrenze  $x_{BG}$  um ein quantitatives Maß zur Beurteilung des Ergebnisses [139]. Sie ist die kleinste messbare Konzentration eines Analyten, die mit einer festgelegten Präzision quantifiziert werden kann [126].

Zur Beschreibung der Bestimmungsgrenze wird die relative Ergebnisunsicherheit  $\frac{I}{k}$  ( $k > 1$  frei wählbar, 3 wird vorgeschlagen) mit einbezogen, die durch die Gleichung 22 nach DIN 32645 definiert ist.

$$\frac{I}{k} = \frac{\Delta x_{BG}}{x_{BG}} \quad (22)$$

Für  $\Delta x_{BG}$  gilt, als Breite des Prognoseintervalls der Bestimmungsgrenze, die Gleichung 23.

$$\Delta x_{BG} = s_{xo} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{I}{N_a} + \frac{I}{N_c} + \frac{(x - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} \quad (23)$$

Mit  $x = x_{BG}$  und Gleichung 22 ergibt sich für die Bestimmungsgrenze:

$$x_{BG} = k \cdot s_{xo} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{I}{N_a} + \frac{I}{N_c} + \frac{(x_{BG} - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} \quad (24)$$

Wenn für  $x_{BG}$  im Wurzelausdruck  $k \cdot x_{NG}$  eingesetzt wird, resultiert daraus eine gute Näherung.

Es ist aber auch möglich, eine Schnellschätzung für die Berechnung der Bestimmungsgrenze anzuwenden. Die berechnet sich durch Multiplikation mit dem Faktor  $k$  aus der NWG (Gl. 25). Der Faktor stimmt mit dem Kehrwert der vorgegebenen Messunsicherheit überein.

$$x_{BG} = k \cdot x_{NG} \quad (25)$$

In vielen Fällen erfolgt die Ermittlung der Bestimmungsgrenze mit  $k = 3$ , was einer relativen Ergebnisunsicherheit von höchstens 33,3% gleichkommt [126].

Auch für die Bestimmungsgrenze ist die Ermittlung über das Signal-Rausch-Verhältnis möglich. Empfohlen wird ein Verhältnis von 9:1 oder 10:1 [132].

### 2.3.6 Statistische Verfahren

Statistische Tests werden verwendet, um das analytische Verfahren zu prüfen [131]. Dadurch können Ergebnisse qualitativ verglichen werden.

#### 2.3.6.1 F-Test

Der F-Test wird angewandt, um Standardabweichungen zweier Messreihen zu vergleichen [132]. Dabei wird die Varianzenhomogenität wie folgt überprüft:

$$PW = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad \text{mit } s_1 > s_2 \quad (26)$$

Der berechnete PW wird mit dem tabellierten Wert F ( $f_1 = N_1 - 1$ ;  $f_2 = N_2 - 1$ ;  $P = 95\%$ ) verglichen [132]. Wenn er kleiner als der Tabellenwert ist, sind keine signifikanten Unterschiede vorhanden und die Varianzenhomogenität kann bestätigt werden.

#### 2.3.6.2 t-Test

Mit einem t-Test können zwei Mittelwerte miteinander verglichen werden [Doerffel]. Voraussetzung für den t-Test ist die Varianzenhomogenität (F-Test). Die Berechnung eines Prüfwertes erfolgt nach Gleichung 27 und 28.

$$PW = \left| \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_d} \right| \cdot \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}} \quad (27)$$

$$s_d = \sqrt{\frac{(N_1 - 1) \cdot s_1^2 + (N_2 - 1) \cdot s_2^2}{N_1 + N_2 - 2}} \quad (28)$$

Der PW wird dann mit dem t-Tabellenwert verglichen. Ist der PW größer, liegt ein signifikanter Unterschied vor.

Beim Vergleich zweier Messverfahren bedeutet das, dass unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden und die Richtigkeit nicht bestätigt werden kann.

### 2.3.6.3 Varianzanalyse

Die Varianzanalyse kann für die Auswertung von Ringversuchen, dem Vergleich mehrerer Analysenmittelwerte und bei der Wirksamkeit von mehr als zwei Fehlerursachen verwendet werden. Die Voraussetzung für eine entsprechende Analyse ist die Varianzenhomogenität innerhalb der Gruppen, die mit Hilfe des Bartlett-Testes [127, 135, 141] geprüft wird.

Die Quadratsumme  $Q_{ges}$  berechnet sich aus den einzelnen Quadratsummen  $Q_{zw}$  und  $Q_{in}$  (Gl. 29 - 31).

$$Q_{zw} = \sum_j^m n_j \cdot (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2 \quad \text{mit} \quad f_{zw} = m-1 \quad \text{und} \quad s_{zw}^2 = \frac{Q_{zw}}{f_{zw}} \quad (29)$$

$$Q_{in} = \sum_l^m \sum_i^{n_j} (x_{ji} - \bar{x}_j)^2 \quad \text{mit} \quad f_{in} = n-m \quad \text{und} \quad s_{in}^2 = \frac{Q_{in}}{f_{in}} \quad (30)$$

$$Q_{ges} = Q_{zw} + Q_{in} \quad \text{mit} \quad f_{ges} = f_{zw} + f_{in} = n-1 \quad \text{und} \quad s_{ges}^2 = \frac{Q_{ges}}{f_{ges}} \quad (31)$$

Die Prüfung erfolgt wie beim F-Test (Gl. 32).

$$\hat{F} = \frac{s_{zw}^2}{s_{in}^2} \quad (32)$$

Ist die Prüfgröße  $\hat{F}$  kleiner als der tabellierte Wert F (P = 95%;  $f_{zw}$ ;  $f_{in}$ ), so sind zum Beispiel die Analysenmittelwerte als gleich anzusehen [135].

### 3. Methodenentwicklung

#### 3.1 Gerät und Messbedingungen

Die Messungen für diese Arbeit wurden an einem HR-CS-Spektrometer von Analytik Jena AG, dem **contrAA® 700** (Abb. 10), durchgeführt. Es handelt sich hierbei um ein Gerät, bei dem in zwei getrennten Probenräumen die Flammen- und Graphitrohrtechnik genutzt werden kann. Aufgrund der besseren Wirksamkeit in Bezug auf die Matrixabtrennung wurde die Graphitrohrtechnik bei allen Messungen verwendet. Der Graphitrohrföfen des **contrAA®** wird querbeheizt und es können pyrolytisch beschichtete Graphitrohre mit PIN-Plattform und ohne Plattform eingesetzt werden.



**Abbildung 10: contrAA® 700 (mit freundlicher Genehmigung der Analytik Jena AG)**

Im **contrAA® 700** ist eine Xenonkurzbogenlampe als Strahlungsquelle eingebaut, die ein kontinuierliches Energiespektrum über einen Bereich von 185 nm - 900 nm aussendet. Des

Weiteren verfügt das **contrAA®** über ein hochauflösendes Doppelmonochromatorsystem, aus Prisma und Echelle-Gitter. Die Registrierung der geschwächten Strahlung erfolgt auf einem CCD-Detektor mit 576 Pixeln [108]. Für die analytische Auswertung werden 200 Pixel verwendet, wodurch ein Wellenlängenbereich von 0,297 nm in der Umgebung der später untersuchten SnS-Absorptionsbande bei 271,578 nm abgebildet wird. Dies entspricht entsprechend der spektralen Auflösung des Gerätes (Seriennummer: 161K1001) einer Bandbreite von 1,485 pm/Pixel [108]. Das Absorptionssignal wird als PVSA, der Aufsummierung von 5 Pixeln, angegeben.

Im Anhang Tabelle A1 ist das Temperatur-Zeit-Programm für die Beschichtung der Graphitrohre dargestellt. Dafür wurde dreimal ein Aliquot von 40 µL einer 1 g/L Zirkoniumlösung ins Graphitrohr eingespritzt. Für alle Schwefelbestimmungen wurden, sofern nicht anders erwähnt, 10 µL an Kalibrations- bzw. Analysenlösung, 10 µL an Molekülbildungsreagenz und, falls verwendet, 10 µL temporärer Modifier ins Graphitrohr injiziert.

## **3.2 Reagenzien und Probenvorbereitung**

Für die Molekülbildung und anschließende Bestimmung von Schwefel mittels HR-CS-MAS wurde wasserfreies Natriumsulfat als Feststoff in der Reinheit suprapur der Firma Merck KGaA (Darmstadt, Deutschland) eingesetzt. Der Standard wurde in bidestilliertem Wasser gelöst und wenn notwendig verdünnt. Metall-Stammlösungen mit einer Konzentration von 1 g/L bzw. 10 g/L der Merck KGaA wurden als Molekülbildungsreagenz verwendet. Die Beschichtung der Graphitrohre erfolgte mit einer 1 g/L Zirkoniumdichloridoxid-Lösung der Firma Alfa Aesar (Karlsruhe, Deutschland). Argon der Reinheit 5.0 der Firma Linde AG (München, Deutschland) kam als Schutz- und Spülgas für das Graphitrohr zum Einsatz.

## **3.3 Signaloptimierung**

### **3.3.1 Voruntersuchungen**

Zunächst werden nochmal die Ergebnisse aus der eigenen Diplomarbeit [107], die im Zeitraum vom 01.10.2009 – 01.09.2010 stattgefunden hat, vorgestellt, da sie die Basis für alle späteren Methodenentwicklungen bildet.

Um zweiatomige Moleküle für die MAS analytisch zu nutzen, werden eine stabile Bindung zwischen den molekülbildenden Atomen und eine entsprechende Lebensdauer im Graphitrohrfurnen zur Messung der Absorption benötigt.

Für die Molekülbildung, die erst im Graphitrohr stattfindet, müssen Nichtmetall und Bindungspartner stabilisiert werden, das bedeutet, dass für beide Elemente ein optimales Temperatur-Zeit-Programm gefunden werden muss. Ein wichtiger Faktor für die Stabilität des gebildeten Moleküls ist die Dissoziationsenergie  $E_D$  des Moleküls. Besondere Eignung für die MAS zeigen laut Literatur [142] Moleküle mit Dissoziationsenergien  $\geq 3$  eV - 4 eV.

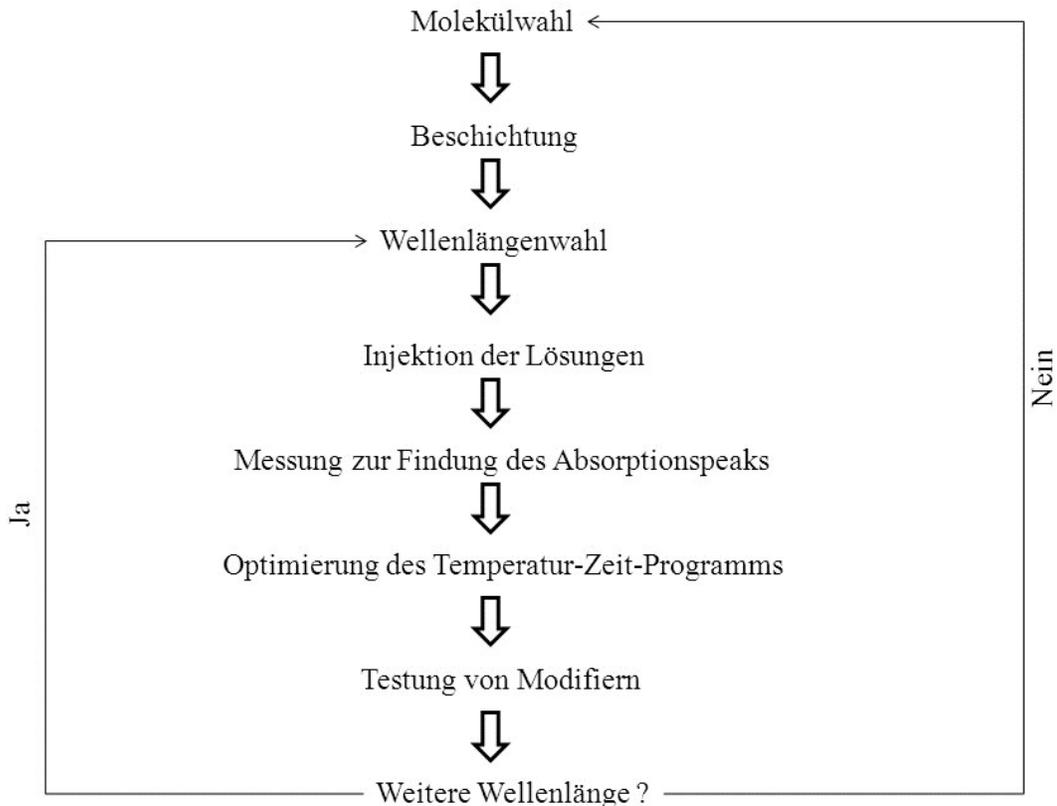
Im Graphitrohr lassen sich durch Anlegen von unterschiedlich hohen Spannungen am Ofen Temperaturen zwischen 60 °C und 3000 °C erzeugen. In einem Temperaturbereich von 2000 °C bis 3000 °C bilden sich überwiegend zweiatomige Moleküle [91].

Die Anwendung der HR-CS-MAS ist jedoch nur möglich, wenn die Moleküle im Bereich von 185 nm bis 900 nm absorbieren. Die Absorptionswellenlängen einiger Schwefelverbindungen konnten aus dem Buch von Huber und Herzberg [143] entnommen werden. Eine weitere Quelle für mögliche Wellenlängen war die Plasus Specline Datenbank [144]. In Tabelle 2 sind einige in fragekommenden Verbindungen mit ihrer Dissoziationsenergie zusammengefasst.

**Tabelle 2: Dissoziationsenergien einiger Schwefelverbindungen [23, 91]**

Molekül	$E_D$ in eV
Aluminiumsulfid	3,7
Bariumsulfid	4,4
Bismutsulfid	3,2
Calciumsulfid	3,5
Germaniumsulfid	5,7
Indiumsulfid	2,9
Kupfersulfid	2,9
Mangansulfid	2,9
Siliciumsulfid	6,4
Zinnsulfid	4,8

Die experimentelle Vorgehensweise ist in Abbildung 11 dargestellt.

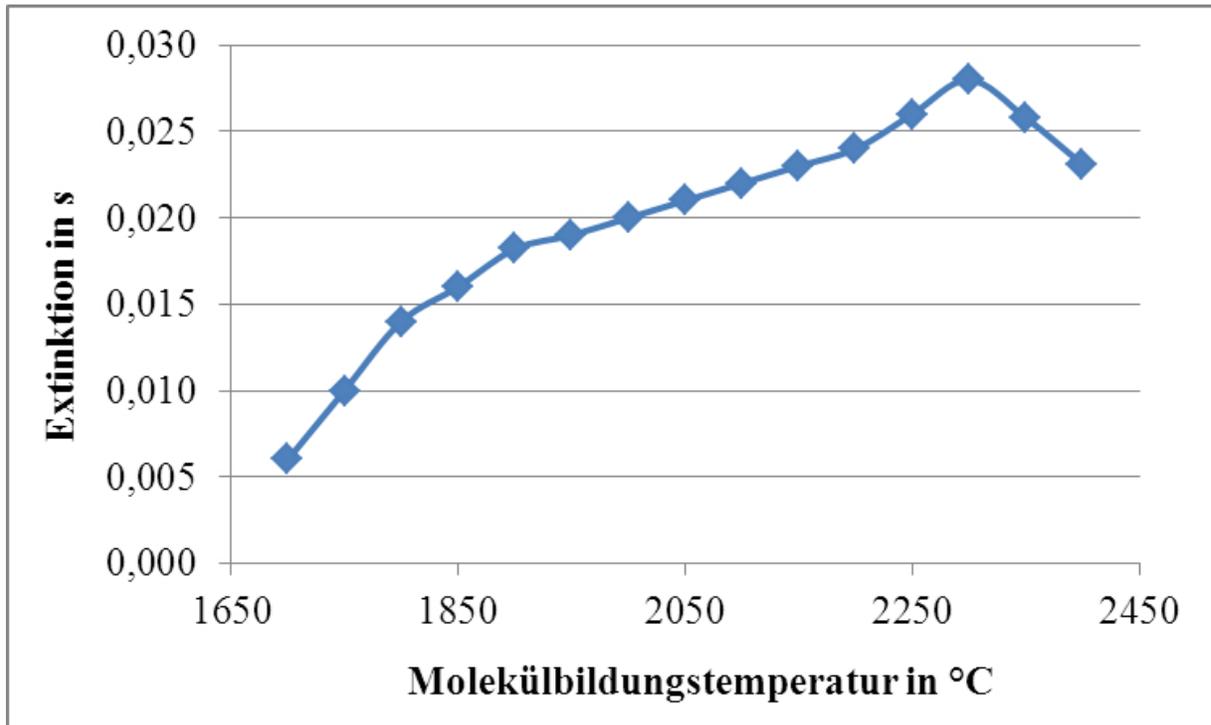


**Abbildung 11: Schema zur experimentellen Vorgehensweise bei der Molekülbestimmung (geändert nach [113])**

Im Folgenden werden die einzelnen Schritte kurz erläutert. Bei allen Messungen wurden sowohl Graphitrohre mit PIN-Plattform als auch ohne Plattform verwendet. Der Einsatz von Graphitrohren ohne Plattform ist vorteilhafter, da der Analyt im Gegensatz zur AAS schnell in die Dampfphase zur Molekülbildung übergeht [145]. Zur Reduzierung von Wechselwirkungen zwischen der Graphitoberfläche und dem Schwefel wurde mit Zirkonium als permanenten Modifizier beschichtet. So konnte der Signalverlust durch die Bildung von leichtflüchtigen Verbindungen wie Kohlenstoffdisulfid minimiert werden, da eine stabile ZrC-Schicht entsteht (Abb. 11, Schritt 2) [146].

Zur Generierung des Moleküls im Graphitrohr wurden zunächst 10  $\mu\text{L}$  einer 1 mg/L Nichtmetalllösung und 10  $\mu\text{L}$  einer 1 g/L Molekülbildungsreagenzlösung injiziert (Abb. 11, Schritt 4), ähnlich zu der Vorgehensweise von Limburg [113]. Anschließend wurde die Konzentration des Nichtmetalls entsprechend des Messsignals angepasst.

Die Angaben im Buch von Huber und Herzberg [143] und in der Datenbank [144] sind aufgrund der geringen Auflösung der früheren Spektrometer ungenau, so dass zunächst mit Hilfe von Vergleichsmessungen die exakte Absorptionswellenlänge ermittelt wurde (Abb. 11, Schritt 5). Danach wurde softwaregestützt das Temperatur-Zeit-Programm optimiert (Abb. 11, Schritt 6). Das Hauptaugenmerk lag auf der Anpassung der Pyrolyse-, Molekülbildungs- bzw. Verdampfungstemperatur, sowie der optimalen Heizrate während des Verdampfungsschrittes, wie auch schon Limburg [113] in seiner Arbeit gezeigt hat. Dazu wurden nacheinander unterschiedliche Temperaturen für Pyrolyse und Molekülbildung geprüft. Durch eine optimale Pyrolysetemperatur wird der Matrixeinfluss auf das Absorptionssignal vermindert. In Abbildung 12 ist exemplarisch die Optimierung der Molekülbildungstemperatur am Beispiel von AIS zu sehen.



**Abbildung 12: Optimierung der Molekülbildungstemperatur am Beispiel von AIS (Injektion: 10 mg S, 100 mg Al)**

Im Diagramm ist ein Anstieg der Extinktion bis zu einer Temperatur von 2300 °C zu erkennen, danach verringert sich das Signal, so dass 2300 °C als optimale Molekülbildungs- bzw. Verdampfungstemperatur gewählt wurde.

Außerdem wurde die Stabilisierung durch unterschiedliche Modifier (Abb. 11, Schritt 7) geprüft. Denn bei der MAS ist es wichtig, dass beide Molekülpartner bis zur Molekülbildung

(Verdampfung) im Graphitrohr verweilen. Da in der Literatur [147] ein positiver Einfluss von Pd/Mg-Nitrat auf viele Elemente beschrieben ist, wurde dieser Modifier auf seine Wirkung getestet. Weitere Modifier, die zum Einsatz kamen, waren Calcium, Chrom und Barium.

Molekülspektren weisen bei mehreren Wellenlängen Signale aufgrund der Vielzahl an Schwingungs- und Rotationsübergängen auf [53], diese wurden ebenfalls geprüft (Abb. 11, Schritt 8). Daher wurde experimentell wieder bei Schritt 3 der Abbildung 11 begonnen.

Der gesamte Optimierungsprozess wurde für 18 Verbindungen mit insgesamt 198 Wellenlängen durchgeführt. In Tabelle 3 ist eine Übersicht über die Moleküle dargestellt.

**Tabelle 3: Übersicht über die untersuchten Moleküle**

Nichtmetall	Molekülbildungsreagenz
Schwefel	Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cr, Cu, Ge, Mg, Mn, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti

Es fällt auf, dass sich die Elemente der zweiten bis vierten Hauptgruppe (HG) besser für die Untersuchung mittels HR-CS-MAS eignen, dies wird auch schon in der Veröffentlichung von Dittrich und Vorberg [23] deutlich. Das Fehlen der ersten HG und vieler Übergangselemente folgt aus den Dissoziationsenergien bzw. fehlenden Angaben entsprechender Wellenlängen in der Literatur [143, 144].

Die detektierbaren Elementkombinationen und die Zahl der Wellenlängen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Im Anhang Tabelle A2 sind die Übergänge und genauen Wellenlängen aufgeführt.

**Tabelle 4: Übersicht über geeignete Moleküle und Zahl der Wellenlängen**

Nichtmetall	Molekülbildungsreagenz	Untersuchte Wellenlängen
Schwefel	Al, Ba, Ge, Mg, Si, Sn	18

Für die Schwefelbestimmung mit der HR-CS-MAS stehen sechs Sulfidverbindungen und 18 Wellenlängen zur Verfügung. Im Gegensatz dazu fand Limburg [113] acht mögliche Verbindungen. Die von mir untersuchte MgS-Bande bei 425,43 nm stellte sich im Nachhinein als Magnesiumlinie heraus.

Die anderen Molekülkombinationen (siehe Tab. 3) könnten aber bei entsprechender Optimierung ebenfalls zum Einsatz kommen. Im Gegensatz zu den Halogenen, die

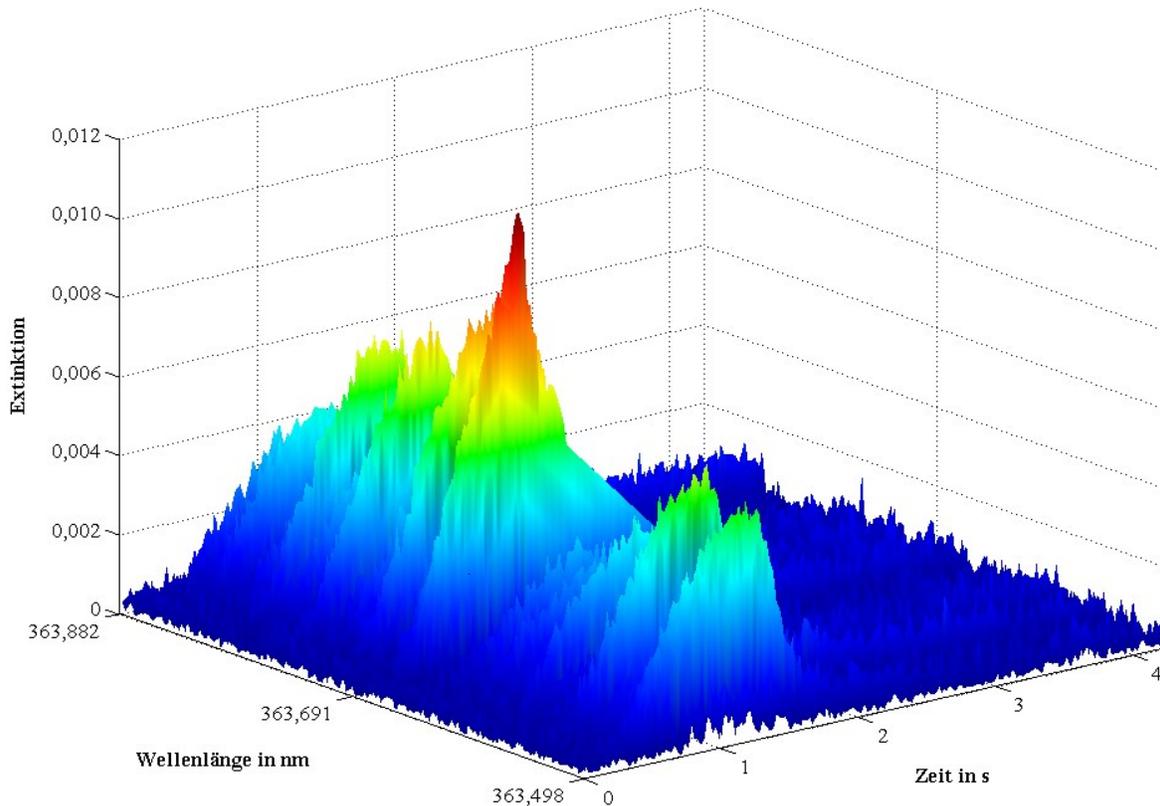
Bindungspartner der zweiten und dritten HG vorziehen [113], sind die Kombinationen mit Schwefel vielfältiger. Im folgenden Kapitel werden die fünf Sulfidmoleküle genauer untersucht.

### ***3.3.1.1 Metallsulfide***

Bei Metallsulfiden ist Schwefel ionisch an das elektropositive Metall gebunden [148]. Je nach Bindungspartner des Schwefels variieren die Eigenschaften der Sulfide, so dass zum Beispiel die Schwerlöslichkeit in der analytischen Chemie zur Trennung von Metallkationen genutzt wird [1].

Ausgangspunkt für die Untersuchung von Sulfiden mit MAS war die Veröffentlichung von Parvinen et al. [8]. Dort wurde mit Hohlkathodenlampen (HKL) experimentiert und Schwefel über Aluminium-, Barium-, Indium- und Zinnsulfid analysiert. Probleme gab es vor allem mit der sehr großen Untergrundabsorption und der ungenauen Wellenlängenauswahl, sowie mit der Eigenabsorption der eingesetzten Metalle, so dass die Ergebnisse hier keine weitere Beachtung finden.

Bei Schwefelverbindungen mit der zweiten oder dritten HG finden Übergänge vom Grundzustand bis in den dritten angeregten Zustand statt [144]. Dagegen wurden bei Kombinationen mit der vierten HG sogar Übergänge aus dem Grundzustand in den fünften bzw. sechsten angeregten Zustand erfasst [144]. Die Besonderheiten der Absorptionsmuster bei Sulfiden sind die stark ausgeprägte Bandenstruktur, meist über das gesamte spektrale Fenster und die große Ähnlichkeit zwischen den verschiedenen Metallsulfiden [113]. Ein Beispiel für ein solches Molekülspektrum ist in Abbildung 13 für BaS zu sehen.



**Abbildung 13: BaS-Absorptionsspektrum (Injektion: 10 mg S, 100 mg Ba)**

Auffällig ist das wiederkehrende spektrale Muster. Die anderen Sulfide wie beispielsweise GeS, SiS und SnS weisen ähnliche Strukturen auf (Anhang Abb. A1-A2 und Abb. 16 im Kapitel 3.3.1.2.2).

Die Germaniumsulfid- und Bariumsulfidextinktion bei 257,959 nm bzw. 363,691 nm sind zu gering, so dass diese Moleküle sich nicht für die Schwefelbestimmung mit der HR-CS-MAS eignen. Die Extinktion von Siliciumsulfid bei 276,47 nm weist zwar einen hohen Wert auf, allerdings konnte dieses Ergebnis bei anderen Untersuchungen nicht reproduziert werden. Die besten Extinktionssignale lieferte Zinnsulfid bei 271,578 nm, weshalb alle weiteren Messungen mit Zinnsulfid durchgeführt wurden.

### ***3.3.1.2 Signalsoptimierung für Zinnsulfid***

Für die Bestimmung von Schwefel mittels HR-CS-MAS existieren in der Literatur erste Grundlagen für das Molekül Schwefelkohlenstoff (CS) [123]. Hierbei wurde die CS-Bande bei 258,05 nm in einem pyrolytisch beschichteten Graphitrohr analysiert. Als Schwefelstandard diente Ammoniumsulfat und als permanenter Modifier Zirkonium. Um die Pyrolyse bei

Temperaturen bis zu 700 °C durchführen zu können, wurde Calcium als temporärer Modifizier zugesetzt. Des Weiteren wurde im Pyrolyseschritt ein Methan-Argon-Gemisch eingebracht, damit ein Überschuss an freiem Kohlenstoff für die Molekülbildung zur Verfügung stand. Die optimale Molekülbildungstemperatur betrug 2400 °C.

Im Folgenden werden die einzelnen Optimierungsschritte, die bei den Untersuchungen für die Diplomarbeit durchgeführt wurden, für das Molekül SnS detailliert vorgestellt.

#### 3.3.1.2.1 *Reagenzien und Probenvorbereitung*

Zur Bildung des Zinnsulfidmoleküls im Graphitrohr wurde eine NaSO<sub>4</sub>-Lösung (wasserfrei, suprapur, Merck KGaA) und ein 1 g/L Zinnstandard in 6% HCL (Merck KGaA) eingesetzt. Beide Graphitrohrtypen (mit und ohne PIN-Plattform), wurden, wie bereits geschildert, vor den Messungen mit Zirkonium beschichtet. Natriumperoxodisulfat, Thioharnstoff (Merck KGaA mit der Reinheit „zur Analyse“), Aluminium-, Antimon-, Arsen-, Beryllium-, Bismut-, Blei-, Bor-, Cadmium-, Calcium-, Cobalt-, Chrom-, Eisen-, Kalium-, Kupfer-, Magnesium-, Mangan-, Natrium-, Nickel- und Zinkstandardlösungen (Merck KGaA) wurden zur Überprüfung der Richtigkeit und der Robustheit verwendet. Zum Nachweis der Richtigkeit der Schwefelbestimmung wurde außerdem noch ein zertifiziertes Referenzmaterial NCS DC 73349 [149], ein Pulver aus organischen Busch- und Astbestandteilen, von der Analytik Jena AG zur Verfügung gestellt.

Durch einen mikrowellenunterstützten Königswasseraufschluss wurde das Referenzmaterial gelöst. Dafür wurden zunächst 0,5 g der Substanz in ein Teflonaufschlussgefäß überführt, 21 mL Salzsäure (37%, Merck KGaA) und 7 mL Salpetersäure (65%, Merck KGaA) hinzugegeben. Nach 24 Stunden erfolgte der Mikrowellenaufschluss [150]. Im Anhang Tabelle A3 ist das verwendete Mikrowellenprogramm aufgeführt. Der erhaltene Extrakt wurde in einen 50 mL Maßkolben überführt und mit 5 mol/L Salpetersäure aufgefüllt.

#### 3.3.1.2.2 *Einfluss von Modifiern und Optimierung des Temperatur-Zeit-Programmes*

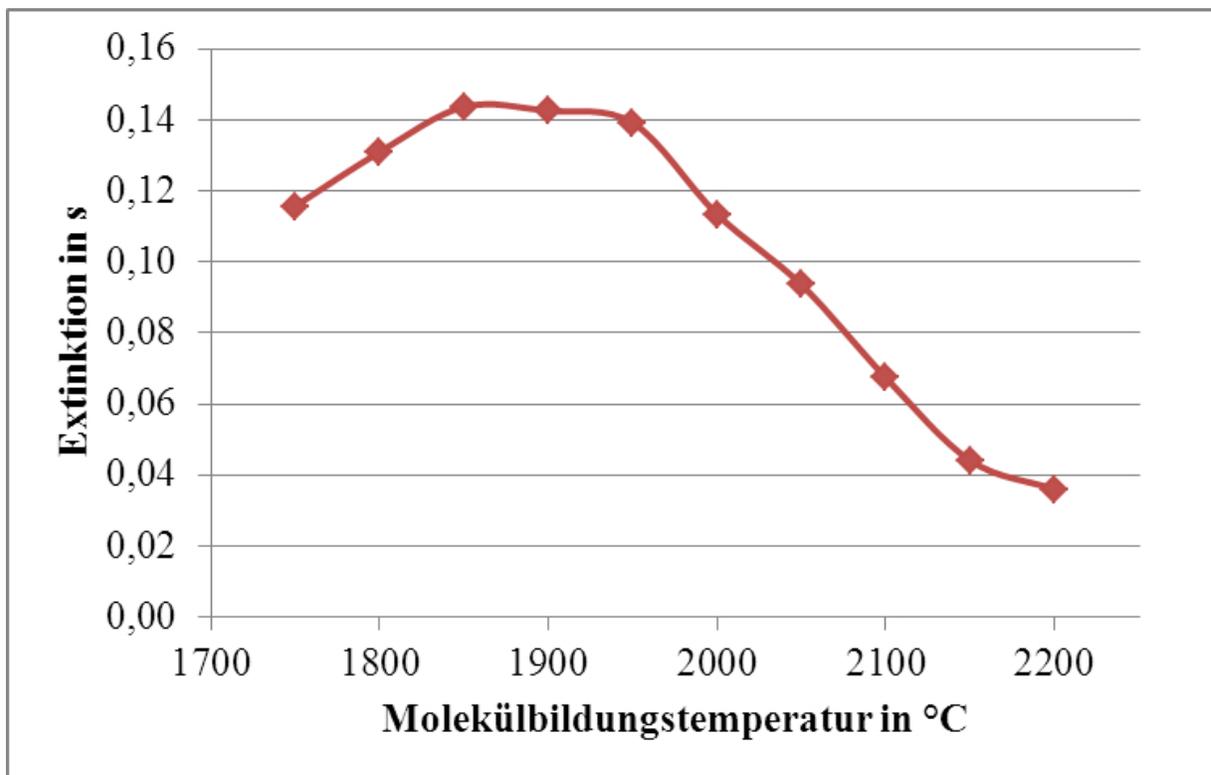
Für die Molekülbildung wurden ein 1 g/L Zinnstandard in 6% HCl und Schwefel in Form von Natriumsulfatlösung ins Graphitrohr injiziert. Da erst nach ca. 40 Messungen reproduzierbare Signale erhalten wurden [107], erfolgte die Beschichtung mit Zirkonium, wie in Kapitel 3.1 beschrieben. Die Ursache für die schlechte Reproduzierbarkeit ohne Zirkoniumbeschichtung beruht auf der Wechselwirkung des Schwefels mit Graphit, dadurch entstehen Kohlenstoffsulfid

und leicht flüchtiges Kohlenstoffdisulfid im Graphitrohr, so dass sich die Schwefelkonzentration verringert.

Anschließend wurden eine Reihe von temporären Modifiern, wie beispielsweise Pd/Mg-Nitrat, Calcium, Chrom und Barium, getestet, jedoch konnte keine Signalverbesserung festgestellt werden. Daher wurde bei den folgenden Messungen auf deren Einsatz verzichtet. Als Molekülbildungseinheit wurden Graphitrohre mit integrierter PIN-Plattform, die ihren Namen dem Stift (Englisch: pin), zur Verbindung zwischen Plattform und Graphitrohr, verdanken [151], sowie Graphitrohre ohne Plattform verwendet.

Die Optimierung der Trocknungsschritte erfolgte mit Hilfe der integrierten Ofenkamera des contrAA® 700, durch die sich die einzelnen Schritte gut beobachten und auf Effektivität prüfen ließen.

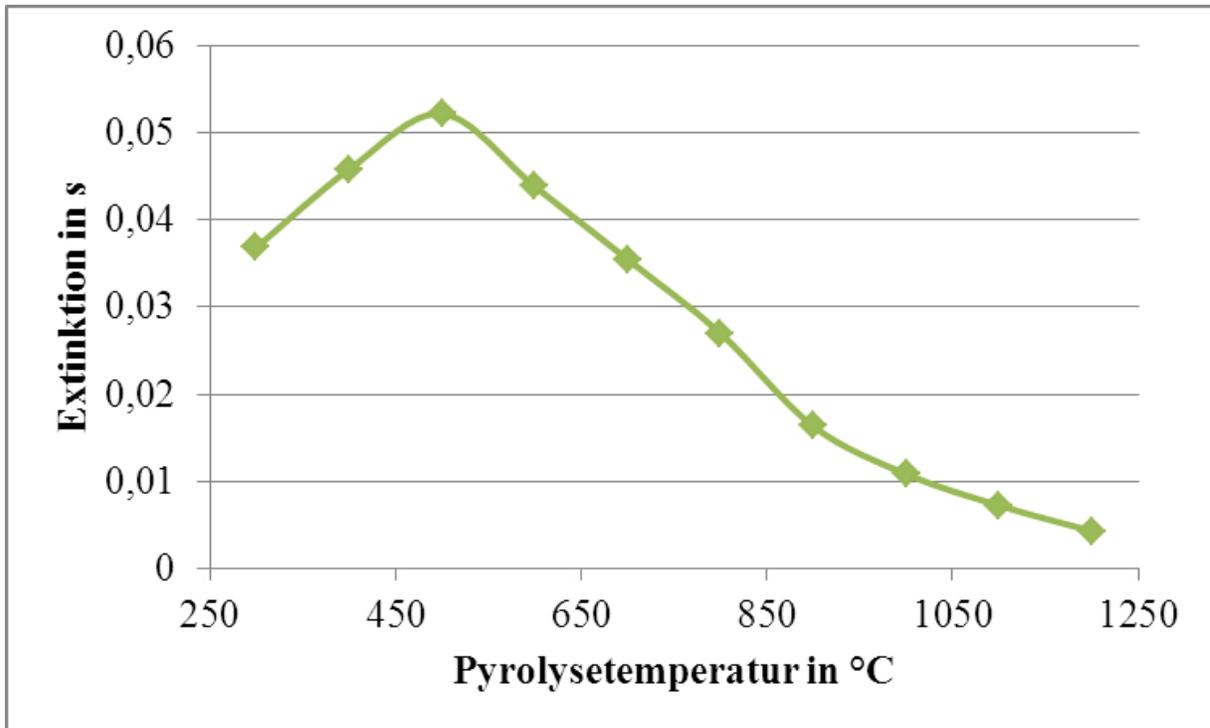
Zunächst wurde die Molekülbildungs- bzw. Verdampfungstemperatur durch softwaregesteuerte Einstellungen des Temperaturbereiches in schrittweisen Abständen von 50 °C bzw. 100 °C optimiert. Dann wurde das Extinktionssignal nacheinander im Bereich von 1500 °C - 2400 °C und noch einmal im Bereich von 1750 °C bis 2200 °C detektiert (Abb. 14).



**Abbildung 14: Optimierung der Molekülbildungstemperatur (Graphitrohr mit PIN-Plattform; Injektion: 1 mg S, 100 mg Sn)**

In Abbildung 14 ist ein Anstieg des Extinktionssignals bis zu einer Temperatur von 1850 °C abzulesen. Dann zeigt sich ein Plateau bis 1950 °C, so dass eine Molekülbildungstemperatur von 1900 °C (Mitte des Plateaus) als Optimum angenommen wurde. Der anschließende Abfall der Extinktion bei Temperaturen ab 2000 °C deutet auf die beginnende Dissoziation des Moleküls hin.

Weiterhin wurde die Pyrolysetemperatur analog zur Molekülbildungstemperatur im Temperaturbereich von 300 °C bis 1200 °C optimiert (Abb. 15).



**Abbildung 15: Optimierung der Pyrolysetemperatur (Graphitrohr mit PIN-Plattform; Injektion: 1 mg S, 100 mg Sn)**

Die Extinktion erreicht bei 500 °C ihr Maximum und fällt darüber hinaus stetig ab. Der kontinuierliche Abfall bei höheren Temperaturen ist durch den Verlust des absorbierenden Moleküls zu erklären. Daher wurde für die Pyrolyse die verhältnismäßig niedrige Temperatur von 500 °C ausgewählt. Eine Optimierung der Pyrolysetemperatur war für die spätere Untersuchung matrixbehafteter Proben wichtig, da in dieser Stufe die Matrix effizient entfernt wird.

Bei Limburg [113] Abb. 5.1 handelt es sich um eine Darstellung der Temperaturverläufe in einem Bereich von 300 °C bis 1400 °C und 1800 °C - 2200 °C im Graphitrohr ohne integrierte

PIN-Plattform. Dabei fand er das Optimum bei 500 °C und 1850 °C, ähnlich der Ergebnisse aus [107].

In Tabelle 5 ist das sich ergebende Temperatur-Zeit-Programm für die Bestimmung von S über SnS-Rotationsbanden mittels HR-CS-MAS aufgelistet.

**Tabelle 5: Temperatur-Zeit-Programm (Graphitrohr mit PIN-Plattform)**

Schritt	Temperatur in °C	Heizrate in °C/s	Haltezeit in s	Argonfluss in L/min
Trocknung 1	80	6	20	2
Trocknung 2	90	3	10	2
Trocknung 3	110	5	10	2
Pyrolyse	500	300	20	2
Gasanpassung	500	0	5	0
Molekülbildung	1900	1200	4	0
Ausheizen	2300	500	4	2

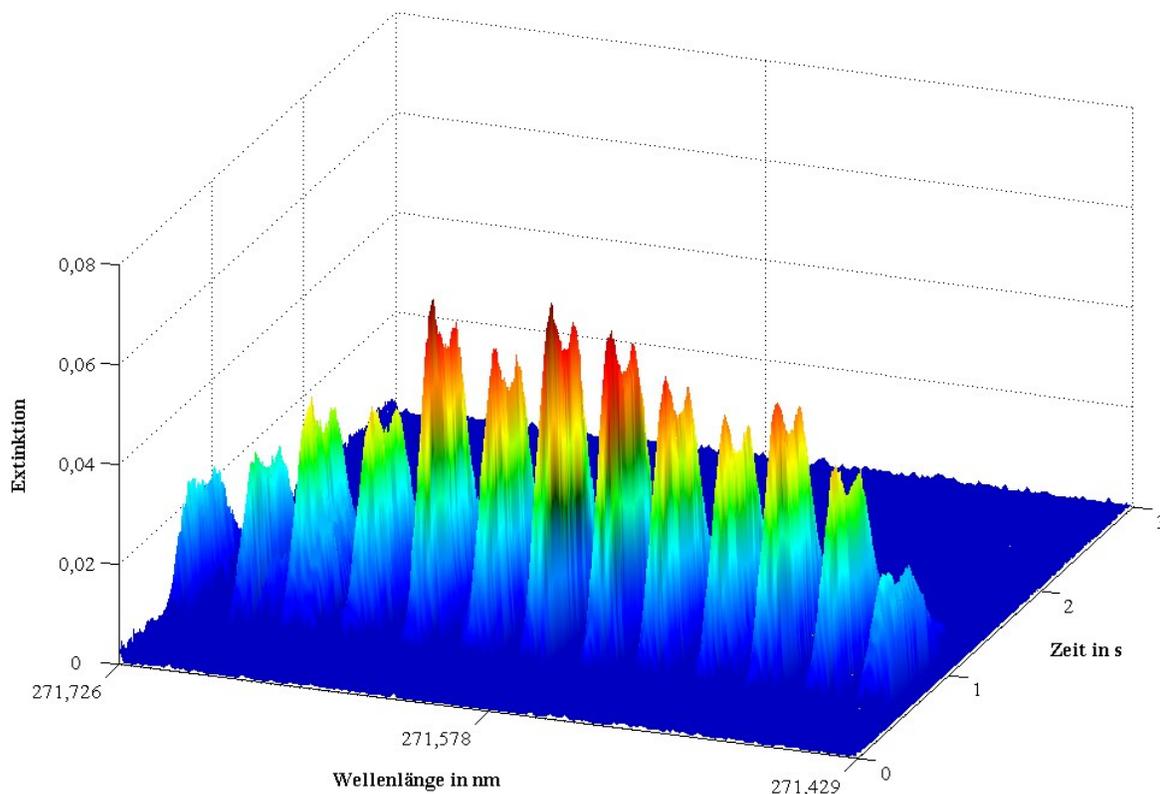
Anschließend wurde der Einfluss einer höheren Zinnkonzentration auf das Extinktionssignal getestet. Durch die Konzentrationserhöhung der Zinnlösung von 1 g/L auf 10 g/L konnte eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses festgestellt werden.

In der MAS kommt es zur Bildung der Moleküle während des Verdampfungsprozesses, daher sollte der Übergang in die Dampfphase schnellstmöglich erfolgen [145]. Daher wurde die Methode auf das Graphitrohr ohne Plattform übertragen. Grundsätzlich ähnelt der Temperaturverlauf des Verdampfens von der Rohrwand dem von der integrierten PIN-Plattform. Die üblichen Temperaturunterschiede, normalerweise 150 K - 200 K, traten aber nicht auf, so dass für die Verdampfung von der Rohrwand eine optimale Temperatur von 1850 °C gefunden wurde, die der Molekülbildungstemperatur mit integrierter PIN-Plattform sehr ähnlich ist. Für die Pyrolysetemperatur wurde keine Veränderung festgestellt.

Die Bestimmung von Schwefel über SnS-Rotationsbanden ist sowohl mit einem Graphitrohr mit integrierter PIN-Plattform als auch durch die Verdampfung von der Rohrwand möglich.

Allerdings wurden bei den Messungen im Graphitrohr ohne Plattform vor allem in Bezug auf die Reproduzierbarkeit bessere Ergebnisse erzielt. Das liegt unter anderem an der schnelleren Überführung beider Bestandteile in die Gasphase, wodurch eine höhere Molekülkonzentration erreicht wird.

In Abbildung 16 ist ein zum Teil optimiertes SnS-Molekülabsorptionsspektrum zu sehen. Die Rotationsfeinstruktur des SnS ist durch die Hochauflösung des Doppelmonochromators deutlich zu erkennen.



**Abbildung 16: SnS-Absorptionsspektrum (Injektion: 80 ng S, 1 mg Sn)[152]**

Die erhaltenen Extinktionssignale in Abbildung 16 sind ähnlich zu denen von Limburg [113] Abbildung 5.2, aber die verwendeten Graphitrohre und die eingesetzten Konzentrationen unterscheiden sich. Auffällig ist auch die veränderte Peakform, während in Abb. 16 ein scharfer Doppelpeak bei der Zeit von circa einer Sekunde beobachtet wird, zeigt sich in Abb. 5.2 ein breiterer Gaußpeak bei etwa 0,5 bis 2,5 Sekunden.

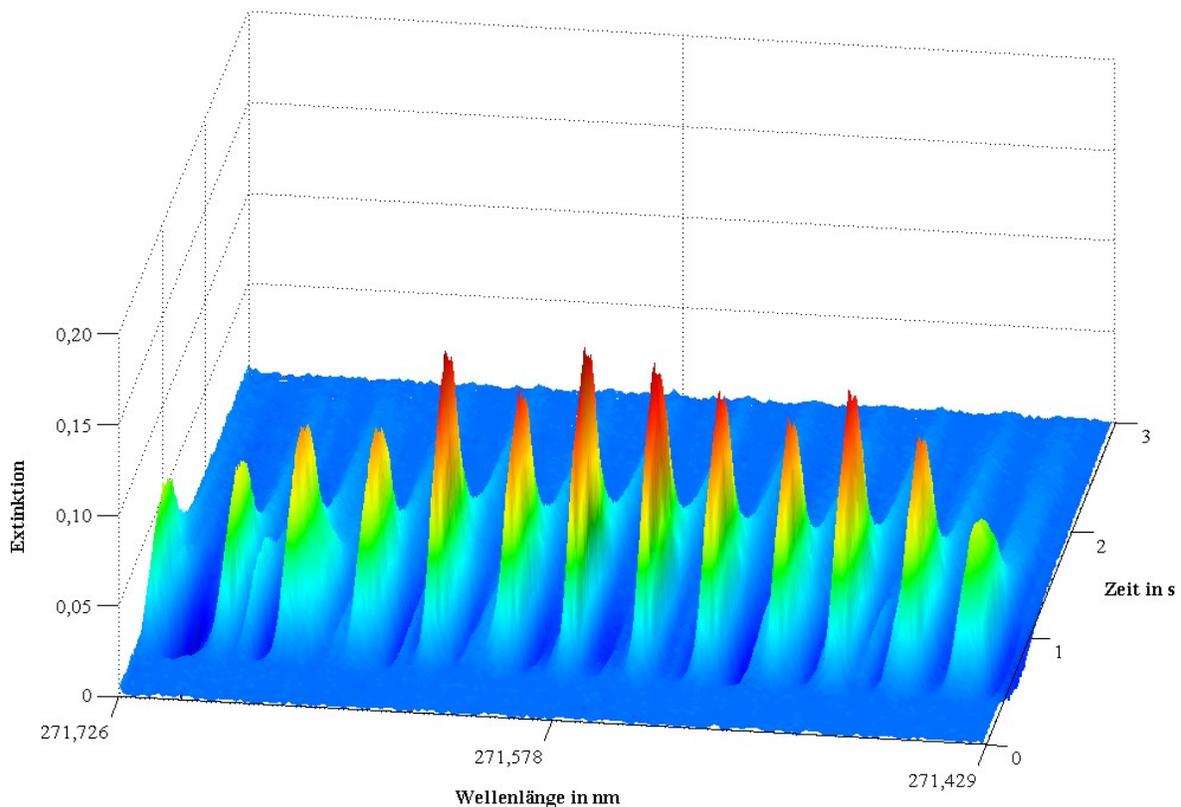
### 3.3.2 Erneute Signalo Optimierung

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden aufgrund der kurzen Zeit nur einfache Optimierungen bzw. erste Ergebnisse vorgestellt. Für die vorliegende Doktorarbeit wurde daher nochmal die Signalo Optimierung intensiviert.

Zunächst wurde die Anpassung bzw. Verbesserung des Temperatur-Zeit-Programmes vorgenommen. Im Anhang Tabelle A4 ist das leicht veränderte Temperatur-Zeit-Programm (Anpassung der Heizrate und der Haltezeit) für die Bestimmung von S über SnS-

Rotationsbanden mittels HR-CS-MAS zu finden. Weiterhin wurde die Zeit zur Aufnahme der Spektren von 5 s auf 3 s verringert. Durch die Mittelung der Extinktionswerte über die ganze Zeit wird das Signal-Rausch-Verhältnis beeinflusst. Zusätzlich wurden noch die für Molekülbanden angepassten Korrekturmechanismen verwendet, wodurch wiederum das Signal-Rausch-Verhältnis besser wurde, da der Untergrund leichter vom Analytsignal unterschieden werden kann.

Da Graphitrohre ohne Plattform kostengünstiger und daher ökonomischer für den Anwender sind und auch noch reproduzierbarere Ergebnisse lieferten, wurden sie für die weiteren Messungen verwendet. In Abbildung 17 ist ein optimiertes SnS-Molekülabsorptionsspektrum zu sehen.



**Abbildung 17: SnS-Absorptionsspektrum (Injektion: 1 mg S, 100 mg Sn)**

Die Peakabstände sind identisch zu denen in Abbildung 16. Die SnS-Rotationsbanden haben Abstände von 19,4 pm, 20,9 pm, 22,4 pm, 23,8 pm und 25,3 pm. Eine logische Abfolge für die Abstände konnte dabei nicht festgestellt werden. Zur besseren Veranschaulichung ist im Anhang A3 ein 2-D-Spektrum mit den entsprechenden Abständen enthalten. Es fällt gegenüber Abbildung 16 auf, dass die Doppelpeaks im Bereich von 271,429 nm - 271,726 nm wegfallen.

Dieses Ergebnis vereinfacht die Auswertung, wenn die Peakhöhe zur Auswertung herangezogen werden soll. Im Vergleich zu Abb. 5.2 aus der Arbeit von [113] konnte die Extinktionssignale verdoppelt werden.

### 3.3.3 Auswertung des Extinktionssignales

Durch die Molekülabsorption entstehen Bandenspektren. Diese sind viel breiter als die Linienspektren der AAS. Das fällt besonders auf, wenn die Absorptionspeaks wellenlängen- oder zeitaufgelöst betrachtet werden. Die Auswertung erfolgt über Pixel, entweder über die Fläche oder die Höhe des Absorptionspeaks. Durch die Veränderung der Zahl an Auswertepixel können die optimalen Bedingungen gefunden werden, um die Empfindlichkeit zu verbessern. Dabei ist die Peakbreite ausschlaggebend und muss für jedes Molekül optimiert werden [113]. In Abbildung 18 ist eine Kalibration von 1 mg/L - 10 mg/L Schwefel mit verschiedenen vielen Auswertepixeln über die Peakfläche dargestellt. Die Empfindlichkeit lässt sich an der Steigung der Funktionen ablesen. Anfangs wurde nur über den Zentralpixel (blauer Graph) und später über 3 (rot), 5 (grün) und 7 Pixel (violett) ausgewertet, um die Empfindlichkeit zu steigern.

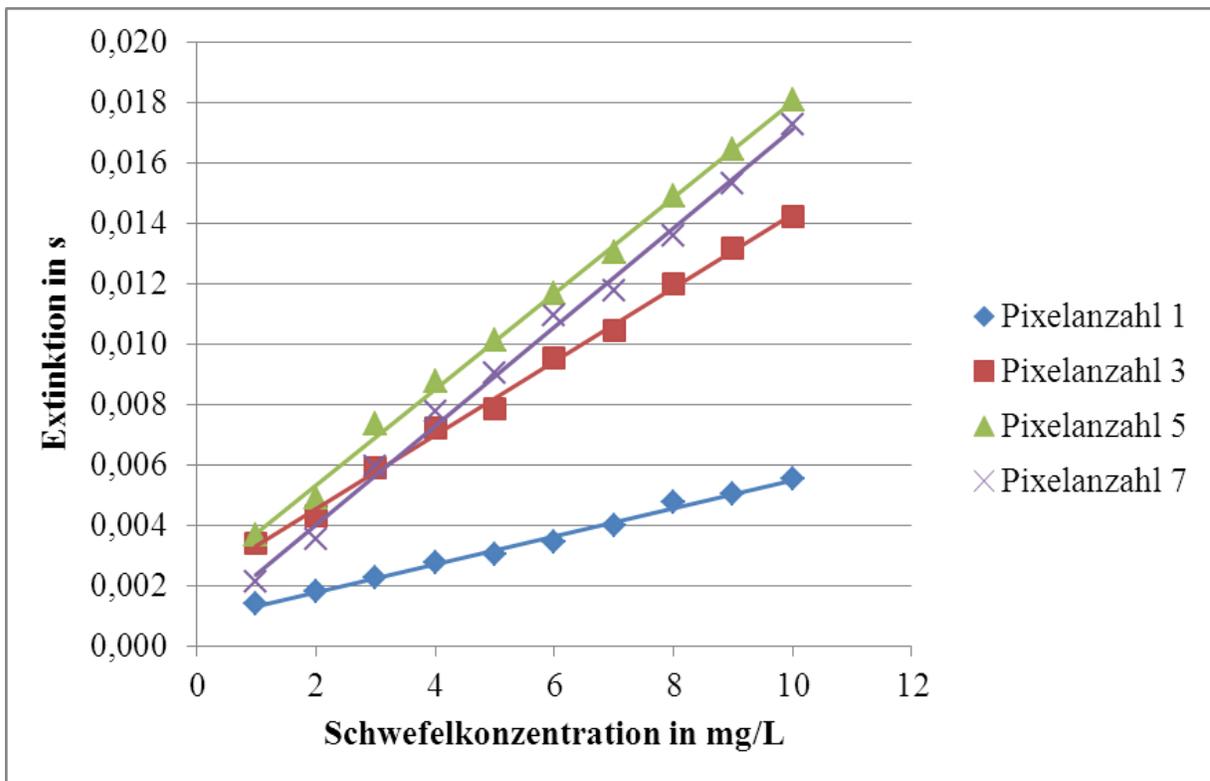


Abbildung 18: Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Zahl der Auswertepixel (Peakfläche)

Eine Steigerung der Empfindlichkeit mit anwachsender Zahl der Pixel wird beobachtet. Der größte Unterschied im Anstieg ist zwischen der Auswertung über einen Pixel und drei Pixeln zu erkennen. Die Empfindlichkeit wurde hier um den Faktor 2,6 gesteigert (Tab. 6).

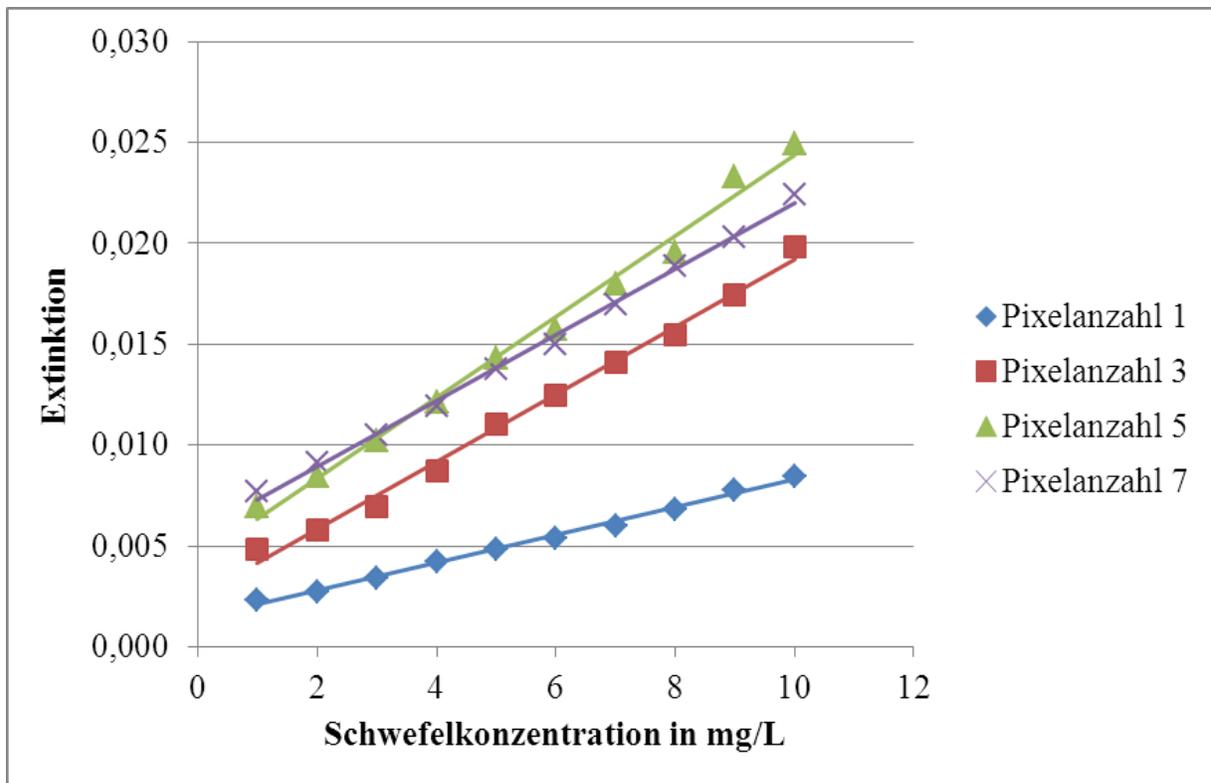
**Tabelle 6: Änderung der Kalibrierfunktion mit steigender Zahl an Auswertepixeln**

Zahl der Auswertepixel	Kalibrierfunktion mit Peakflächenauswertung	Faktor	Kalibrierfunktion mit Peakhöhenauswertung	Faktor
1	$A_{1,int} = 0,0005 \text{ s}/(\text{mg/L}) \cdot c + 0,0009 \text{ s}$		$A_1 = 0,0007 \text{ (L/mg)} \cdot c + 0,0014$	
3	$A_{3,int} = 0,0012 \text{ s}/(\text{mg/L}) \cdot c + 0,0021 \text{ s}$	2,6	$A_3 = 0,0014 \text{ (L/mg)} \cdot c + 0,0025$	2,4
5	$A_{5,int} = 0,0016 \text{ s}/(\text{mg/L}) \cdot c + 0,0022 \text{ s}$	1,3	$A_5 = 0,0020 \text{ (L/mg)} \cdot c + 0,0043$	1,2
7	$A_{7,int} = 0,0016 \text{ s}/(\text{mg/L}) \cdot c + 0,0007 \text{ s}$	1,0	$A_7 = 0,0016 \text{ (L/mg)} \cdot c + 0,0057$	0,8

Die Prüfung auf signifikante Unterschiede der Steigungen erfolgte über einen F-Test mit anschließendem t- oder Welch-Test [135]. Bei den Empfindlichkeiten gab es bis zur Auswertung der Peakfläche über fünf Pixel einen signifikanten Unterschied, ab sieben Auswertepixeln ist der Unterschied zufällig. Aus diesem Grund sollte bei der Bestimmung von SnS mittels HR-CS-MAS die Zahl der Auswertepixel auf bis zu fünf erhöht werden, um die Empfindlichkeit zu steigern.

Es ist zu beachten, dass diese Aussage nur für die Bestimmung von S über SnS-Banden zutrifft. Für den Fall, dass die Schwefelbestimmung auf einem anderen Analytmolekül basiert, muss die Signalauswertung erneut optimiert werden.

Weiterhin ist es möglich, die Peakhöhe auszuwerten. In Abbildung 19 ist die schon für Abbildung 18 diskutierte Kalibration von 1 mg/L - 10 mg/L Schwefel dargestellt, diesmal wurde jedoch über die Peakhöhe ausgewertet. Ein signifikanter Unterschied bei der Empfindlichkeit ist bis zur Auswertung über fünf Pixel festzustellen. Die Steigung der linearen Regressionsgeraden bei Auswertung über sieben Pixel ist sogar geringer als bei fünf Auswertepixeln (Tab. 6). Das liegt vor allem am gewählten Konzentrationsbereich, bei dem die Breite des Peaks nicht ausreicht, so dass bei sieben Auswertepixeln vermehrt Untergrund aufsummiert wird.



**Abbildung 19: Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Zahl der Auswertepixel (Peakhöhe)**

Es kann sowohl bei der Auswertung über die Peakfläche als auch über die Peakhöhe durch Summierung von Auswertepixeln eine Steigerung der Empfindlichkeit erzielt werden [113]. Eine Verbesserung der Steigung ergibt sich bei beiden Auswertemöglichkeiten, wenn man fünf Pixel auswählt.

Außerdem wurde durch Anwendung verschiedener Untergrundkorrekturen versucht, die Signalintensität zu optimieren. Zunächst wurde die Untergrundkorrektur mit Referenz bei Variation von statischer und dynamischer Korrektur verwendet. Bei der dynamischen Untergrundkorrektur werden die Korrekturpixel durch die Software gewählt, wie bereits in Kapitel 2.2.2.3 beschrieben. Im Fall der statischen Korrektur können die Pixel empirisch festgelegt werden. Es wurden Pixel 90 und 112 ausgesucht. Bei der Verwendung der statischen Untergrundkorrektur konnte keine signifikante Verbesserung erzielt werden, so dass diese nicht weiter eingesetzt wurde. Eine andere Möglichkeit ist die Korrektur über IBC, die vor allem breitbandige spektrale Effekte korrigiert. Allerdings ist die erhaltene Extinktion algorithmusbedingt geringer als bei der dynamischen UK, so dass diese Korrektur nur bei den Realproben verwendet wurde.

### 3.4 Schlussfolgerungen

Das Kapitel 3.3 zeigt, dass Nichtmetalle über charakteristische Molekülabsorptionsbanden quantitativ mit der HR-CS-MAS nachgewiesen werden können. Wichtig dabei sind das Emissionsverhalten des Moleküls und die Molekülstabilität bei höheren Temperaturen. So kann für das Absorptionssignal nur der Strahlungsbereich der Xenonkurzbogenlampe genutzt werden und die Stabilität sollte bis zu Temperaturen von 2300 °C vorhanden sein. Die Eignung zur Analyse konnte bei fünf Schwefelverbindungen festgestellt werden, deren Bindungspartner hauptsächlich aus der zweiten bis vierten HG stammten. Trotz der verschiedenen Kombinationen wurden ähnliche Absorptionsstrukturen gefunden.

Die aufgezeigten Optimierungen sollten zu einem möglichst großen und reproduzierbaren Absorptionssignal von SnS führen, um anschließend bei der Methodvalidierung und der weiteren Entwicklung optimale Ergebnisse zu erreichen. Grundsätzlich ist die Bestimmung von Schwefel mit jedem Graphitrohrtyp und ohne Modifier möglich. Allerdings konnten durch die Zirkoniumbeschichtung und die Verwendung von Graphitrohren ohne PIN-Plattform intensivere und reproduzierbare Absorptionssignale erhalten werden. Des Weiteren bieten hochauflösende Spektrometer die Möglichkeit, die Zahl der Auswertepixel zu variieren. Diese Auswertung hat keinen direkten Effekt auf das Absorptionssignal. Jedoch lassen sich aufgrund der Summierung einzelner Pixel der Extinktionswert und dadurch auch die Empfindlichkeit steigern. Die optimale Zahl an Auswertepixel beträgt fünf und kann sowohl für die Auswertung über die Peakfläche als auch über die Höhe genutzt werden. Allerdings ist die Fläche der Höhe vorzuziehen, da sie weniger störanfällig ist.

## 3.5 Methodenvalidierung

Grundlage für die Methodenvalidierung bilden die Ergebnisse der Untersuchungen aus dem Kapitel 3.3. Daher wurden alle Folgemessungen in einem Zirkonium beschichtetem Graphitrohr ohne PIN-Plattform durchgeführt. Das verwendete Temperatur-Zeit-Programm ist im Anhang Tabelle A5 zu finden. Die Auswertung der Messsignale erfolgte über fünf Pixel der Peakfläche.

### 3.5.1 Analytische Kenngrößen

#### 3.5.1.1 Linearität

Für die Abschätzung des linearen Arbeitsbereiches wurden verschiedene Kalibrationen nach DIN 38402-51 durchgeführt [138]. Zwischen den einzelnen Kalibrierstandards müssen laut DIN gleichmäßige Abstände sein. Außerdem wird eine Kalibration aus zehn Punkten als Optimum vorgeschlagen. Wenn dies zu viel Arbeitsaufwand bedeuten würde, muss die Kalibration jedoch aus mindestens fünf Punkten bestehen.

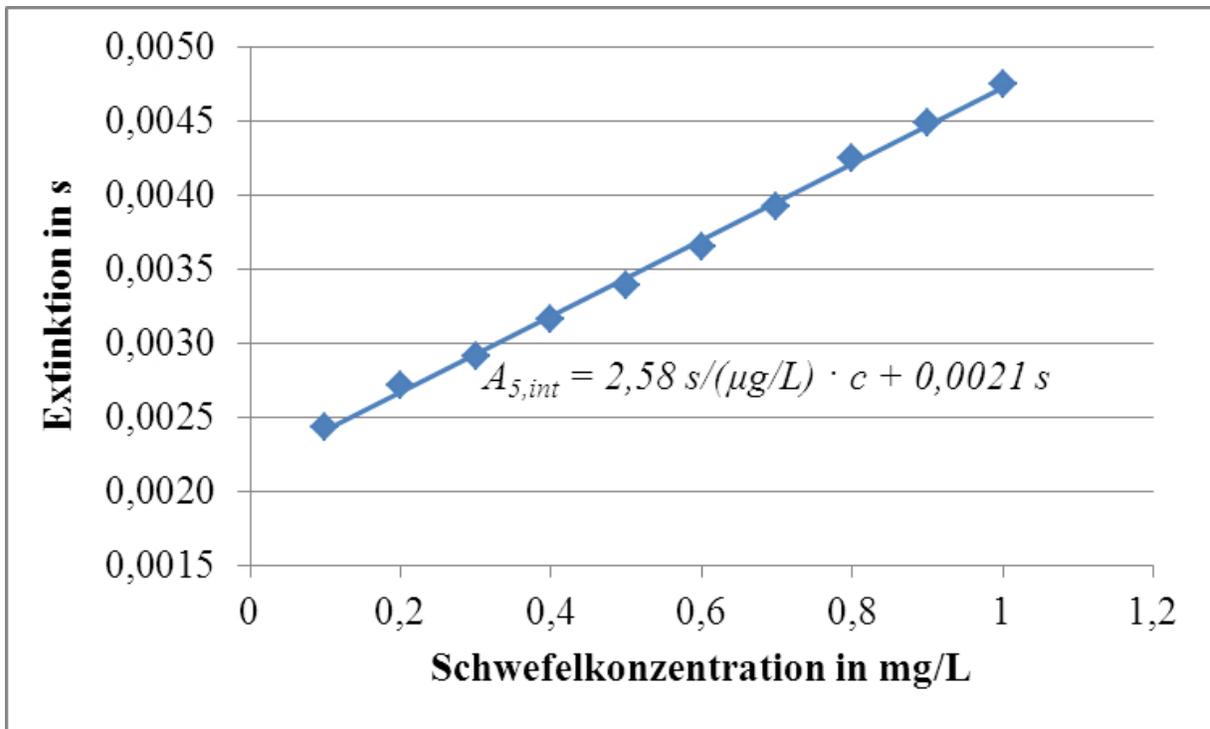
Die nachkommenden Ergebnisse wurden im Graphitrohr ohne PIN-Plattform ermittelt. Die Linearität in den verschiedenen Arbeitsbereichen wurden mit Hilfe des Mandel-Testes ( $P = 95\%$ ) geprüft. Es lag Varianzenhomogenität im jeweiligen Arbeitsbereich vor. Die Kenndaten für drei Kalibrationen in unterschiedlichen Arbeitsbereichen sind in Tabelle 7 angegeben.

**Tabelle 7: Kenndaten der Kalibration in den verschiedenen Arbeitsbereichen**

Konzentration in mg/L	Empfindlichkeit in $s \cdot L/\mu\text{g}$	$V_{x_0}$ in %
0,1 - 1	2,58	2,73
1 - 10	1,64	3,28
10 - 100	1,57	1,86

Die drei Arbeitsbereiche besitzen Empfindlichkeiten und auch Verfahrenskoeffizienten in derselben Größenordnung. Jedoch sind die Empfindlichkeiten der Methode im Vergleich zu anderen Bestimmungen von Nichtmetallen mittels HR-CS-MAS geringer [93, 113]. Der lineare Arbeitsbereich erstreckt sich über drei Größenordnungen, wie aus Tab. 7 ersichtlich wird. Anhand der geringen Verfahrensstandardabweichung kann geschlussfolgert werden, dass die

Methode zur Bestimmung von Schwefel präzise ist. Die Kalibration für den kleinsten Bereich ist in Abbildung 20 dargestellt.



**Abbildung 20: Kalibration für die Bestimmung von Schwefel im unteren Arbeitsbereich**

### 3.5.1.2 Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze

Mit Hilfe der DIN 32645 wurden im Anschluss die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze berechnet [139]. Dafür wurde im Bereich von 0,1 mg/L bis 1 mg/L eine weitere Kalibration aufgenommen und anschließend eine Leerwertprobe zehnmal gemessen. Aus den Messungen wurde die Standardabweichung bestimmt. Die Leerwertprobe besteht aus bidestilliertem Wasser und der Zinn-Lösung (10 g/L Sn), die in das Graphitrohr injiziert wurden. In Tabelle 8 sind die Nachweisgrenze über Leerwert- und Kalibriergeradenmethode, die Erfassungs- sowie Bestimmungsgrenze angegeben. Dabei erfolgt die Angabe absolut in ng und als S-Konzentration für ein Probenvolumen von 10 µL in µg/L S.

**Tabelle 8: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze für die Bestimmung von Schwefel mittels HR-CS-MAS (nach DIN 32645 [139])**

Parameter	Konzentration in $\mu\text{g/L S}$	Absolute Masse in $\text{ng S}$
Nachweisgrenze - Leerwert (P = 95%)	42,2	0,42
Nachweisgrenze - Kalibration (P = 95%)	25,0	0,25
Erfassungsgrenze (P = 95%)	50,0	0,50
Bestimmungsgrenze (k = 3)	86,7	0,87

Im Vergleich zu anderen Nichtmetallbestimmungen [93, 113] sind die Werte für die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze größer, da sie direkt von der Empfindlichkeit abhängen. Grundsätzlich sollten aber keine Limitierungen für die Anwendung entstehen, da Schwefel in Gewässern in höheren Konzentrationen vorkommt. Die ermittelte NWG mit der HR-CS-MAS von  $42,2 \mu\text{g/L}$  Schwefel ist demnach völlig ausreichend für die Bestimmung in wässrigen Realproben. In der Arbeit von Limburg [113] wurde für Schwefel eine NWG  $71,6 \mu\text{g/L}$  berechnet, dafür wurden drei Leerwertproben fünfmal bestimmt, also eine andere Berechnung verwendet. Weiterhin traten im Gegensatz zu Limburg weniger Untergrundstörungen auf und konnten durch die Korrekturmechanismen auch besser minimiert werden, so dass die Standardabweichung kleiner und eine geringere NWG errechnet wurde.

### 3.5.1.3 Richtigkeit

Durch die Überprüfung der Wiederfindungsrate (WFR) und die Bestimmung eines zertifizierten Referenzmaterials wurde die Richtigkeit der Methode getestet. Für die aus Kapitel 3.5.1.1 bekannten Arbeitsbereiche wurden die WFR ermittelt. Dafür wurden drei verschiedene Konzentrationen von den Lösungen aus Natriumperoxodisulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), Thioharnstoff ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ), sowie von dem zertifizierten Referenzmaterial NCS DC 73349, ein Pulver aus organischen Busch- und Astbestandteilen, hergestellt und gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

**Tabelle 9: WFR  $\pm$  VB (P = 95%) für die Bestimmung von Schwefel mittels HR-CS-MAS [152]**

Schwefelkonzentration in mg/L	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> WFR $\pm$ VB in %	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S WFR $\pm$ VB in %	NCS DC 73349 WFR $\pm$ VB in %
0,5	98,6 $\pm$ 16,8	99,9 $\pm$ 16,8	100,7 $\pm$ 16,8
5	101,3 $\pm$ 2,9	101,7 $\pm$ 2,9	99,4 $\pm$ 2,9
50	100,6 $\pm$ 9,2	102,2 $\pm$ 9,2	101,6 $\pm$ 9,2

Wenn der Wert 100% von der Wiederfindungsrate einschließlich Vertrauensbereich eingeschlossen wird, so belegt das die Richtigkeit der Methode. Die Unterschiede beim Vertrauensbereich sind durch die unterschiedlichen Konzentrationen und die Verfahrensstandardabweichungen zu erklären. Weiterhin zeigt die WFR, dass im Graphitrohr bei reduzierenden Bedingungen immer Sulfid gebildet wird, so dass die eingesetzte Schwefelspezies frei wählbar ist.

Die Richtigkeit der Methode wurde zusätzlich noch durch die Bestimmung eines zertifizierten Referenzmaterials (CRM) geprüft. Dabei handelt es sich um das organische Material NCS DC 73349 [149]. Die entsprechende Probenvorbereitung mit einem mikrowellenunterstützten Königswasseraufschluss ist in Kapitel 3.3.1.2.1 beschrieben und ist schon Bestandteil der Diplomarbeit [107]. Die angegebene Menge an Schwefel im CRM beträgt  $7300 \pm 600$  ppm. Durch die geringere Einwaage von 0,5 g Substanz und anschließender Überführung in einen 50 mL Maßkolben errechnet sich ein Schwefelgehalt von  $73 \pm 6$  ppm. Bei der Messung mit der HR-CS-MAS konnte ein Wert von  $75 \pm 4$  ppm an Schwefel im CRM ermittelt werden. Die Analyse des zertifizierten Referenzmaterials bestätigt die Richtigkeit der mit HR-CS-MAS bestimmten Ergebnisse. Damit konnte gezeigt werden, dass auch organisch gebundener Schwefel mit der entwickelten Methode richtig analysierbar ist.

### 3.5.2 Interferenzen

Störungen, die durch Begleitsubstanzen die Bestimmung des Analyten beeinflussen, werden Interferenzen genannt [46]. Es wird in spektrale und nichtspektrale Interferenzen unterschieden. Direkte Überlappungen mit der Analyselinie, Absorption von Molekülstrahlung und Strahlungsstreuung sind bekannte spektrale Interferenzen [46]. Nichtspektrale Interferenzen

sind Matrixeffekte und Störungen, die nach ihrem örtlichen oder zeitlichen Auftreten klassifiziert werden, wie zum Beispiel Verdampfungsstörungen.

Bis auf die Bestimmung des CRMs sind die erhaltenen Ergebnisse zur Schwefelbestimmung auf wässrige matrixfreie Lösungen bezogen. Die Probenmatrix kann aber einen großen Einfluss auf die richtige Bestimmung haben. Beispielsweise könnte die Bildung des gewollten Moleküls durch die Affinität zu anderen Elementen gestört sein oder es könnten Überlagerungen von anderen Absorptionsbanden auftreten.

Der Einfluss folgender Elemente auf das SnS-Absorptionssignal wurde untersucht: Aluminium, Antimon, Arsen, Beryllium, Bismut, Blei, Bor, Cadmium, Calcium, Cobalt, Chrom, Eisen, Kalium, Kupfer, Magnesium, Mangan, Natrium, Nickel und Zink sowie die Nichtmetalle Fluor, Chlor, Brom, Stickstoff und Phosphor.

Dabei konnten keine Überlagerungen von Molekül- oder Atomlinien durch die genannten Elemente beobachtet werden, so dass nur mit nichtspektralen Interferenzen zurechnen ist. In Tabelle 10 sind die Elemente dargestellt, die durch konkurrierende Molekülkombinationen das SnS-Absorptionssignal je nach Überschuss schwächen.

**Tabelle 10: Verringerung des SnS-Absorptionssignals (in %) durch verschiedene Metalle [152]**

Element	Verhältnis Schwefel zu Störion (m:m)			
	1:1000	1:500	1:100	1:1
Co	35	18	-	-
Fe	31	16	-	-
K	38	27	6	-
Mn	45	36	14	-
Ni	64	48	32	11

Bei der Bestimmung von Schwefel mittels HR-CS-MAS traten nur für Cobalt, Eisen, Kalium, Mangan und Nickel nichtspektrale Interferenzen auf und wie aus Tabelle 10 ersichtlich ist, müssen diese Elemente in einem großen Überschuss vorliegen. Nur bei Nickel tritt schon bei einem 1:1 Verhältnis von Schwefel zu Störion eine Signalreduzierung ein. Da Nickel in der Natur, vor allem in Gewässern oder Gesteinen, in geringeren Mengen als Schwefel vorkommt, sollten dadurch keine Limitierungen in der Anwendbarkeit der Methode entstehen. Für die

Nichtmetalle wurde kein Einfluss festgestellt, da diese eher eine Affinität zu den Elementen der zweiten und dritten HG aufweisen [113].

Das entwickelte Verfahren zur Bestimmung von Schwefel mittels HR-CS-MAS ist somit eine robuste Methode, die nur durch wenige Elemente in ihrer Richtigkeit beeinflusst wird.

### **3.6 Schlussfolgerung**

**SnS stellt neben dem aus der Literatur bekanntem CS-Molekül eine Möglichkeit dar, Schwefel quantitativ mit Hilfe der HR-CS-MAS zu analysieren. Die besten Ergebnisse wurden in einem mit Zirkonium beschichteten Graphitrohr ohne PIN-Plattform erzielt. Die Molekülbildungsreagenz wurde im Überschuss (10 g/L Sn) zusammen mit einer Natriumsulfatlösung als Schwefelstandard in das Graphitrohr injiziert. Die Methodenoptimierung stellt die Basis zur Entwicklung weitere Verfahren zur Bestimmung von Schwefel dar. Der Einsatz von weiteren Modifiern brachte keine Verbesserung. Die Methode liefert präzise und richtige Ergebnisse über einen großen Arbeitsbereich von drei Größenordnungen. Die Auswertung des Messsignals erfolgt dabei über die Peakfläche und die Summierung von fünf Pixeln. Mit der Leerwertmethode nach DIN 32645 wurde eine Nachweisgrenze von 42,2 µg/L errechnet. Ein Vorteil der HR-CS-MAS bei der Analyse von Schwefel ist deren Robustheit. Lediglich bei der Anwesenheit von Nickel im gleichen Konzentrationsbereich wird das Absorptionssignal geschwächt. Für Cobalt, Eisen, Kalium und Mangan konnte bei sehr hohen Überschusskonzentrationen eine Signalerniedrigung festgestellt werden [152]. Durch die Bestimmung der Wiederfindungsrate und die korrekte Analyse eines zertifizierten Referenzmaterials wurde die Richtigkeit der Methode verifiziert. Mit der HR-CS-MAS ist es möglich, Schwefel bis in den ppb-Bereich zu analysieren.**

## 4. Methodenentwicklung für die Feststoff-MAS

### 4.1 Gerät und Messbedingungen

Wie schon in Kapitel 3.1 beschrieben, wurden alle Messungen am **contrAA® 700** durchgeführt. Allerdings wurde jetzt mit einem Feststoffprobengeber (Abb. 21) und nicht wie zuvor mit dem Autosampler gearbeitet.



**Abbildung 21: Feststoffprobengeber Solid AA (mit freundlicher Genehmigung der Analytik Jena AG)**

Dazu wird die feste Probe ohne weitere Probenvorbereitung auf ein Schiffchen aufgebracht (Abb. 22), das in den Graphitrohren transportiert werden kann (Abb. 23). Je nach Probe können 10 µg bis 10 mg Feststoff auf das Schiffchen aufgebracht werden. Die genaue Masse kann mit Hilfe einer integrierten Mikrowaage von Sartorius (Göttingen, Deutschland) überprüft werden. Die Einwaage erfolgt mit einer Präzision von 1 µg [153].

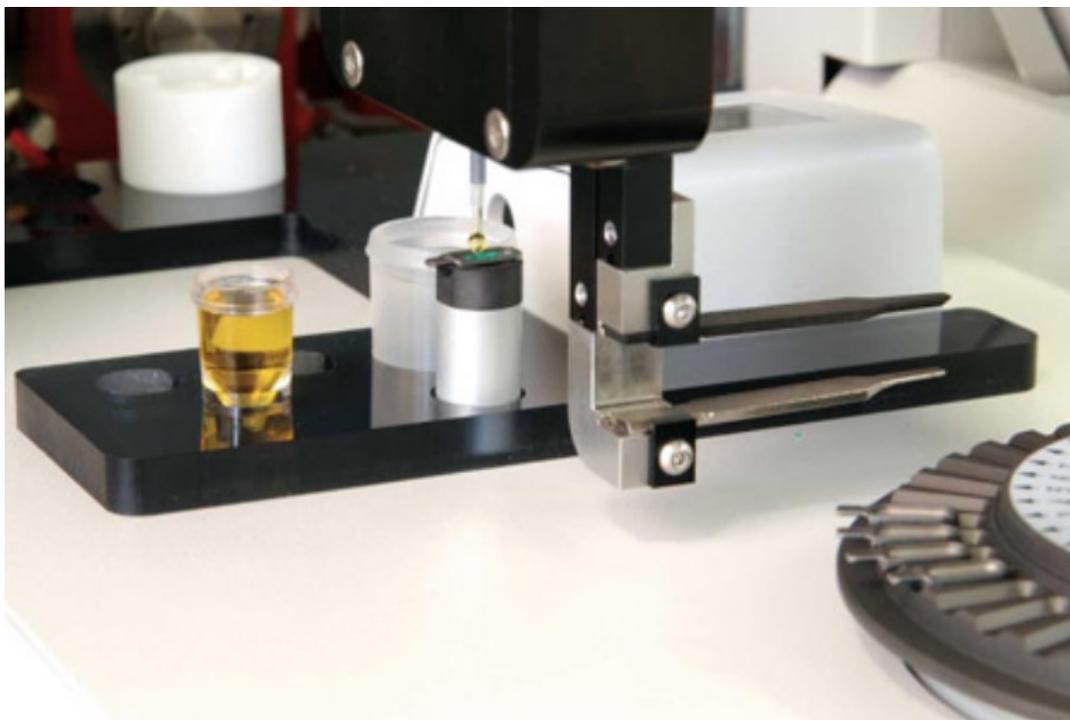


**Abbildung 22: Probenaufbringung (mit freundlicher Genehmigung der Analytik Jena AG)**



**Abbildung 23: Transport des Schiffchens zum Graphitrohrfurnen (mit freundlicher Genehmigung der Analytik Jena AG)**

Durch die Kombination mit einer Dosiereinrichtung ist es möglich, mit Flüssigkeiten zu kalibrieren oder Modifier vollautomatisch hinzuzugeben (Abb. 24).



**Abbildung 24: Vollautomatische Dosiereinrichtung zum Aufbringen von Flüssigkeiten (mit freundlicher Genehmigung der Analytik Jena AG)**

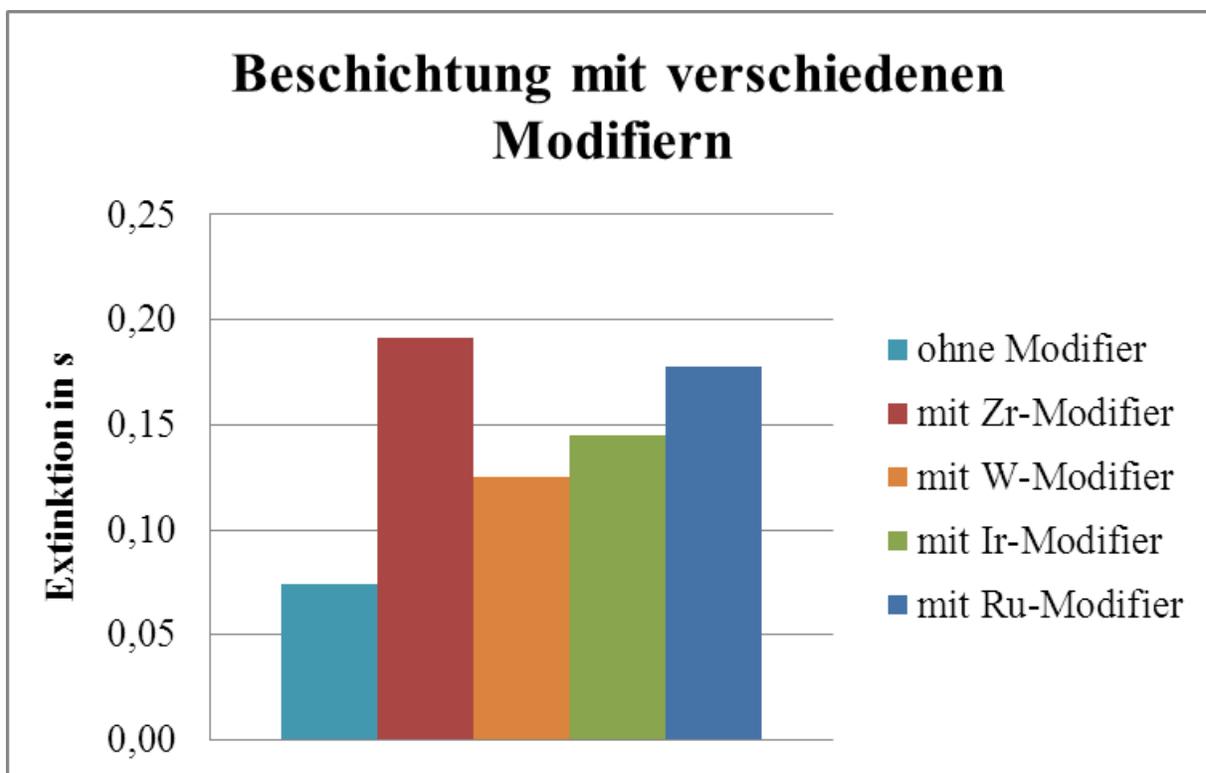
## **4.2 Reagenzien und Probenvorbereitung**

Für die Molekülbildung und anschließende Bestimmung von Schwefel mittels Graphitrohrfen-High-Resolution-Continuum-Source-Molekülabsorptionsspektrometrie (GF-HR-CS-MAS) wurde wasserfreies Natriumsulfat (Merck KGaA), Thioharnstoff (zur Analyse, Merck KGaA) und Cystein (hohe Reinheit, AMRESCO, Solon, USA) eingesetzt. Die Standards wurden in bidestilliertem Wasser gelöst und eventuell verdünnt. Eine 1 g/L Zinnstandardlösung der Merck KGaA wurde als Molekülbildungsreagenz verwendet. Zur Beschichtung der Graphitschiffchen wurde Iridium-, Ruthenium-, Wolfram- und Zirkoniumlösung der Firma Alfa Aesar eingesetzt. Palladiumlösung wurde als Modifier genutzt. Argon der Reinheit 5.0 der Firma Linde AG diente als Schutz- und Spülgas für das Graphitrohr.

## 4.3 Signaloptimierung

### 4.3.1 Einfluss von Modifiern

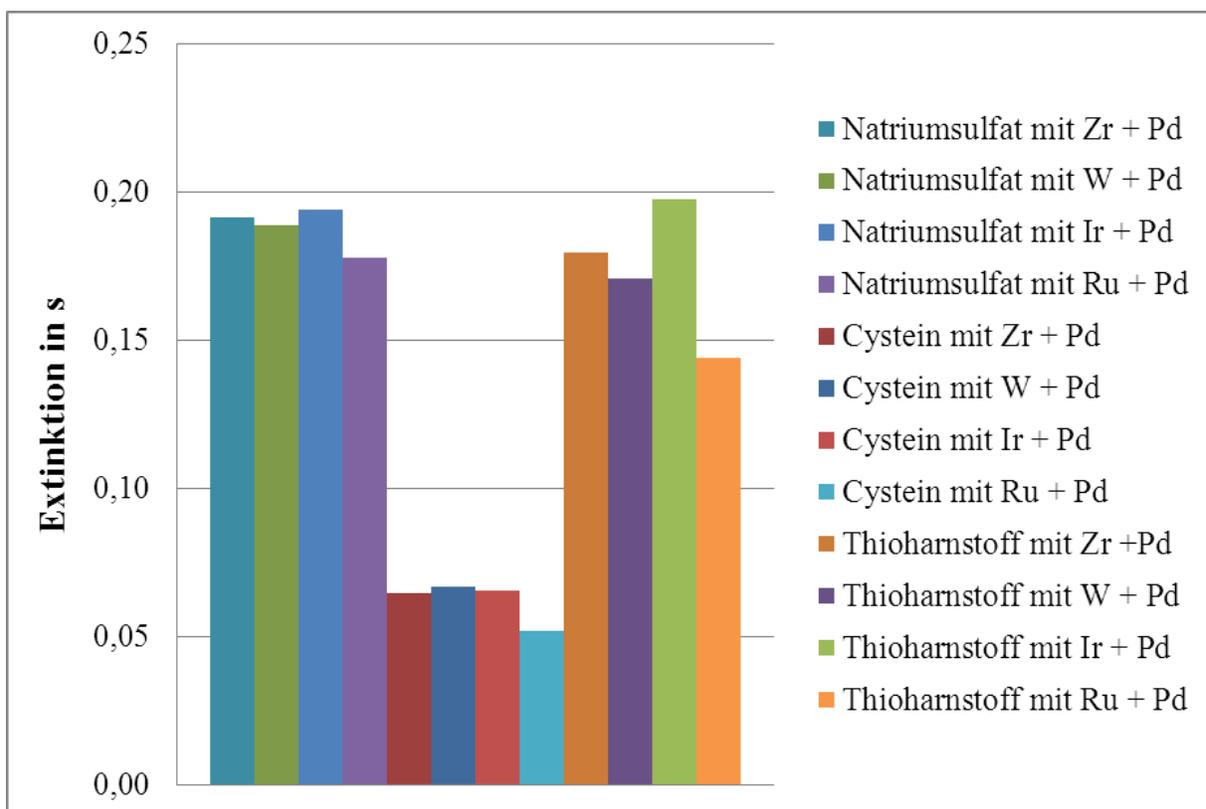
Wie bereits im Kapitel 3.3.4.2 gezeigt, war die Beschichtung der Graphitrohre von Vorteil bei der Signalgewinnung. Auf der Grundlage von Mior et al. [154] wurden die Graphitschiffchen mit verschiedenen Chemikalien beschichtet, die als stabile Carbidbilder bekannt sind. Die verwendeten Ofenprogramme sind in Anhang Tabellen A1, A5 - A7 zu finden. Für die Beschichtung wurden dreimal 30  $\mu\text{L}$  der 1 g/L-Modifizierlösung ins Graphitrohr injiziert. Aufgrund der Größe des Probenschiffchens ist das Volumen auf 30  $\mu\text{L}$  limitiert. Iridium, Ruthenium, Wolfram und Zirkonium wurden als Permanentmodifier getestet. In der Abbildung 25 ist das Extinktionssignal von SnS mit verschiedener Beschichtung des Probenschiffchens zu sehen. Als Schwefelstandard wurde Natriumsulfatlösung eingesetzt.



**Abbildung 25: Absorptionssignal von SnS abhängig vom permanenten Modifier (Injektion: 1 mg S, 100 mg Sn)**

Die besten Ergebnisse konnten mit Zirkonium erzielt werden. Allerdings zeigen auch die anderen Modifier stabilisierende Wirkungen. Anschließend erfolgt die Untersuchung auf Einflüsse von temporären Modifiern, wie beispielsweise Palladium und Mg-Nitrat. Hierbei wies

Palladium einen positiven Einfluss auf. Weiterhin wurde der Einsatz anderer flüssiger Schwefelverbindungen getestet. Das Ergebnis der Einflüsse von Modifiern und verschiedenen Schwefelstandards ist in Abbildung 26 dargestellt. Im Anhang Abbildung A4 sind außerdem die Ergebnisse ohne Palladium als temporären Modifier zu finden.



**Abbildung 26: Einfluss von Modifiern und Schwefelverbindungen auf das SnS-Absorptionssignal (Injektion: 1 mg S, 100 mg Sn, 100 mg Pd)**

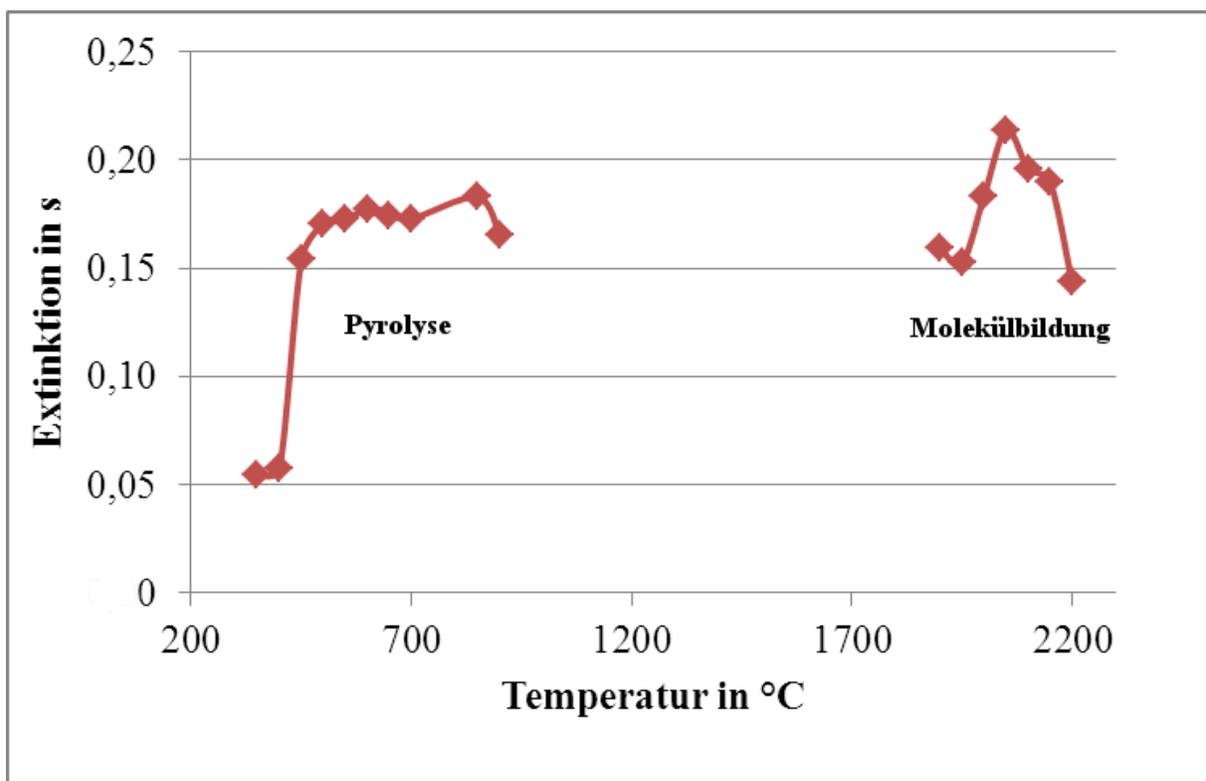
Die verschiedenen Beschichtungen zeigen im Fall von Natriumsulfat und Cystein nur geringe Unterschiede bei den Extinktionssignalen. Durch den Einsatz von Palladium als zusätzlichen Modifier konnte nicht immer eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erzielt werden. Für Thioharnstoff als Schwefelstandard, dem mit Iridium beschichteten Graphitschiffchen und Palladium als temporären Modifier konnte das höchste Extinktionssignal für SnS detektiert werden.

Die Beschichtung des Graphitschiffchens erfolgte für alle weiteren Messungen von Schwefel in Feststoffen mit der Iridiumstandardlösung. Für die Molekülbildung wurden 10 µL einer 1 g/L Zinnstandardlösung und 10 µL einer 1 g/L Palladiumstandardlösung, sowie 10 µL der Schwefelverbindung (Thioharnstofflösung) verwendet.

### 4.3.2 Optimierung des Temperatur-Zeit-Programmes

Die einzelnen Trocknungsschritte konnten direkt durch die integrierte Ofenkamera des contrAA® 700 beobachtet und optimiert werden. Anschließend erfolgte die Anpassung der Pyrolyse- und Molekülbildungstemperatur. Dafür wurden mit Hilfe der Software schrittweise die entsprechenden Temperaturen geändert und das Absorptionssignal aufgenommen.

Für Thioharnstoff ist der Verlauf der Optimierung in Abbildung 27 in einem Bereich von 350 °C bis 2200 °C dargestellt. Die Diagramme der Pyrolyse- und Molekülbildungstemperaturen für Natriumsulfat und Cystein sind im Anhang Abbildung A5 und A6 zu sehen.



**Abbildung 27: Optimierung der Pyrolyse- und Molekülbildungstemperatur für Thioharnstoff (Injektion: 1 mg S, 100 mg Sn und 100 mg Pd)**

Beim Verlauf der Pyrolysetemperatur ist ein steiler Anstieg zwischen 300 °C und 450 °C zusehen. Anschließend folgt ein Plateau. Zwischen 700 °C und 850 °C steigt die Kurve noch einmal, bevor sie steil abfällt. Daher wurden zwei Pyrolyseschritte bei den Temperaturen 500 °C und 850 °C gewählt.

Die optimale Molekülbildungstemperatur beträgt 2050 °C. Bei der Optimierung konnte ein Anstieg zwischen 1950 °C und 2050 °C festgestellt werden, danach fällt das Extinktionssignal ab. Grundsätzlich sind bei der Feststofftechnik höhere Temperaturen notwendig als bei der

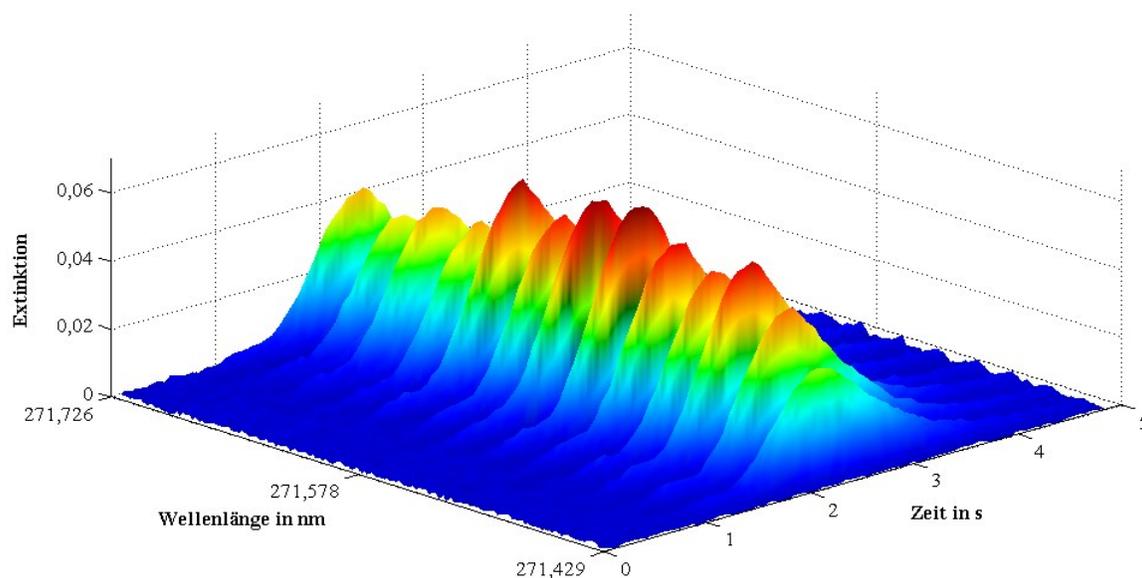
Graphitrohrfentechnik für Flüssigkeiten. Der Grund hierfür ist die verzögerte Aufheizung des Graphitschiffchens im Graphitrohr.

Das Temperatur-Zeit-Programm für die Bestimmung von Schwefel in Feststoffen mittels HR-CS-MAS ist in Tabelle 11 aufgeführt.

**Tabelle 11: Temperatur-Zeit-Programm für die SnS-Absorption in Feststoffen**

Schritt	Temperatur in °C	Heizrate in °C/s	Haltezeit in s	Argonfluss in L/min
Trocknung 1	80	6	20	2
Trocknung 2	110	5	20	2
Trocknung 3	210	10	10	2
Pyrolyse	500	100	15	2
Pyrolyse	850	400	10	2
Gasanpassung	850	0	5	0
Molekülbildung	2050	1500	5	0
Ausheizen	2400	500	4	2

Das SnS-Molekülabsorptionsspektrum von Thioharnstoff als Schwefelstandard ist in Abbildung 28 dargestellt.



**Abbildung 28: SnS-Absorptionsspektrum (Injektion: 100 µg S, 100 mg Sn, 100 mg Pd)**

## 4.4 Methodvalidierung

Die Ergebnisse der Untersuchungen aus Kapitel 4.3 dienen als Grundlage für die Methodvalidierung. Alle Messungen wurden mit iridiumbeschichteten Graphitschiffchen durchgeführt. Das verwendete Ofenprogramm ist in Tabelle 11 aufgelistet. Die Auswertung der Messsignale erfolgte über die Peakfläche mit fünf Pixeln.

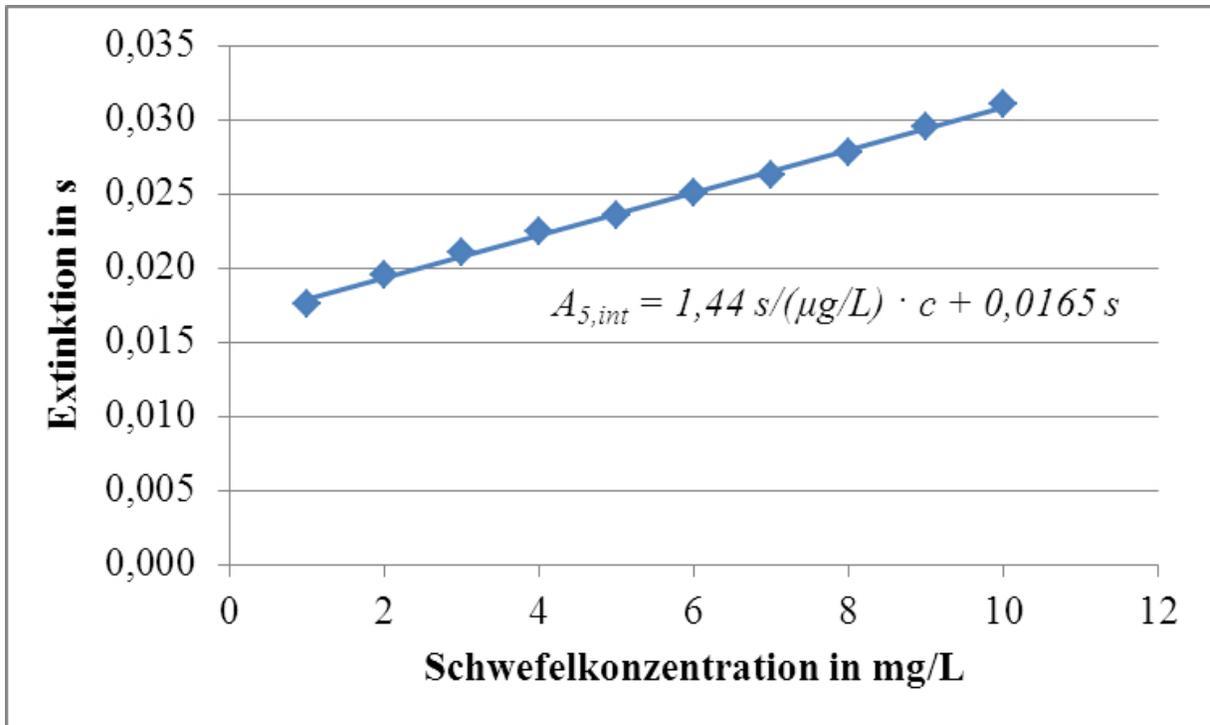
### 4.4.1 Linearität

Zur Abschätzung des linearen Arbeitsbereiches wurden verschiedene Kalibrationslösungen gemessen. Die Linearität in den Arbeitsbereichen wurde mit Hilfe des Mandel-Testes ( $P = 95\%$ ) geprüft. In den jeweiligen Arbeitsbereichen lag Varianzenhomogenität vor. Die Kenndaten für zwei Kalibrationen sind in Tabelle 12 angegeben.

**Tabelle 12: Kenndaten der Kalibration in unterschiedlichen Arbeitsbereichen**

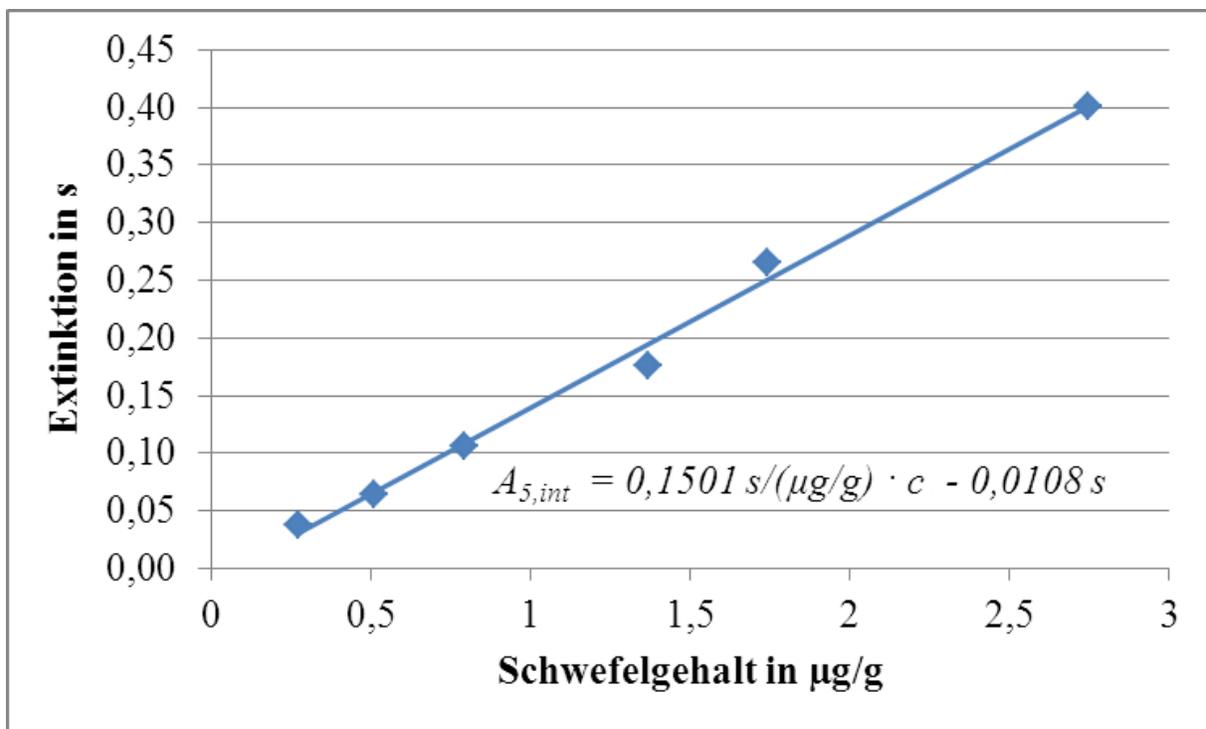
Konzentration in mg/L	Empfindlichkeit in $s \cdot L / \mu g$	$V_{x_0}$ in %
1 - 10	1,44	0,03
10 - 80	1,51	4,99

In den zwei Arbeitsbereichen ist die Empfindlichkeit ähnlich. Der lineare Arbeitsbereich erstreckt sich über zwei Größenordnungen. Anhand der Verfahrensstandardabweichung können Aussagen über die Präzision der Methode zur Bestimmung von Schwefel getroffen werden, die hier einen recht kleinen Wert besitzt. Die Methode liefert demnach präzise Ergebnisse. Für die nachfolgende Bestimmung der Nachweisgrenze und zur Illustration der Linearität ist in Abbildung 29 eine Kalibration für den Bereich von 1 mg/L - 10 mg/L Schwefel zu sehen.



**Abbildung 29: Kalibration für die Bestimmung von Schwefel in Feststoffen im unteren Arbeitsbereich**

Weiterhin wurde untersucht, ob es möglich ist, wässrige Standardlösungen für die Kalibration zu nutzen. Dazu wurde eine Kalibration mit einer zertifizierten Kohle, NCS FC 28004h (LGC Standards GmbH, Wesel, Deutschland), erstellt. Die Einwaage lag in einem Bereich von 0,027 mg bis 0,269 mg. In Abbildung 30 ist die entsprechende Kalibration dargestellt.



**Abbildung 30: Kalibration mit NCS FC 28004h als Schwefelstandard**

In Tabelle 13 sind zusammenfassend die wichtigsten Daten der Kalibrierung beider Schwefelstandards gegenübergestellt.

**Tabelle 13: Daten der Kalibrierung von NCS FC 28004h und Thioharnstoff [155]**

Parameter	NCS FC 28004h	Thioharnstoff
Steigung	0,1501 µg <sup>-1</sup>	0,1509 µg <sup>-1</sup>
Standardabweichung	6,06·10 <sup>-4</sup>	5,15·10 <sup>-4</sup>
Linearer Bereich	0,275-2,74 µg	0,01-1,0 µg

Die Daten zeigen, dass es möglich ist, anstatt mit einem Feststoffstandard mit einem wässrigen Standard zu kalibrieren. Somit würden auch mögliche Fehler durch die Einwaage entfallen und Standards mit verschiedenen Schwefelkonzentrationen könnten einfacher hergestellt werden. Eine wässrige Kalibrierung kann zudem vollautomatisch durchgeführt werden. Die Gleichheit der Werte wurde mit statistischen Tests (F- und t-Test) überprüft.

#### 4.4.2 Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze

Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen wurden wie zuvor nach DIN 32645 bestimmt. Zur Berechnung dienten die Kalibrationsgeraden von Thioharnstoff (Abb. 29) und NCS FC 28004h (Abb. 30). Für die Leerwertmethode wurde bidestilliertes Wasser, die Zinn-Lösung (1 g/L) und der Palladium-Modifer (1 g/L) auf das mit Iridium beschichtete Graphitschiffchen aufgetragen. Die berechneten Werte für beide Kalibrierstandards sind in Tabelle 14 aufgelistet.

**Tabelle 14: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze für Schwefel von Thioharnstoff und NCS FC 28004h mittels Feststoff-GF-HR-CS-MAS (nach DIN 32645 [139])**

Parameter	Konzentration in $\mu\text{g/L S}$ (Thioharnstoff)	Absolute Masse in $\text{ng S}$ (Thioharnstoff)	Gehalt in $\text{ng/g S}$ (NCS FC 28004h)
Nachweisgrenze - Leerwert ( $P = 95\%$ )	1075	10,8	12,1
Nachweisgrenze - Kalibration ( $P = 95\%$ )	291,0	2,91	164,2
Erfassungsgrenze ( $P = 95\%$ )	582,0	5,82	328,4
Bestimmungsgrenze ( $k = 3$ )	997,5	9,98	541,2

Die aus der Leerwertmethode ermittelte Nachweisgrenze (NWG) ist der aus der Kalibriermethode vorzuziehen, da nicht alle notwendigen Voraussetzungen für diese Kalibriermethode eingehalten wurden. Laut DIN 32645 [139] muss dafür die Kalibration in der Nähe der NWG durchgeführt werden und der größte Kalibrationsstandard darf das zehnfache der NWG nicht überschreiten.

Die erhöhte NWG im Gegensatz zu wässrigen Lösungen stellt für die Bestimmung von Schwefel mit Hilfe der Feststoff-GF-HR-CS-MAS für die Anwendung gegenüber Realproben kein Problem dar, da Schwefel beispielsweise in Kohle bis in den Prozentbereich enthalten ist. Für Schwefel in Feststoffen wurden Nachweisgrenzen von 1075  $\mu\text{g/L}$  (Thioharnstoff) und 12,1  $\text{ng/g}$  (NCS FC 28004h) ermittelt.

#### 4.4.3 Richtigkeit

Durch die Wiederfindungsraten von drei zertifizierten Referenzmaterialien (BCR 331, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München, Deutschland; NCS FC 28004h und NCS FC 28111, LGC Standards GmbH) und deren Analyse wurde die Richtigkeit der Methode zur Schwefelbestimmung überprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 gezeigt.

**Tabelle 15: WFR  $\pm$  VB (P = 95%) und Bestimmung von zertifizierten Schwefelgehalten mittels Feststoff-GF-HR-CS-MAS**

Referenzmaterial	WFR $\pm$ VB in %	zertifizierter Gehalt in mg/g	mit Feststoff-GF-HR-CS-MAS analysierter Gehalt in mg/g
BCR 331	100,5 $\pm$ 2,5	4,99 $\pm$ 0,1	5,01 $\pm$ 0,1
NCS FC 28004h	100,5 $\pm$ 0,7	10,2 $\pm$ 0,3	10,3 $\pm$ 0,1
NCS FC 28111	99,8 $\pm$ 0,6	12,6 $\pm$ 0,5	12,6 $\pm$ 0,1

Von der Richtigkeit der Methode kann ausgegangen werden, wenn mit Einschluss des Vertrauensbereiches die WFR 100% beträgt. Dieses Kriterium wird hier für alle Proben in Tabelle 15 erfüllt. Durch die Analyse der zertifizierten Referenzmaterialien und der Übereinstimmung mit dem zertifizierten Wert konnte die Richtigkeit der Bestimmung von Schwefel mit Hilfe der Feststoff-GF-HR-CS-MAS bestätigt werden.

#### 4.5 Schlussfolgerung

Mittels GF-HR-CS-MAS mit Feststoffprobengeber kann Schwefel in Feststoffen, wie beispielsweise Kohle, quantitativ über das SnS-Molekül analysiert werden. Für die Bestimmung wurde ein Graphitschiffchen mit Iridium beschichtet und ins Graphitrohr, das sich im Graphitofen befindet, transportiert. Für die Molekülbildung wurde Zinnchloridlösung (1 g/L), Palladiumlösung (1 g/L) und als Schwefelstandard Thioharnstoff eingesetzt. Es wurde gezeigt, dass es möglich ist, mit wässrigen Lösungen zu kalibrieren. Dadurch kann die Automatisierbarkeit der Methode erhöht werden.

Die Auswertung des Messsignals erfolgt dabei über die Summierung von fünf Pixeln der Peakfläche. Mit der Leerwertmethode nach DIN 32645 konnte eine Nachweisgrenze von 1,08 mg/L für Thioharnstoff als Schwefelstandard ermittelt werden. Die Richtigkeit der

**Methode wurde über Wiederfindungsraten und durch die Bestimmung der Schwefelgehalte in zertifizierten Referenzmaterialien verifiziert.**

## **5. Methodenentwicklung für organische Lösungsmittel**

Das verwendete HR-CS-Spektrometer und die entsprechenden Messbedingungen sind in Kapitel 3.1 erläutert und sollen hier nicht noch einmal geschildert werden.

### **5.1 Reagenzien und Probenvorbereitung**

Als Molekülbildungsreagenz wurde organisches Zinn in Form von Tributylzinnchlorid der Firma Merck KGaA eingesetzt und verdünnt auf 1 g/L Sn. Als Schwefelstandard wurde ein Mineralölstandard mit 100 mg/g Schwefel der Firma LGC Standards GmbH (Wesel, Deutschland) verwendet. Dieser wurde in Toluol/n-Propanol Gemischen gelöst bzw. verdünnt. Die Beschichtung der Graphitrohre erfolgte, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, mit Zirkonium. Argon der Reinheit 5.0 der Firma Linde AG wurde als Schutz- und Spülgas für das Graphitrohr eingesetzt.

### **5.2 Signaloptimierung**

#### **5.2.1 Einfluss von Modifiern**

Auf der Grundlage des Kapitels 3.3.1.2.2 wurden auch hier die eingesetzten Graphitrohre ohne PIN-Plattform mit Zirkonium beschichtet. Danach erfolgt die Untersuchung von temporären Modifiern, wie beispielsweise Palladium/Mg-Nitrat. Die Auswertung sollte mit Hilfe eines statistischen Versuchsplans erfolgen. Dafür wurden zunächst Vorversuche durchgeführt, um die Wahl der Faktoren und Faktorstufen richtig einzuschätzen. Ergebnis der Vorversuche war, dass der Einsatz von Palladium das Absorptionssignal von SnS erhöht. Als nächstes wurde in einem 2-Stufen-Plan der Einfluss von Zinn und Palladium auf das Messsignal untersucht (Tab. 16).

**Tabelle 16: 2<sup>2</sup>-Plan für den Einfluss von Zinn und Palladium auf das Extinktionssignal**

Versuch	Menge an Sn (1 g/L) in $\mu\text{L}$	Menge an Pd (1 g/L) in $\mu\text{L}$	Extinktion in s
1	15	1	0,0005
2	1	15	0,0009
3	1	1	0,0010
4	15	15	0,0148

Es ist zu sehen, dass beide Elemente einen großen Einfluss auf das Extinktionssignal von SnS haben, der vor allem im Ergebnis des Versuches 4 deutlich wird. Eine weitere Erhöhung des Volumens wäre denkbar, ist aber aufgrund der Graphitrohrmaße limitiert.

Für alle weiteren Messungen in organischen Lösungen wurden als Molekülbildungsreagenz 15  $\mu\text{L}$  einer 1 g/L Tributylzinnchloridlösung und 15  $\mu\text{L}$  einer 1 g/L Palladiumstandardlösung, sowie 10  $\mu\text{L}$  der Schwefelverbindung verwendet.

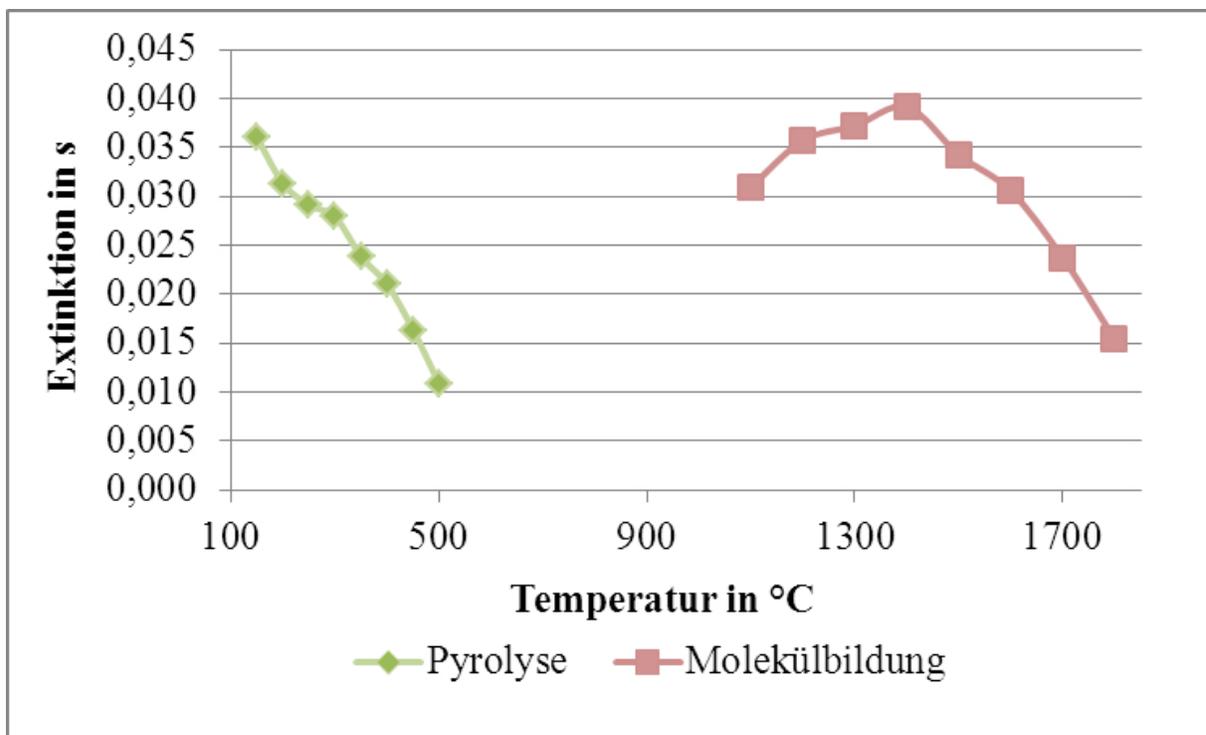
### 5.2.2 Optimierung des Temperatur-Zeit-Programmes

Bei der Optimierung des Temperatur-Zeit-Programmes wurde ein besonderes Augenmerk auf die Trocknung gelegt, da hier erstmals organische Lösungsmittel zum Einsatz kamen. Die Trocknung konnte gut über die integrierte Ofenkamera (Abb. 31) des contrAA® 700 beobachtet werden.



**Abbildung 31: Graphitrohr mit Plattform, aufgenommen durch die Ofenkamera (geändert nach [61])**

Die Optimierung der Pyrolyse- und Molekülbildungstemperatur erfolgte wie in Kapitel 3.3.1.2.2 beschrieben. In Abbildung 32 sind deren Verläufe in einem Bereich von 150 °C – 1800 °C dargestellt.



**Abbildung 32: Optimierung der Pyrolyse- und Molekülbildungstemperatur (Injektion: 10 mg S, 150 mg Sn, 150 mg Pd)**

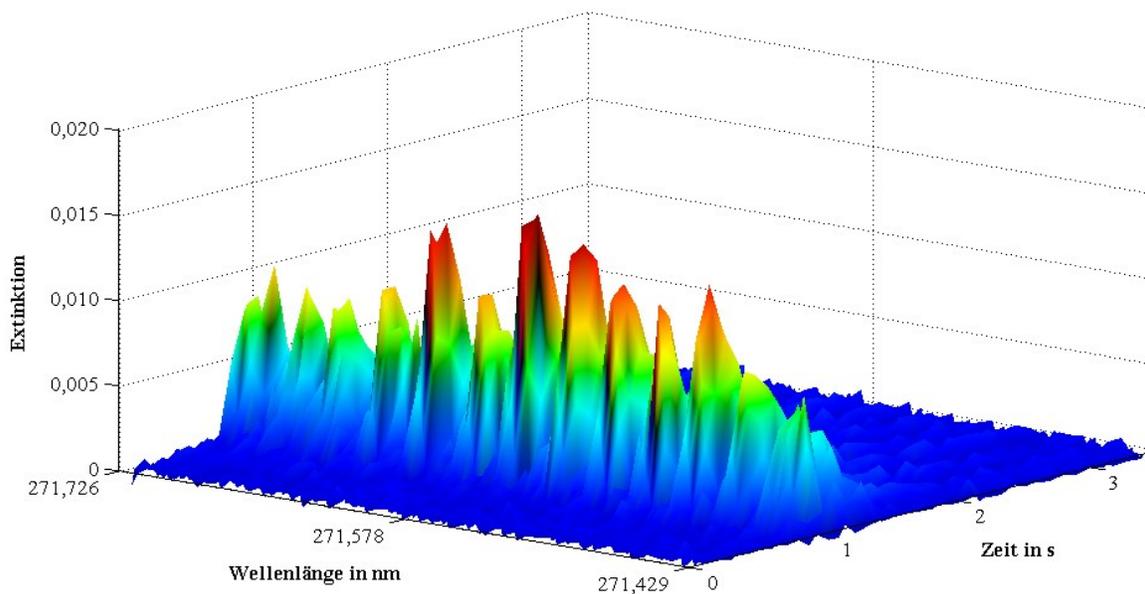
Die optimale Pyrolysetemperatur beträgt in diesem Fall 150 °C und ist extrem niedrig. Jedoch wird aus Abbildung 32 deutlich, dass das Extinktionssignal mit steigender Pyrolysetemperatur sinkt. Für die Molekülbildung wurde eine optimale Temperatur von 1400 °C gefunden. Der Verlauf ist den anderen Molekülbildungstemperaturen ähnlich, auch hier ist ein Anstieg bis zu einer Temperatur von 1400 °C zu erkennen. Danach fällt das Extinktionssignal, da es zum Zerfall des Moleküls kommt.

In Tabelle 17 ist das Temperatur-Zeit-Programm für die Bestimmung von Schwefel in organischen Lösungen über SnS-Rotationsbanden mittels HR-CS-MAS dargestellt.

**Tabelle 17: Temperatur-Zeit-Programm für die SnS-Absorption in organischen Lösungen**

Schritt	Temperatur in °C	Heizrate in °C/s	Haltezeit in s	Argonfluss in L/min
Trocknung 1	60	4	20	2
Trocknung 2	100	5	15	2
Trocknung 3	120	4	15	2
Pyrolyse	150	300	10	2
Gasanpassung	150	0	5	0
Molekülbildung	1400	2000	5	0
Ausheizen	2300	500	4	2

In Abbildung 33 ist ein SnS-Molekülabsorptionsspektrum mit einem Mineralöl als Schwefelstandard dargestellt. Im Gegensatz zum wässrigen Standard weichen die Peaks von der üblichen Gaußform ab, dennoch ist die Feinstruktur des SnS-Moleküles gut zu erkennen.

**Abbildung 33: SnS-Absorptionsspektrum (Injektion: 1 mg S, 150 mg Sn, 150 mg Pd)**

## 5.3 Methodenvalidierung

Die erhaltenen Ergebnisse aus dem vorherigen Kapitel dienen als Grundlage für die Methodenvalidierung. Alle Messungen wurden in einem Graphitrohr ohne PIN-Plattform, das zuvor mit Zirkonium beschichtet wurde, durchgeführt. Die Auswertung der Messsignale erfolgte über die Peakfläche mit fünf Pixeln.

### 5.3.1 Linearität

Zwei Kalibrationslösungen im Bereich von 1 mg/L - 10 mg/L und 10 mg/L - 100 mg/L Schwefel wurden hergestellt und gemessen. Die Abschätzung des linearen Arbeitsbereiches erfolgte anhand der entstehenden Kalibrationsgeraden.

Die Linearität wurde mit Hilfe des Mandel-Testes ( $P = 95\%$ ) geprüft. Es herrschte Varianzenhomogenität. Die Kenndaten für die beiden Kalibrationen sind in Tabelle 18 aufgelistet.

**Tabelle 18: Kenndaten der Kalibration in den verschiedenen Arbeitsbereichen**

Konzentration in mg/L	Empfindlichkeit in $s \cdot L/\mu g$	$V_{x_0}$ in %
1 - 10	3,08	1,55
10 - 100	3,08	2,34

In den zwei Arbeitsbereichen ist die Empfindlichkeit gleich und der lineare Arbeitsbereich erstreckt sich über zwei Größenordnungen. Durch die geringe Verfahrensstandardabweichung kann die Aussage getroffen werden, dass die Methode zur Bestimmung von Schwefel präzise Ergebnisse liefert. Die Kalibration für den Bereich von 1 mg/L - 10 mg/L S ist in Abbildung 34 dargestellt.

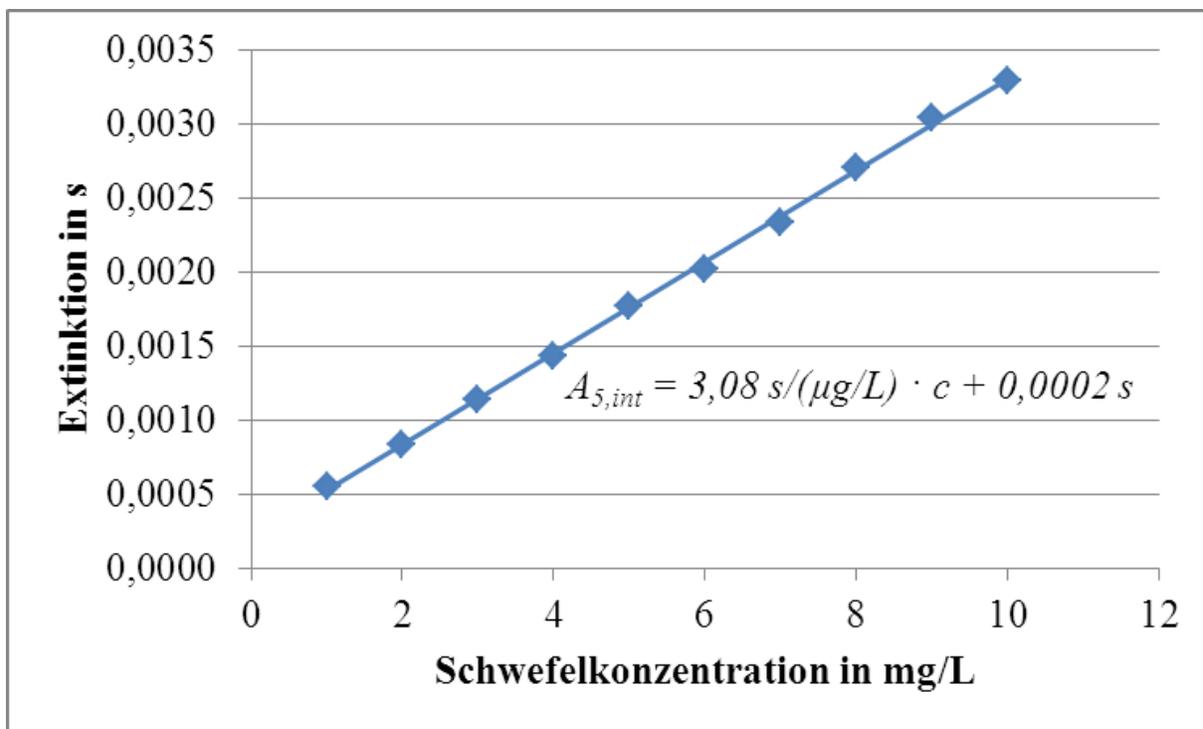


Abbildung 34: Kalibration für die Bestimmung von Schwefel im unteren Arbeitsbereich

### 5.3.2 Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze

Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen wurden wie zuvor nach DIN 32645 bestimmt. Als Grundlage diente die in Abbildung 34 dargestellte Kalibrationsgerade. Für die Leerwertmethode wurde bidestilliertes Wasser, die Zinn-Lösung (1 g/L Sn) und der Palladium-Modifer (1 g/L) ins Graphitrohr injiziert. Die Ergebnisse sind Tabelle 19 aufgeführt, wobei sowohl eine absolute Angabe in ng als auch als S-Konzentration in µg/L erfolgt.

**Tabelle 19: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze für die Bestimmung von Schwefel mittels HR-CS-MAS in organischen Lösungen (nach DIN 32645 [139])**

Parameter	Konzentration in µg/L S	Absolute Masse in ng S
Nachweisgrenze - Leerwert (P = 95%)	220,4	2,20
Nachweisgrenze - Kalibration (P = 95%)	172,5	1,73
Erfassungsgrenze (P = 95%)	344,9	3,45
Bestimmungsgrenze (k = 3)	610,1	6,10

Die aus der Leerwertmethode ermittelte NWG ist der aus der Kalibriermethode vorzuziehen, da nicht alle notwendigen Voraussetzungen für diese Kalibriermethode eingehalten wurden. Dazu muss laut DIN 32645 [139] die Kalibration in der Nähe der NWG durchgeführt werden und der größte Kalibrationsstandard darf das zehnfache der NWG nicht überschreiten.

Für Schwefel in organischen Lösungen wurde mit der HR-CS-MAS eine Nachweisgrenze von 220,4 µg/L berechnet. In Mineral- und Schmierölen ist Schwefel im Prozentbereich enthalten, so dass hier keine Schwierigkeiten bei der Bestimmung zu erwarten sind.

### 5.3.3 Richtigkeit

Durch die Bestimmung eines bekannten Schwefelgehaltes in Mineralölprodukten sowie durch die Wiederfindungsrate wurde die Richtigkeit der Methode überprüft. Die WFR von Thioharnstoff (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S) wurde bei zwei verschiedenen Konzentration ermittelt, in Tabelle 20 sind die Werte aufgelistet.

**Tabelle 20: WFR ± VB (P = 95%) für die Bestimmung von Schwefel mittels HR-CS-MAS in organischen Lösungen**

Schwefelkonzentration in mg/L	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S WFR ± VB in %
5	101,7 ± 2,6
50	99,3 ± 5,9

Da die WFR einschließlich Vertrauensbereich den Wert 100% einschließt, ist die Richtigkeit der Methode bestätigt.

Weiterhin wurde die Richtigkeit der Methode durch die Bestimmung eines Mineralölproduktes mit bekanntem Schwefelgehalt geprüft. Dabei handelt es sich um einen bitumenartigen Feststoff, von dem 1 g in Toluol gelöst und in einen 100 mL Maßkolben überführt wurde. Das Ergebnis ist Tabelle 21 aufgelistet.

**Tabelle 21: Überprüfung der Richtigkeit durch die Bestimmung des Schwefelgehaltes in einem Mineralölprodukt**

Angegebener Schwefelgehalt in mg/g	mit HR-CS-MAS bestimmter Schwefelgehalt in mg/g
14	14,48 ± 1,5

Die Analyse des bekannten Schwefelgehaltes bestätigt die Richtigkeit der mit HR-CS-MAS bestimmten Ergebnisse.

#### **5.4 Schlussfolgerung**

**Mit der HR-CS-MAS besteht zusätzlich die Möglichkeit, Schwefel über SnS-Banden in organischen Lösungen quantitativ zu bestimmen. Zum Einsatz kamen dabei mit Zirkonium beschichtete Graphitrohre ohne PIN-Plattform. Für die Molekülbildung wurde Tributylzinnchlorid (1 g/L Sn) und ein zertifiziertes Mineralöl als Schwefelstandard eingesetzt. Mit der Verwendung von Palladium (1 g/L) als Modifier konnte das Absorptionssignal verstärkt werden. Die Auswertung des Messsignals erfolgte dabei über die Peakfläche und die Summierung von fünf Pixeln. Mit der Leerwertmethode nach DIN 32645 konnte eine Nachweisgrenze von 220,4 µg/L ermittelt werden. Die Richtigkeit der Methode wurde über die Wiederfindungsrate und durch die richtige Bestimmung eines Mineralölproduktes mit bekanntem Schwefelgehalt verifiziert.**

## 6. Untersuchungen an Realproben

### 6.1 Analyse von Schwefel in Kohle

#### 6.1.1 Vorkommen und Bedeutung

Kohle (Abb. 35) ist ein Sedimentgestein, das durch die Inkohlung von Pflanzenresten gebildet wird und besteht bis zu 50 Ma.-% aus Kohlenstoff [156]. Kohle kommt ubiquitär auf der Erde vor und wird als fossiler Brennstoff zur Energiegewinnung eingesetzt.

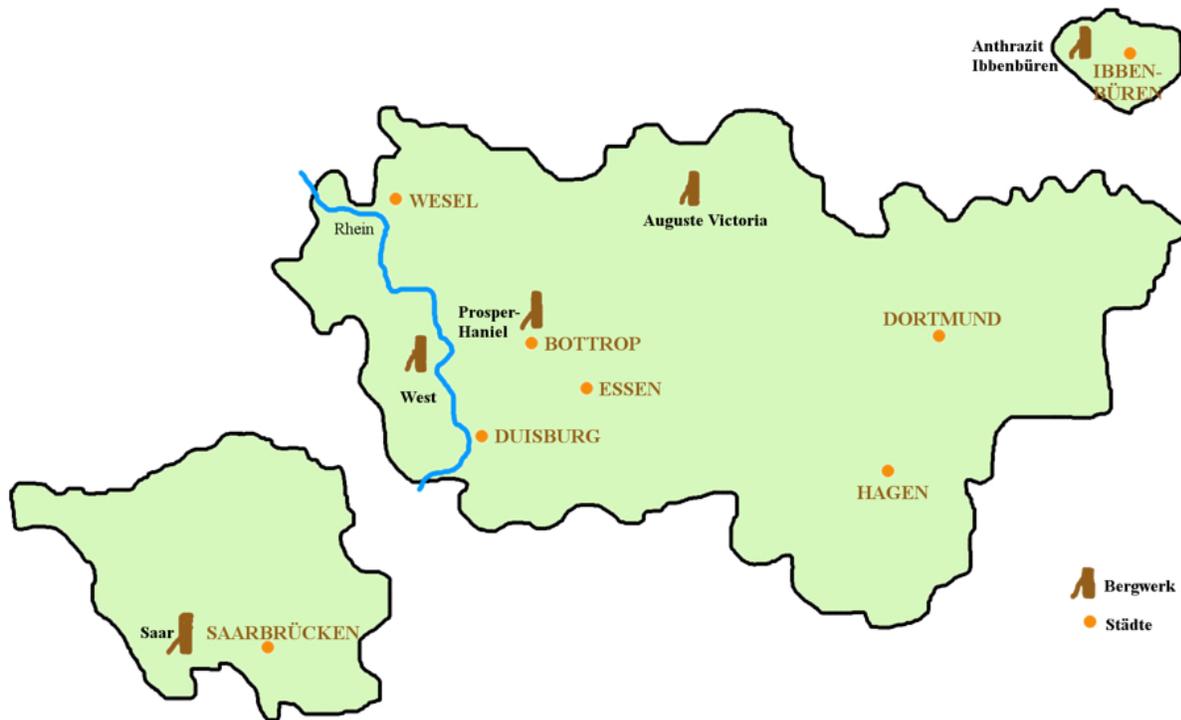


**Abbildung 35: Kohlestücke der Steinkohle aus Ibbenbüren (geändert nach [157])**

In Deutschland wird Kohle sowohl in Form von Steinkohle als auch in Form von Braunkohle gefördert. 2009 lag die gesamte Kohleförderung in Deutschland bei 184,9 Mio. t [158], dies entsprach jedoch lediglich 2,6% der Weltförderung [159].

Neben dem gewünschten Kohlenstoff können auch andere Elemente wie beispielsweise Schwefel bis zu einem Anteil von 3 Ma.-% enthalten sein. Bei der Verbrennung von Kohle entstehen Emissionen beispielsweise von Schwefeldioxid. Durch die erste Verordnung des Bundesimmissionsschutzgesetzes wird der Schwefeldioxidaustrag reguliert, so dass nur Kohle mit einem Schwefelgehalt von maximal 1 Ma.-% verbrannt werden darf [160]. Bei Briketts kann die maximale Emission von Schwefeldioxid auch durch entsprechende Rauchgasentschwefelungsanlagen vermindert werden, so dass der Schwefelgehalt in Briketts höher sein darf.

Heutige Abbaugelände für Steinkohle in Deutschland sind das Ruhrgebiet, das Saarland und im speziellen Ibbenbüren, wo Anthrazit (Abb. 35), die hochwertigste Kohlensorte, abgebaut wird. Diese Gebiete haben sich 1998 zur RAG Deutsche Steinkohle AG zusammengeschlossen (Abb. 36).



**Abbildung 36: Gebiet der RAG Deutsche Steinkohle AG (geändert nach [161])**

Deutschland ist der weltweitgrößte Förderer von Braunkohle. Sie wird vor allem im Rheinischen Revier (Abb. 37) und in der Lausitz (Abb. A7 im Anhang) gefördert. Im Jahr 2013 wurden insgesamt 182,7 Mio. t Braunkohle abgebaut, wobei etwa 54% und 35% aus dem Rheinischen bzw. Lausitzer Revier stammten [162].

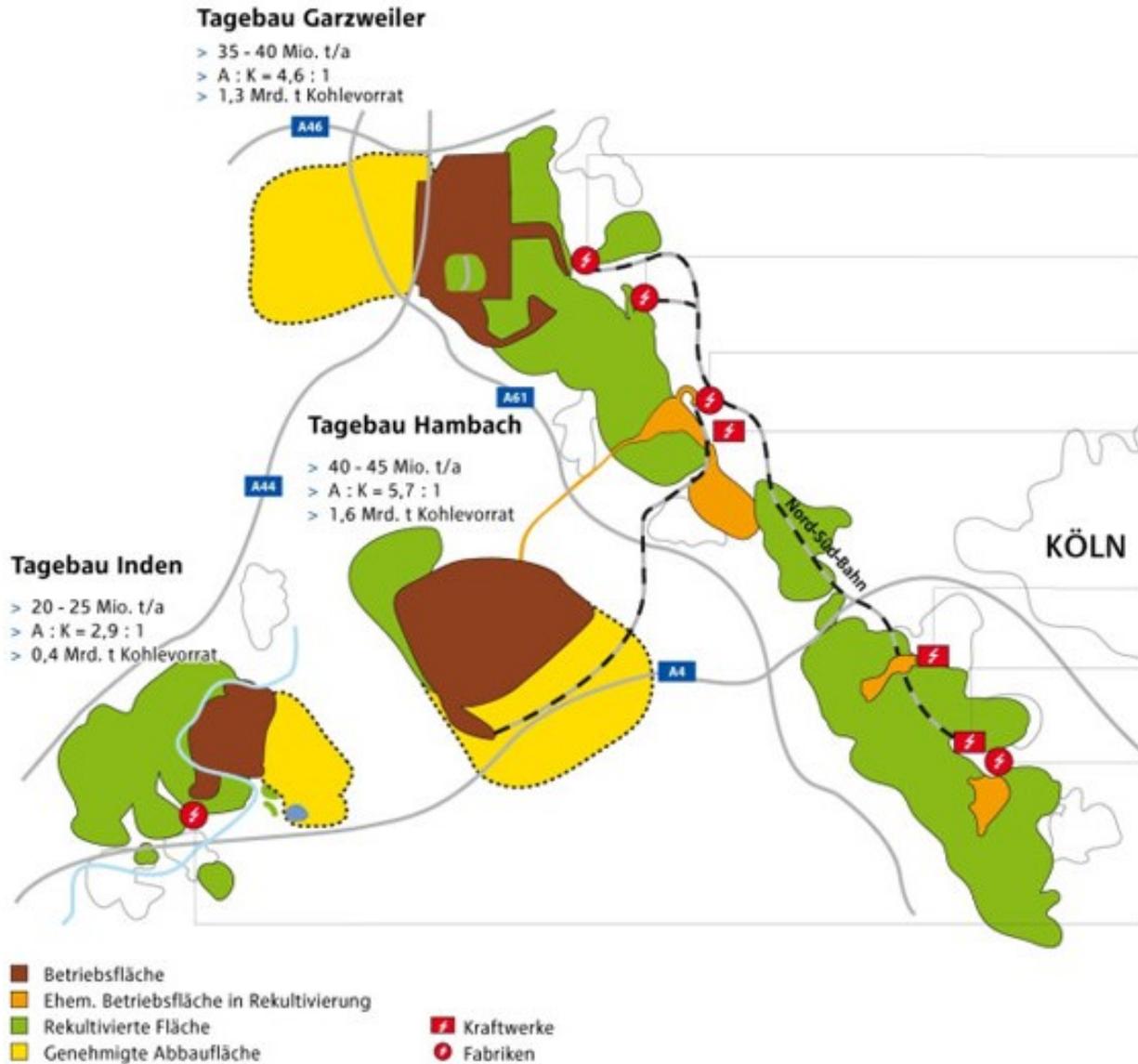


Abbildung 37: Rheinisches Braunkohlerevier (geändert nach [163])

### 6.1.2 Reagenzien und Probenvorbereitung

Zur Molekülbildung im Graphitrohr wurde Zinnchloridlösung (1 g/L) und Thioharnstoff als Schwefelstandard verwendet. Zum Einsatz kamen mit Zirkonium beschichtete Graphitrohre ohne Plattform bzw. in der Feststofftechnik iridiumbeschichtete Graphitschiffchen. Palladium diente als temporärer Modifier bei der direkten Feststoffanalyse.

Insgesamt wurden drei Referenzmaterialien (BCR 331, NCS FC 28004h, NCS FC 28111) und sieben Kohleproben aus deutschen Tagebauen auf ihren Schwefelgehalt untersucht.

Durch einen mikrowellenunterstützten Aufschluss nach DIN 15290 [165] wurden die Proben in Lösung gebracht. Dafür wurden 0,5 g der Substanz in ein Teflonaufschlussgefäß überführt, 3 mL Wasserstoffperoxid (30%, Merck KGaA), 8 mL Salpetersäure (65%, Merck KGaA) und 1 mL Flusssäure (40%, Merck KGaA) hinzu gegeben. Anschließend erfolgte nach 15 Minuten der Mikrowellenaufschluss, der in Tabelle 22 dargestellt ist.

**Tabelle 22: Mikrowellenprogramm für den Aufschluss von Kohleproben**

Leistung in W	Temperatur in °C	Rampe in °C	Zeit in min
1200	25	12	15
1200	190	0	20
0	25	Abkühlen	18

Zum erhaltenen Extrakt wurde 10 mL Borsäurelösung (4%, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) hinzugefügt und noch einmal kurz zur Neutralisierung einem Mikrowellenprogramm unterzogen (komplettes Programm Anhang Tabelle A8). Dann wurde die Lösung in 100 mL-Plastikflaschen überführt und mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt.

Bei der Feststoffanalyse erfolgte keine Probenvorbereitung, da die schon zerkleinerten und homogenisierten Proben direkt gemessen werden konnten. Die Kohleproben wurden mit einer Kugelmühle < 0,2 mm gemahlen. Eingewogen wurden je nach Schwefelgehalt Massen im Bereich von 10 µg bis 480 µg.

### 6.1.3 Bestimmung nach Mikrowellenaufschluss

Von den zehn Kohleproben wurden je zwei Aufschlüsse nach DIN 15290, wie in 6.2.2 beschrieben, hergestellt. Anschließend erfolgte die Bestimmung des Schwefelgehaltes mit der HR-CS-MAS für wässrige Proben. Dafür wurden aus Zinnstandardlösung und Thioharnstofflösung Kalibrationslösungen im Bereich von 1 mg/L - 10 mg/L und 10 mg/L - 100 mg/L Schwefel hergestellt und gemessen. Die erhaltenen Kalibrationen wurden dann für die Bestimmung der Kohleaufschlüsse verwendet. In Tabelle 23 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

**Tabelle 23: Schwefelgehalt in Kohleproben nach Aufschluss (VB mit P = 95%), relative Standardabweichung für sechs Messungen und Wiederfindungsraten mit Vertrauensbereich (P = 95%)**

Probenname	Aufschluss A Gehalt (S) in mg/g	Aufschluss B Gehalt (S) in mg/g	RSD in %	WFR ± VB in %
Berge	8,97 ± 0,39	8,82 ± 0,39	1,9	97,1 ± 4,4
Ballastkohle	5,80 ± 0,43	6,20 ± 0,42	2,2	100,8 ± 7,1
Mittelgut	21,2 ± 0,65	21,0 ± 0,65	1,4	101,9 ± 3,0
Koks	1,39 ± 0,07	1,39 ± 0,07	2,4	97,2 ± 5,2
Einblaskohle	1,81 ± 0,10	1,88 ± 0,10	2,7	100,1 ± 5,4
Feinkohle	0,77 ± 0,06	0,82 ± 0,06	2,4	102,3 ± 6,9
Braunkohle	12,7 ± 0,41	12,0 ± 0,40	1,4	102,7 ± 3,4
BCR 331	4,98 ± 0,45	5,24 ± 0,45	2,5	102,4 ± 9,0
NCS FC 28004h	10,5 ± 0,39	10,4 ± 0,38	0,9	102,4 ± 3,8
NCS FC 28111	12,4 ± 0,40	12,7 ± 0,40	1,7	99,3 ± 3,2

Die relative Standardabweichung liegt bei den zehn Kohleproben im Bereich von 0,9% bis 2,7%, das kommt den üblichen Standardabweichungen für wässrige Proben gleich. Die geringe Standardabweichung belegt die Präzision der Methode. Weiterhin wird aus der Tabelle 26 ersichtlich, dass Kohle geologisch bedingt sehr unterschiedliche Schwefelgehalte aufweisen kann. Es wurden Gehalte von 0,77 mg/g bis 21,22 mg/g gefunden. Dabei besitzt die Feinkohle den kleinsten Schwefelgehalt, da sie aus dem schwefelarmen Anthrazit gewonnen wird. Neben den zertifizierten Materialien haben auch Braunkohle und vor allem Mittelgut einen sehr hohen Schwefelgehalt, der bei 1-2% liegt. Diese Arten dürften in Deutschland nach der 1. BImSchV nicht ohne Zusätze oder Entschwefelung verbrannt werden.

Mit den Wiederfindungsraten wird noch einmal auf die Genauigkeit der HR-CS-MAS zur Schwefelbestimmung durch die Richtigkeit hingewiesen, die ebenfalls durch die richtige Bestimmung der zertifizierten Schwefelgehalte bewiesen wird.

#### 6.1.4 Ergebnisse mit direkter Feststoffanalyse

Neben den Aufschlüssen wurden auch die reinen Feststoffe auf ihren Schwefelgehalt untersucht. Dafür wurde eine direkte Feststoffanalyse mit Hilfe eines Feststoffprobengebers durchgeführt. Auf die Erklärung wird hier verzichtet, da die Methode schon in Kapitel 5 beschrieben wurde. In dem

Kapitel wurde gezeigt, dass es ausreicht, mit wässrigen Standardlösungen zu kalibrieren. Daher wurde eine Kalibration im Bereich von 10 mg/L - 100 mg/L Schwefel durchgeführt. Je nach Schwefelgehalt wurden Probenmassen im Bereich von 0,01 mg bis 0,48 mg eingewogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 24 dargestellt.

**Tabelle 24: Schwefelgehalt der Kohleproben mit Feststoff-HR-CS-MAS (VB mit P = 95%), relative Standardabweichung für sechs Messungen**

Probenname	Feststoff-HR-CS-MAS Gehalt (S) in mg/g	RSD in%
Berge	8,95 ± 0,08	3,6
Ballastkohle	5,87 ± 0,08	0,5
Mittelgut	21,7 ± 0,08	5,5
Koks	1,34 ± 0,14	2,9
Einblaskohle	1,87 ± 0,12	5,8
Feinkohle	0,77 ± 0,13	1,4
Braunkohle	12,3 ± 0,05	4,7
BCR 331	5,01 ± 0,12	4,9
NCS FC 28004h	10,3 ± 0,07	1,5
NCS FC 28111	12,6 ± 0,07	6,9

Die relative Standardabweichung erstreckt sich über einen Bereich von 0,5% bis 6,9%. Für die direkte Feststoffanalyse sind das sehr gute Werte. In der Literatur [166] sind relative Standardabweichungen von 15-20% angegeben, die durch Inhomogenität zustande kommen. Die Übereinstimmung mit den zertifizierten Schwefelgehalten beweist, dass die Feststoff-HR-CS-MAS für Schwefel in Kohleproben richtige Werte liefert. Im folgenden Kapitel 6.2.5 sollen die beiden Techniken verglichen werden.

### 6.1.5 Vergleich der beiden Techniken

Vorteil der direkten Feststoffanalyse ist das Wegfallen der aufwändigen Probenvorbereitung, die sich aufgrund der benötigten Zeit, Chemikalien und dem Personal auch entscheidend auf die Kosten auswirkt. Weiterhin würde mit einem Probenaufschluss eine Analytverdünnung einhergehen und das führt zu einer Verschlechterung der Nachweis-, Erfassungs- und

Bestimmungsgrenze. Mit dem Einsatz der direkten Feststoff-MAS können die Nachteile des Aufschlusses verringert werden. Zudem ist die Feststoff-MAS leichter automatisierbar [167].

Nachteile der Feststoffanalyse sind die Homogenitätsvoraussetzungen und die manuelle Einwaage, bei der der Messbereich der Waage nicht immer ausreichend oder die Handhabbarkeit, aufgrund von statischer Aufladung, nicht immer trivial ist.

Für den Vergleich der Ergebnisse wurden wieder statistische Tests verwendet. Zunächst wurden die Standardabweichungen durch den F-Test miteinander verglichen, dabei konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden (Anhang Tabelle A9). Anschließend folgt der t-Test, mit dem die Mittelwerte auf signifikante Unterschiede untersucht werden können. In Tabelle 25 ist zu sehen, dass die Unterschiede zufällig sind.

**Tabelle 25: t-Test für die Mittelwerte der Schwefelgehalte von Kohleproben (P = 95%)**

Probenname	Gehalt (S) in mg/g HR-CS- MAS Aufschluss	Gehalt (S) in mg/g Feststoff- HR-CS- MAS	Prüfwert	Tabellenwert	Beurteilung
Berge	8,97	8,95	0,06	2,57	zufälliger Unterschied
Ballastkohle	5,80	5,87	0,12	2,57	zufälliger Unterschied
Mittelgut	21,2	21,6	0,07	2,57	zufälliger Unterschied
Koks	1,39	1,34	0,08	2,57	zufälliger Unterschied
Einblaskohle	1,81	1,87	0,01	2,57	zufälliger Unterschied
Feinkohle	0,77	0,77	0,17	2,57	zufälliger Unterschied
Braunkohle	12,7	12,3	0,06	2,57	zufälliger Unterschied
BCR 331	4,98	5,01	0,11	2,57	zufälliger Unterschied
NCS FC 28004h	10,5	10,3	0,02	2,57	zufälliger Unterschied
NCS FC 28111	12,4	12,7	0,01	2,57	zufälliger Unterschied

Da beide Techniken dieselben Ergebnisse liefern, ist bei entsprechender Homogenität die direkte Feststoff-MAS dem Aufschluss vorzuziehen, da so auch der Verlust von Analyt gering gehalten wird.

## 6.2 Bestimmung von Schwefel in Mineralölen

### 6.2.1 Mineralöle

Als Mineralöl (Abb. 38) werden alle Öle bezeichnet, die durch die Destillation von Erdöl gewonnen werden [168]. Sie werden vermehrt als Schmierstoffe und Kraftstoffe eingesetzt. Schmierstoffe haben die Aufgabe, Materialien vor dem Verschleiß zu schützen.



**Abbildung 38: Mineralöl (geändert nach [169])**

Dabei werden viele Funktionen, wie beispielsweise Verminderung der Reibung, Abführen von überschüssiger Wärme und Schutz vor Korrosion, gefordert. Die Eigenschaften sind von den Hauptkomponenten, also dem Grundöl (mineralischer oder synthetischer Herkunft) und verschiedenen Additiven, abhängig. Additive werden benötigt, um nicht vorhandene Eigenschaften beizusteuern bzw. erwünschte zu verstärken. Des Weiteren sollen unerwünschte Merkmale unterdrückt werden. Dabei können die Mengen an Wirkstoff vom ppm-Bereich bis zu 30% stark variieren [168].

Schwefel wird als Bestandteil in fast allen Additiven verwendet, wie zum Beispiel als Verschleißinhibitor (Schwefelträger) oder als Suspendierungsmittel (metallhaltige Sulfonate) [170]. Daher kann der Schwefelanteil in Mineralölen je nach Einsatz und Zusätzen schwanken. Die Kontrolle dieser Stoffe ist wichtig, um die gewünschten Eigenschaften zu garantieren und die toxikologische Bewertung der Stoffe durchzuführen [171].

### 6.2.2 Reagenzien und Probenvorbereitung

Tributylzinnchlorid (Merck KGaA) wurde als Molekülbildungsreagenz verwendet. Als Schwefelstandard diente ein Mineralöl mit 100 mg/g S (LGC Standrads GmbH). Für die Kalibrationslösungen wurde mit Toluol und n-Propanol verdünnt. Die Molekülbildung erfolgte im zirkoniumbeschichtetem Graphitrohr ohne Plattform mit Hilfe von 15 µL des 1 g/L Zinn-, 15 µL eines 1 g/L Palladium- und 10 µL des Schwefelstandards.

Insgesamt wurden elf Proben verschiedener mineralölverarbeitende Firmen (Georg Oest Mineralölwerk GmbH & Co. KG, E.ON Kraftwerke GmbH, Méguin GmbH & Co. KG, Esso Deutschland GmbH, Eni Schmiertechnik GmbH und Castrol) auf ihre Schwefelkonzentration untersucht. Die Proben wurden nach angegebener Konzentration, falls bekannt, mit Toluol/n-Propanol-Gemischen für den Kalibrationsbereich von 10 mg/L - 100 mg/L S verdünnt. Der Schwefelgehalt in den Mineralölen lag zwischen 0,5% und 32,0%. Das verdeutlicht, wie groß die Spannweite von Schwefel in Mineralölen sein kann.

### 6.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Die verwendete Methode für die Bestimmung von Schwefel in organischen Lösungen ist in Kapitel 4 beschrieben. Es wurden Kalibrationslösungen im Bereich von 10 mg/L - 100 mg/L Schwefel hergestellt und gemessen. Anschließend erfolgte die Bestimmung der Schwefelkonzentration in elf Proben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 26 aufgelistet.

**Tabelle 26: Schwefelkonzentration in Mineralölen mit HR-CS-MAS (VB mit P = 95%), relative Standardabweichung für sechs Messungen**

Probenname	$c_S$ in mg/L HR-CS-MAS	RSD in%	angegebene $c_S$ in mg/L
M1	43,4 ± 4,46	4,4	42,0
M2	19,5 ± 3,76	4,3	19,0
M3	22,3 ± 4,33	1,1	25,0
M4	24,2 ± 3,70	3,9	22,2
M5	51,8 ± 4,01	4,6	50,5
M6	33,8 ± 4,01	0,9	30,5
M7	36,5 ± 2,60	3,8	-
M8	52,8 ± 2,15	4,8	-
M9	38,7 ± 2,42	5,2	-

M10	42,6 ± 2,51	1,6	45,0
M11	33,7 ± 2,83	4,9	34

Die ermittelten Schwefelkonzentrationen stimmen mit den Angegebenen überein. Es ist also möglich, Schwefel in Mineralölen mittels HR-CS-MAS quantitativ zu bestimmen. Die relativen Standardabweichungen liegen für Schwefel in organischen Lösungen in einem Bereich von 0,9% bis 5,2%. Das sind gute Werte, da die Viskosität und die Adhäsionskräfte in Probenschläuchen mit kleinem Durchmesser zu Problemen führen können.

Durch entsprechende Verdünnung ist es möglich, Proben mit einem sehr unterschiedlichen Schwefelgehalt richtig und präzise zu analysieren.

### 6.3 Schwefelbestimmung in wässrigen Proben

Die Gewässerproben aus der Diplomarbeit wurden erneut gemessen, da durch die Methodenoptimierung bessere Ergebnisse zu erwarten waren.

#### 6.3.1 Reagenzien und Probenvorbereitung

Zur Bildung des Zinnsulfidmoleküls im Graphitrohr wurde eine Natriumsulfat-Lösung (Merck KGaA) und ein 1 g/L Zinnstandard in 6% HCL (Merck KGaA) eingesetzt. Es wurde ein Graphitrohr ohne Plattform als Trägeroberfläche, das zuvor mit Zirkonium beschichtet wurde, verwendet.

Des Weiteren wurden bei vier Flusswasserproben (R1-R4) sowie bei je drei Mineralwässern (R5-R7) und See- bzw. Teichproben (R8-R10) die Schwefelkonzentrationen ermittelt. Die Gewässerproben wurden im Labor mit Hilfe eines Celluloseacetat-Filters auf < 0,45 µm filtriert, anschließend gemessen und für spätere Verwendungen entsprechend konserviert. Im Anhang Tabelle A10 sind die vor Ort aufgenommenen Parameter aufgelistet.

Der Schwefelgehalt aller Gewässer- und Mineralwässerproben wurde weiterhin durch Gravimetrie nach DIN 38405-5 [58] und Ionenchromatographie (IC) bestimmt. Die Messungen mittels IC wurden von der Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie durchgeführt.

Für die Gravimetrie wurden mit einer Vollpipette je 100 mL der Wasserprobe in ein 500 mL Becherglas überführt und mit 1 mL konzentrierter Salzsäure versetzt. Anschließend wurde die Lösung bis zum Siedepunkt erhitzt und 25 mL einer 10% Bariumchloridlösung (zur Analyse,

Merck KGaA) unter Rühren zugegeben. Es kommt zur Ausbildung eines weißen Niederschlages. Danach wurde das Gemisch für weitere 5 min gekocht und 15 min heiß gehalten. Durch Filtration mit Hilfe eines Filterpapiers wurde der Niederschlag nach 2,5 h abgetrennt. Die erhaltene Substanz wurde fünfmal mit destilliertem Wasser gewaschen, in einen Porzellantiegel überführt und bis zu einer konstanten Masse bei 700 °C im Muffelofen getrocknet. Es erfolgte eine Doppelbestimmung, um das Ergebnis abzusichern.

### 6.3.2. Analyse von Gewässerproben

Die Probennahme an der Saale fand im Rahmen einer Probennahmekampagne (31.05. - 04.06.2010) zur Sedimentcharakterisierung statt. Im Flussverlauf wurden zwei Wasserproben der Saale (R1, R2) entnommen. Weitere Proben aus Teichen und Seen der Jenaer Umgebung (R8-R10) sowie aus Nebenflüssen (R3, R4) dienen der besseren Vergleichbarkeit und größeren Vielfalt in den Schwefelkonzentrationen.

Die Schwefelkonzentration aller Gewässerproben wurden auch mit Hilfe der Gravimetrie und der IC ermittelt. Bei diesen Methoden wurde statt Schwefel Sulfat bestimmt, das über die entsprechende Molmasse zu Schwefel zurückgerechnet werden kann. In Tabelle 27 sind die Ergebnisse der Schwefelbestimmung mit Hilfe der HR-CS-MAS, Gravimetrie und Ionenchromatographie dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung wurde die Umrechnung von Sulfat zu Schwefel bereits vorgenommen.

**Tabelle 27: Schwefelkonzentration in den Proben R1-R4 und R8-R10 (Angabe VB für P = 95%), relative Standardabweichung für drei Messungen**

Probenname	c <sub>s</sub> in mg/L HR-CS-MAS	RSD in%	c <sub>s</sub> in mg/L IC	c <sub>s</sub> in mg/L Gravimetrie
R1	85,7 ± 5	2,8	85,3	85,8 ± 14
R2	37,8 ± 2	0,7	36,7	37,9 ± 9
R3	31,3 ± 2	1,6	31,9	31,8 ± 4
R4	42,5 ± 2	2,5	42,4	43,0 ± 19
R8	115 ± 4	0,5	115	115 ± 20
R9	135 ± 4	1,4	138	137 ± 47
R10	120 ± 4	2,1	119	118 ± 28

Da die Ergebnisse der drei Techniken vergleichbar sind, wird nochmals die Richtigkeit der entwickelten Methode bestätigt. Der Vergleich erfolgte mit Hilfe der Varianzanalyse, bei der die Homogenität festgestellt wurde (siehe Tab. 29). Die Reststandardabweichungen liegen in einem Bereich von 0,5% - 2,8% und sind geringer als die RSD-Werte in der Diplomarbeit. Die Ergebnisse für die Schwefelkonzentrationen der adaptierten Methode stimmen mit denen aus der Diplomarbeit überein (siehe Tab. 29).

### 6.3.3 Bestimmung der Schwefelkonzentration in Mineralwasser

Außerdem wurde neben den Gewässerproben (R1-R4 und R8-R10) auch die Schwefelkonzentration drei verschiedener Mineralwässer (R5-R7), die laut Etikettierung einen sehr unterschiedlichen Bereich an Sulfatkonzentrationen aufwiesen, bestimmt.

Auch bei diesen Proben wurde das Ergebnis für die Schwefelkonzentration durch Messungen mit der Gravimetrie und IC überprüft. Für die HR-CS-MAS wurden Kalibrationslösungen im Bereich von 10 mg/L - 80 mg/L Schwefel hergestellt und gemessen. Für die Messungen wurden die Proben, entsprechend der angegebenen Werte auf dem Etikett, verdünnt. Die berechneten Konzentrationen an Schwefel für die unterschiedlichen Methoden sind im Folgenden zusammengefasst (Tab. 28).

**Tabelle 28: Konzentrationen von S in Mineralwasser (VB mit P = 95%), relative Standardabweichung für drei Messungen**

Probenname	c <sub>S</sub> in mg/L HR-CS-MAS	RSD in %	c <sub>S</sub> in mg/L IC	c <sub>S</sub> in mg/L Gravimetrie	c <sub>S</sub> in mg/L Herstellerangabe
R5	35,9 ± 3	1,9	34,7	36,8 ± 8	36
R6	8,3 ± 1*	0,9	8,2	8,1 ± 1	8,4
R7	330 ± 11	1,8	335	332 ± 33	333

\* Das Probenvolumen wurde auf 20 µL erhöht, um nicht unterhalb des Kalibrationsbereiches zu messen, und anschließend zurückgerechnet.

Die Richtigkeit der HR-CS-MAS zur Bestimmung von Schwefel wird durch die Übereinstimmung der ermittelten Schwefelkonzentrationen mit den verschiedenen Techniken bestätigt. Des Weiteren stimmen auch die vom Hersteller vorgegebenen Werte mit denen aus der HR-CS-MAS gewonnen überein. Durch die Varianzanalyse werden die Ergebnisse der HR-CS-MAS aus der Diplomarbeit, sowie der Doktorarbeit und der Gravimetrie miteinander auf ihre Gleichheit verglichen. Da bei der IC Einzelbestimmungen stattfanden, konnten diese Werte nicht berücksichtigt werden. Bei den

Standardabweichungen wurden keine signifikanten Unterschiede festgestellt. In Tabelle 29 ist zu sehen, dass es keine Unterschiede in den Mittelwerten gibt.

**Tabelle 29: Varianzanalyse für die erhaltenen Schwefelkonzentrationen (P = 95%)**

	cs in mg/L HR-CS-MAS	cs in mg/L Gravimetrie	cs in mg/L HR-CS-MAS Diplomarbeit	Prüfwert	Kritischer F-Wert	Beurteilung
R1	85,7	85,8	84,9	1,86	5,14	homogen
R2	37,8	37,9	38,8	1,64	5,14	homogen
R3	31,3	31,8	32,3	2,40	5,14	homogen
R4	42,5	43,0	42,0	0,70	5,14	homogen
R5	35,9	36,9	-	5,74	7,71	homogen
R6	8,3	8,1	-	1,28	7,71	homogen
R7	330	332	-	5,99	7,71	homogen
R8	115	115	116	1,51	5,14	homogen
R9	135	137	134	2,63	5,14	homogen
R10	120	118	121	2,65	5,14	homogen

Da beim Vergleich der Messwerte der verschiedenen Techniken keine Inhomogenität auftrat, sind die Ergebnisse der HR-CS-MAS für die Bestimmung von Schwefel richtig und die unterschiedlichen Methoden liefern die gleichen Messwerte. Die Anwendbarkeit der Methode zeigt die Robustheit zumindest im Bereich von wässrigen Umweltproben.

## 6.4 Schlussfolgerung

**Im Kapitel 6 konnte gezeigt werden, wie breit das Anwendungsgebiet für die Schwefelbestimmung mit Hilfe der HR-CS-MAS ist. Dabei wurden Kohlen, Mineralöle, Gewässer und Mineralwässer auf ihren Schwefelgehalt untersucht.**

**Die Richtigkeit der Methode wurde nicht nur über zertifizierte Referenzmaterialien, sondern auch, im Fall der wässrigen Proben, durch die Bestimmung mit Hilfe anderer bekannter Methoden für Schwefel, wie Gravimetrie und Ionenchromatographie, positiv geprüft.**

**Zum Einsatz kam neben der Flüssig-GF-HR-CS-MAS auch die Feststoff-GF-HR-CS-MAS, die einige Vorteile vor allem bei der Probenvorbereitung mit sich bringt. Es wurde bewiesen, dass die durch den Aufschluss gewonnenen Ergebnisse der Kohleproben mit denen aus der**

**Feststoffanalyse übereinstimmen. Bei festen Proben mit entsprechender Homogenität ist die direkte Feststoffbestimmung dem Aufschluss vorzuziehen.**

**Aufgrund der gesetzlichen Bestimmung für Schwefeldioxidemissionen ist eine Analyse von Kohle wichtig und sollte genaue Ergebnisse liefern. Es wurde gezeigt, dass zwei Kohlearten aus deutschen Tagebauen nicht direkt als Energieträger verbrannt werden dürfen. Diese müssten entweder mit schwefelarmen Arten gemischt oder zu Briketts verarbeitet werden, da hier die Reduktion der Schwefeldioxidemission durch Entschwefelungsanlagen erlaubt ist.**

**Die untersuchten Mineralölproben wiesen einen Schwefelgehalt im Bereich von 0,5% bis 32,0% auf. Durch entsprechende Verdünnung konnte in allen Proben Schwefel analysiert werden. Als Vergleich dienten die angegebenen Schwefelwerte, die von den ermittelten Werten der HR-CS-MAS mit Vertrauensbereich eingeschlossen werden.**

**Bei der Analyse der wässrigen Proben wurden für die Gewässer Schwefelkonzentrationen von 31 mg/L - 135 mg/L und für die Mineralwässer von 8 mg/L - 330 mg/L erhalten. Laut der Trinkwasserverordnung [172] sind nur 250 mg/L Sulfat erlaubt. Allerdings ist das nur ein Richtwert, da diese Gewässer nicht direkt als Trinkwasser dienen und Mineralwässer nicht unter diese Verordnung fallen. Die Ergebnisse aus der Diplomarbeit konnten bestätigt und sogar verbessert werden.**

**Die HR-CS-MAS ist eine Methode, die zur Schwefelbestimmung über SnS in vielen Gebieten eingesetzt werden kann und dabei genaue Ergebnisse liefert.**

**Weiterhin ist es möglich, neben anorganischen und organischen Lösungen auch Feststoffe oder Suspensionen zu messen, bei denen die geringe Probenvorbereitung von Vorteil ist.**

## 7. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine einfache und robuste Methode zur Bestimmung von Schwefel in Feststoffen und organischen Lösungen entwickelt, validiert sowie für wässrige Lösungen aufgegriffen und adaptiert. Zu den untersuchten Matrices gehören Lebensmittel, Gewässer, Mineralöle und Brennstoffe. Dafür wurde die HR-CS-MAS eingesetzt, die die klassischen Vorteile der AAS mit der Möglichkeit zur Nichtmetallbestimmung verbindet.

Zu Beginn der Experimente wurde die schon entwickelte Methode für die Bestimmung von Schwefel in wässrigen Proben aus der Diplomarbeit herangezogen. Darin wurden mögliche Molekülmetallverbindungen mit Schwefel getestet und deren Tauglichkeit zur quantitativen Bestimmung eingeschätzt. In das Graphitrohr wurden dafür Metalllösungen im Überschuss und die Schwefellösung injiziert. Bei der Darstellung der erhaltenen Sulfidspektren fällt die stark ausgeprägte Struktur auf, die bei anderen Nichtmetallen oft nicht in diesem Maß beobachtet werden kann. Die besten Ergebnisse konnten bei der Analyse von Schwefel über SnS-Banden gewonnen werden.

Bei der Analyse von flüssigen Proben konnte die Beschichtung der Graphitrohre mit Zirkonium die Reproduzierbarkeit verbessern. Im Gegensatz dazu wurden bei festen Proben die besseren Ergebnisse mit iridiumbeschichteten Graphitschiffchen erzielt. Palladiumlösung wurde bei organischer und fester Matrix als temporärer Modifier zur Stabilisierung eingesetzt.

Die Linearität der Bestimmung von Schwefel mittels HR-CS-MAS ist über 2-3 Größenordnungen gegeben. Die errechneten Nachweisgrenzen für Schwefel betragen 0,4 ng absolut in wässrigen Proben, 2,2 ng in organische Proben und 10,8 ng in festen Proben. Alle vorgestellten Anwendungsmethoden liefern präzise Werte, erkennbar an den geringen Verfahrensstandardabweichungen. Die entwickelte Methode hat sich gegenüber Störeinflüssen als sehr robust herausgestellt, da nur die Anwesenheit von Nickel zur Signalreduzierung führt. Die Robustheit wurde auch durch die richtige Bestimmung von verschiedenen Realproben bestätigt. Zur Überprüfung der Richtigkeit wurden Winderfindungsraten und die Konzentration von Schwefel in zertifizierten Referenzmaterialien bestimmt.

Bei den wässrigen Proben fand zusätzlich eine Vergleichsmessung mit Gravimetrie, Ionenchromatographie und der verbesserten HR-CS-MAS Methode statt. Die erhaltenen Messwerte wurden mit statistischen Tests (Bartlett-Test und Varianzanalyse) auf signifikante

Unterschiede und Homogenität geprüft und nicht festgestellt. Die HR-CS-MAS ist die schnellste der drei Methoden, wenn nur die Schwefelkonzentration bestimmt werden soll.

Ein Anwendungsgebiet ist die Schwefelbestimmung in festen Proben mit Hilfe der direkten Feststoff-GF-HR-CS-MAS. Es wurde bewiesen, dass die Ergebnisse des Aufschlusses mit denen der Feststoffanalyse übereinstimmen. Die Bestimmung von Schwefel in Kohle ist auch wegen der gesetzlichen Vorgaben von großer Bedeutung. Bei den vorgestellten Proben wurden zwei Kohlearten analysiert, die nicht direkt als Energieträger genutzt werden dürfen. Hier wäre eine entsprechende Aufbereitung bzw. Schwefelreduktion notwendig.

Von Vorteil bei der Feststoff-GF-HR-CS-MAS ist die unkomplizierte Probenvorbereitung, durch die Zeit und Kosten eingespart werden können. Wenn die zu untersuchenden Proben eine entsprechende Homogenität besitzen, ist die direkte Feststoffanalyse dem Aufschluss vorzuziehen.

Potenzielle Einsatzgebiete der Schwefelanalyse mit Hilfe der HR-CS-MAS sind die Medizin, die Landwirtschaft, die Kraftstoff- sowie die Lebensmittel- und Waschmittelindustrie.

Die richtige Analyse von Schwefel in Mineralölen ist wichtig, da die gewünschten Eigenschaften garantiert werden müssen. Je nach Anwendung des Öles oder Schmierstoffes kann der Schwefelgehalt stark schwanken. Es konnte gezeigt werden, dass durch entsprechende Verdünnung die Bestimmung von Schwefel in Mineralölen im Bereich von 0,5% bis 32,0% möglich ist. Die HR-CS-MAS weist durch den Einsatz von organischen Lösungsmitteln keine Limitierungen auf, wie beispielsweise die Ionenchromatographie oder die ICP-OES.

Als Richtwert für die Sulfatkonzentration in Gewässern dient der Grenzwert aus der Trinkwasserverordnung, der vor allem in den Proben der stehenden Gewässer überschritten wurde. Daraus folgt, dass die Gewässer nicht als Trinkwasserquelle geeignet sind oder der Nutzung eine entsprechende Aufbereitung mit anschließender chemischer Analyse vorhergehen muss.

Durch die Analyse des zertifizierten Referenzmaterials NCS DC 73349 (Buschblätter und Äste), in dem Schwefel organisch gebunden vorliegt, konnte gezeigt werden, dass neben ionisch auch kovalent gebundener Schwefel bestimmt werden kann. Für die HR-CS-MAS erschließt sich daher ein größeres Anwendungsgebiet als beispielsweise für die Ionenchromatographie, was auch durch die Bestimmung von Schwefel in Mineralölen und Kohlen bestätigt wurde.

Die HR-CS-MAS zur Bestimmung von Schwefel hat sich als echte Alternative zu anderen Methoden erwiesen. Neben wässrigen Proben konnten auch Proben in organischer und fester

Matrix analysiert werden, das vergrößert vor allem das Anwendungsspektrum der Methode. Mögliche Anwendungsgebiete sind beispielsweise die Analyse von Arzneimitteln, Kraftstoffen, Lebensmittel, Pestiziden, Reifen und Tensiden.

Die Vorteile der HR-CS-MAS gegenüber anderen Methoden sind die schnelle, präzise und richtige Analyse mit nur kleinem Probenvolumen, die einfache Handhabung sowie Probenvorbereitung und der damit einhergehende geringe Zeit-, Personal- und Kostenaufwand. Aufgrund dieser Vorteile könnte die HR-CS-MAS in Zukunft einen festen Platz zur Bestimmung von Schwefel in Routinelabors einnehmen.

## Anhang

**Tabelle A1: Temperatur-Zeit-Programm für die Beschichtung mit Zirkonium; Injektion von 3 x 40 µL einer 1 g/L Zr-Standardlösung**

Schritt	Temperatur in °C	Heizrate in °C/s	Haltezeit in s
1	90	5	40
2	110	1	40
3	130	1	40
4	1200	300	20
5	2100	500	10

**Tabelle A2: Daten und Angaben zu den untersuchten Sulfidmolekülen**

Molekül	Wellenlänge in nm	Übergang	T <sub>Pyro</sub> /T <sub>Verd</sub> in °C	Extinktion	Konz. Sulfid in mg/L	Konz. MBR* in g/L	Bemerkung
AlS	276,570	X ↔ C	600/2300	0,081	1000	10	
	321,810	X ↔ B	600/2300	0,016	1000	10	
	401,518	X ↔ A	600/2300	0,076	1000	10	
BaS	359,944	X ↔ B	700/2300	0,778	1000	20	Bariumlinie
	363,691	X ↔ B	700/2300	0,080	1000	20	
	370,401	X ↔ B	700/2300	0,042	1000	20	
	392,072	X ↔ B	700/2300	0,068	1000	20	
GeS	257,667	X ↔ E	500/1800	0,008	1	10	Starkes Rauschen
	257,960	X ↔ E	500/1800	0,101	10	1	Schlecht reproduzierbar
MgS	425,430	X ↔ B	800/2100	0,846	100	1	Magnesiumlinie
SiS	222,860	X ↔ E	800/2100	0,378	100	1	Siliciumlinie
	239,583	X ↔ E	800/2100	0,143	100	1	
	276,470	X ↔ D	800/2100	0,142	100	1	Schlecht reproduzierbar
SnS	271,578	X ↔ F	500/1800	0,135	1000	10	
	287,917	X ↔ E	500/1800	0,111	1000	10	
	306,240	X ↔ E	500/1800	0,071	1000	10	
	311,756	X ↔ E	500/1800	0,082	1000	10	
	366,341	X ↔ D	500/1800	0,018	1000	10	

\*MBR - Molekülbildungsreagenz

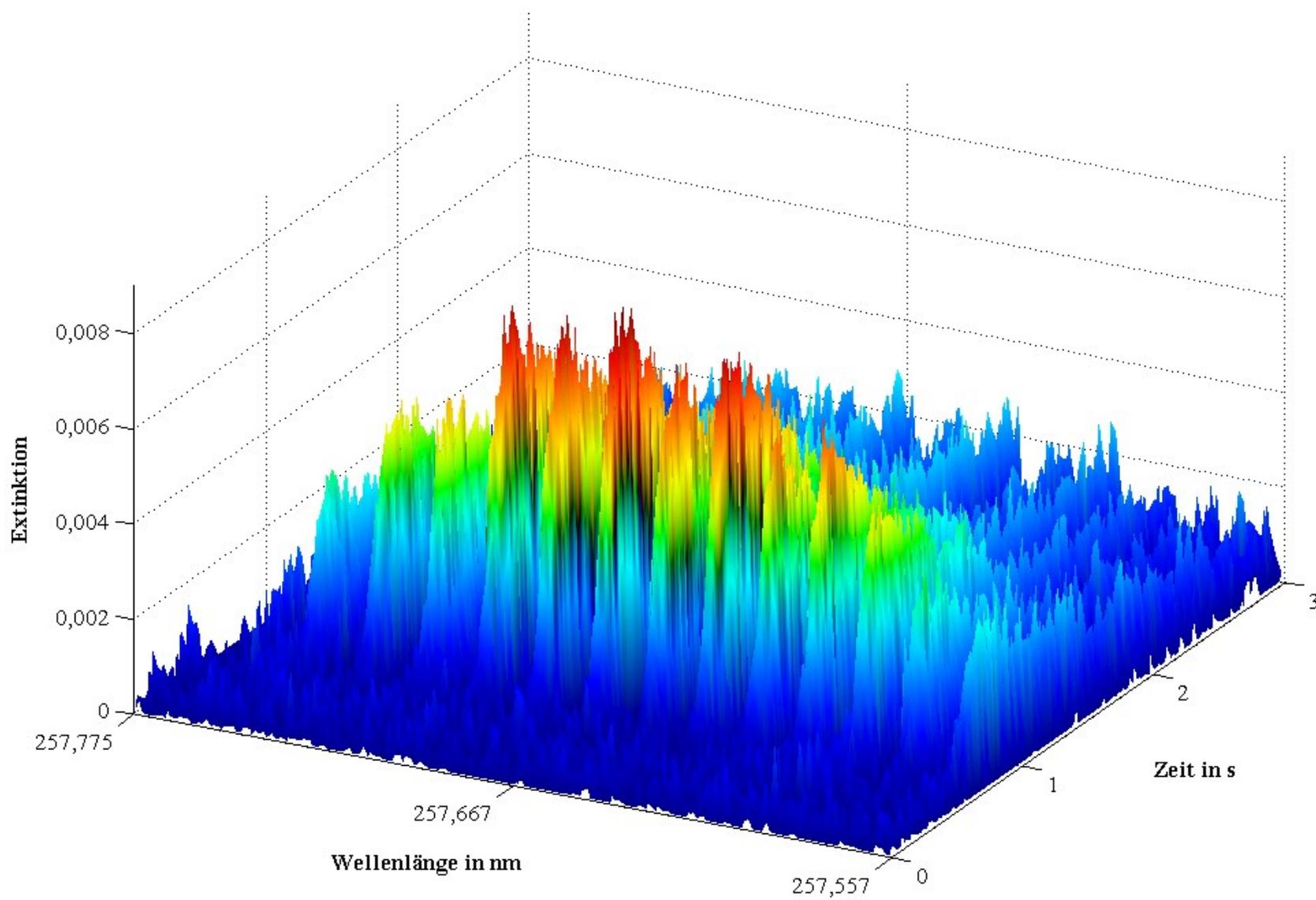


Abbildung A1: GeS-Absorptionsspektrum (Injektion: 1 mg S, 10 mg Ge)

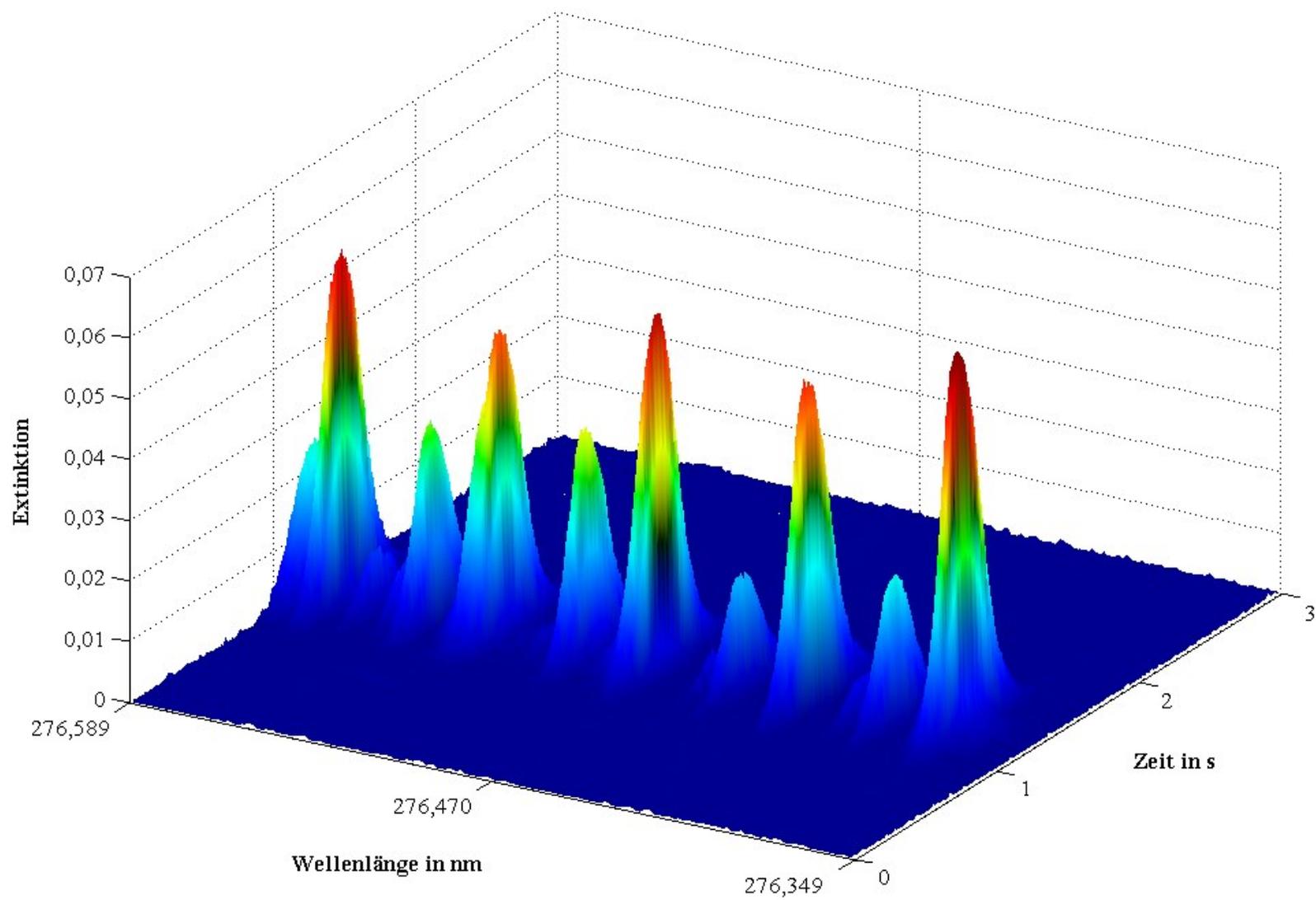


Abbildung A2: SiS-Absorptionsspektrum (Injektion: 1 mg S, 10 mg Si)

**Tabelle A3: Mikrowellenprogramm für den Aufschluss von NCS DC 73349**

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

**Tabelle A4: Temperatur-Zeit-Programm (Graphitrohr ohne Plattform)**

Schritt	Temperatur in °C	Heizrata in °C/s	Haltezeit in s	Argonfluss in L/min
Trocknung 1	80	6	20	2
Trocknung 2	90	3	10	2
Trocknung 3	110	5	10	2
Pyrolyse	500	300	20	2
Gasanpassung	500	0	5	0
Molekülbildung	1850	1600	3	0
Ausheizen	2300	500	4	2

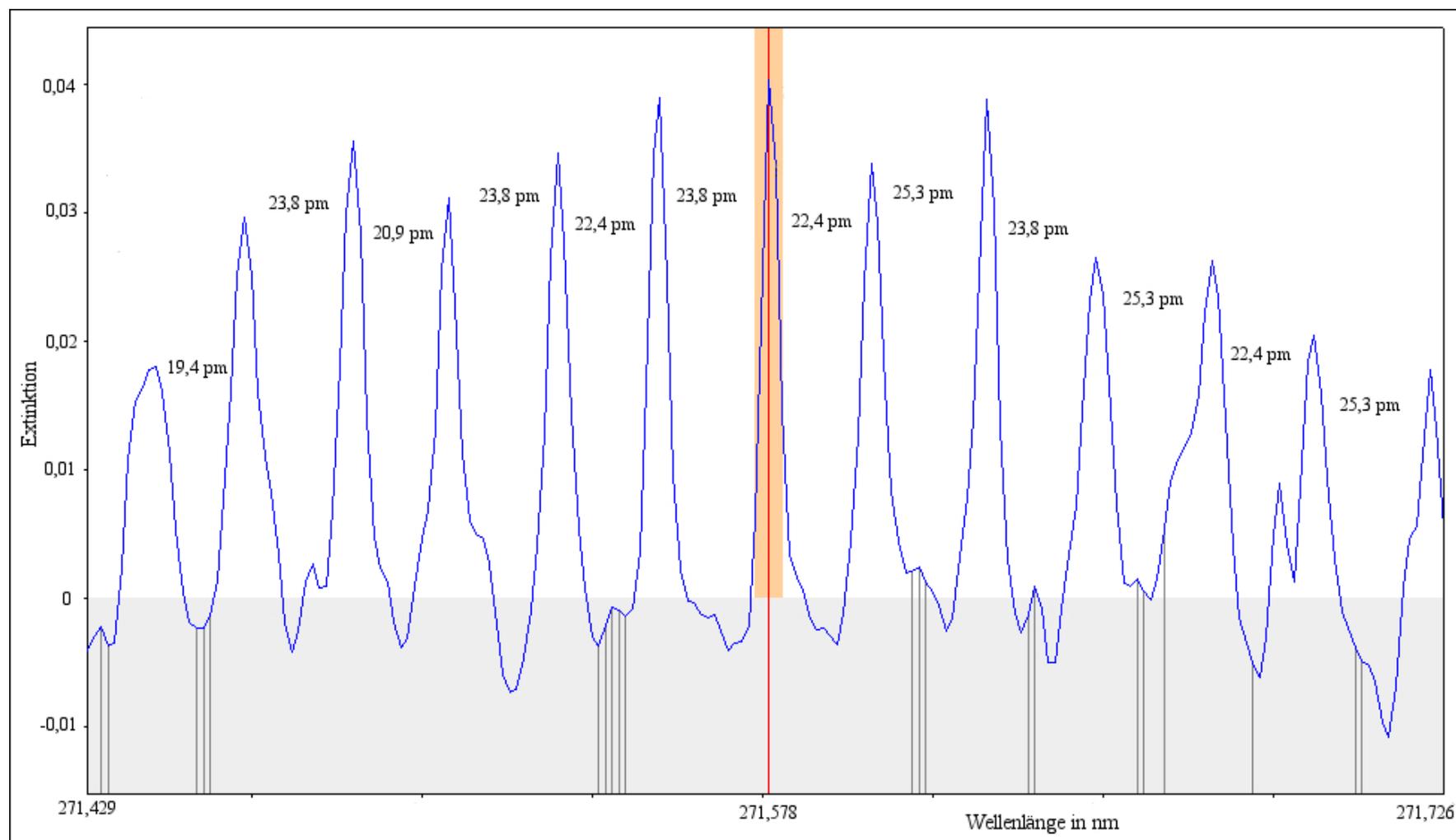


Abbildung A3: 2-D-Spektrum von SnS mit eingetragenen Peakabständen

**Tabelle A5: Temperatur-Zeit-Programm für die Beschichtung mit Iridium; Injektion von 3 x 30 µL einer 1 g/L Ir-Standardlösung**

Schritt	Temperatur in °C	Heizrate in °C/s	Haltezeit in s
1	90	5	40
2	110	1	40
3	130	1	40
4	1500	400	20
5	2100	500	10

**Tabelle A6: Temperatur-Zeit-Programm für die Beschichtung mit Ruthenium; Injektion von 3 x 30 µL einer 1 g/L Ru-Standardlösung**

Schritt	Temperatur in °C	Heizrate in °C/s	Haltezeit in s
1	90	5	40
2	110	1	40
3	130	1	40
4	1600	400	20
5	2100	500	10

**Tabelle A7: Temperatur-Zeit-Programm für die Beschichtung mit Wolfram; Injektion von 3 x 30  $\mu$ L einer 1 g/L W-Standardlösung**

Schritt	Temperatur in $^{\circ}$ C	Heizrate in $^{\circ}$ C/s	Haltezeit in s
1	90	5	40
2	110	1	40
3	130	1	40
4	1400	300	20
5	2100	500	10

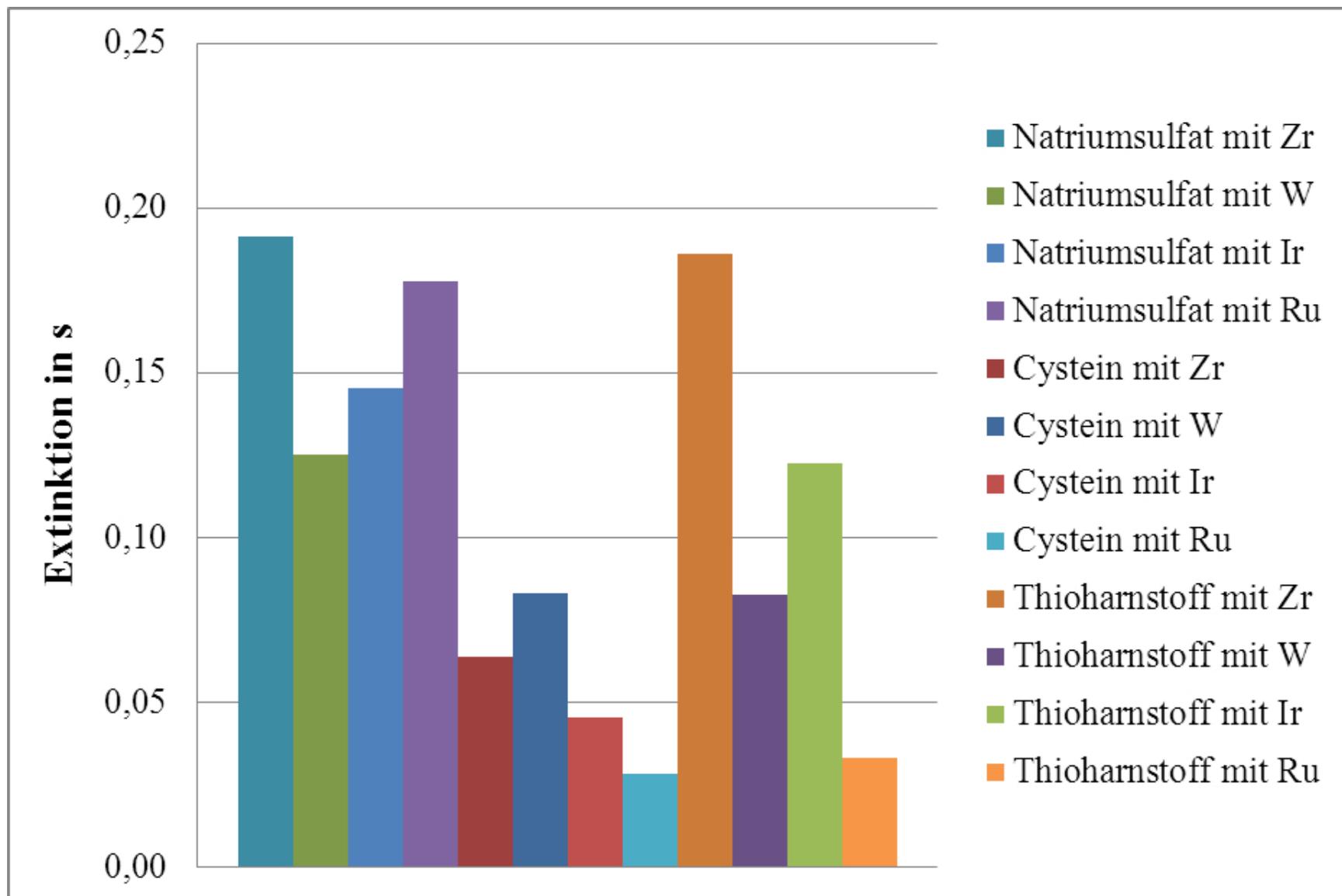


Abbildung A4: Einfluss von Modifiern und Schwefelverbindungen auf das SnS-Absorptionssignal (Injektion: 1 mg S, 100 mg Sn)

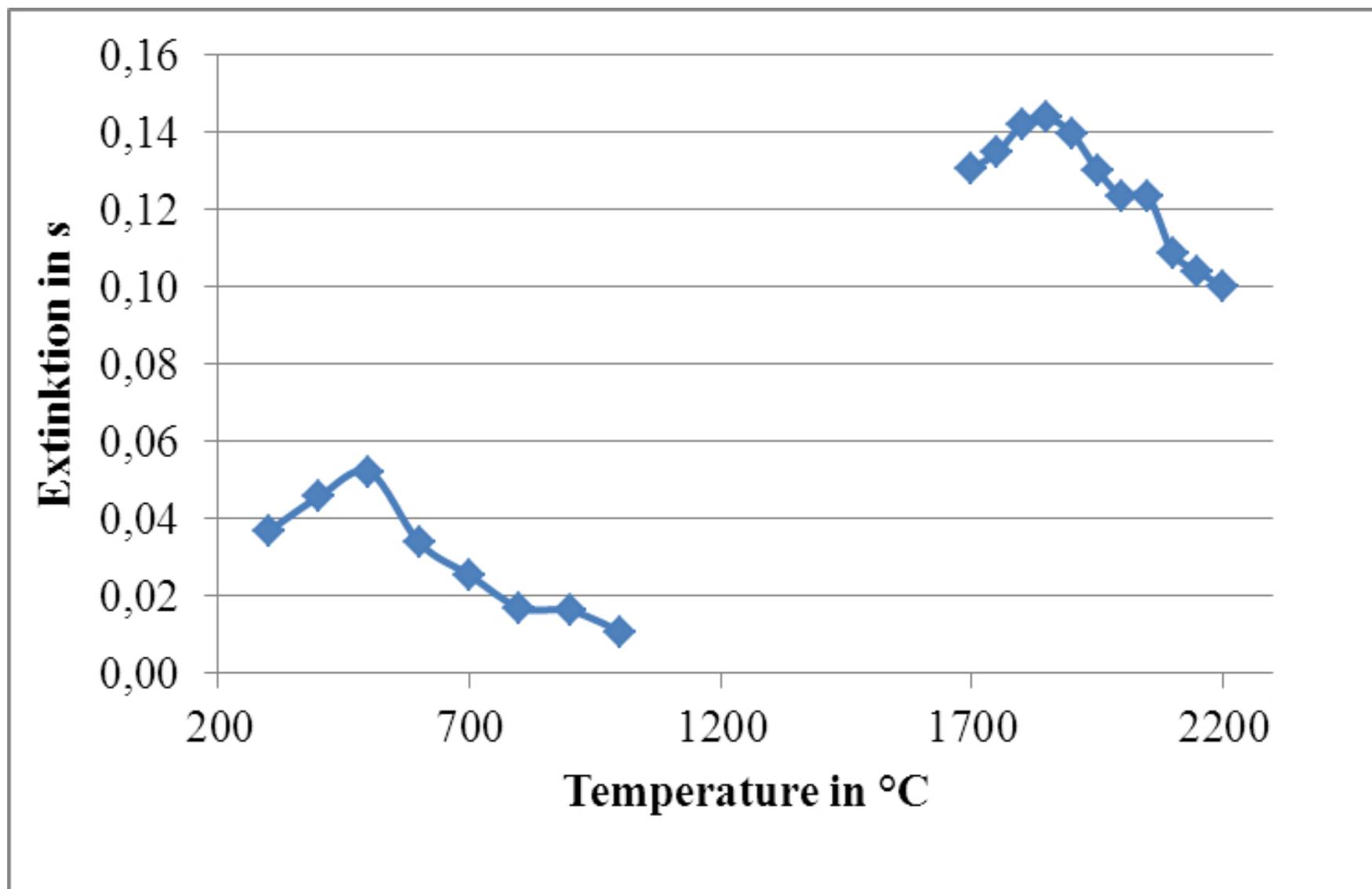


Abbildung A5: Optimierung der Pyrolyse- und Molekülbildungstemperatur für Natriumsulfat (Injektion: 1 mg S, 100 mg Sn und 100 mg Pd)

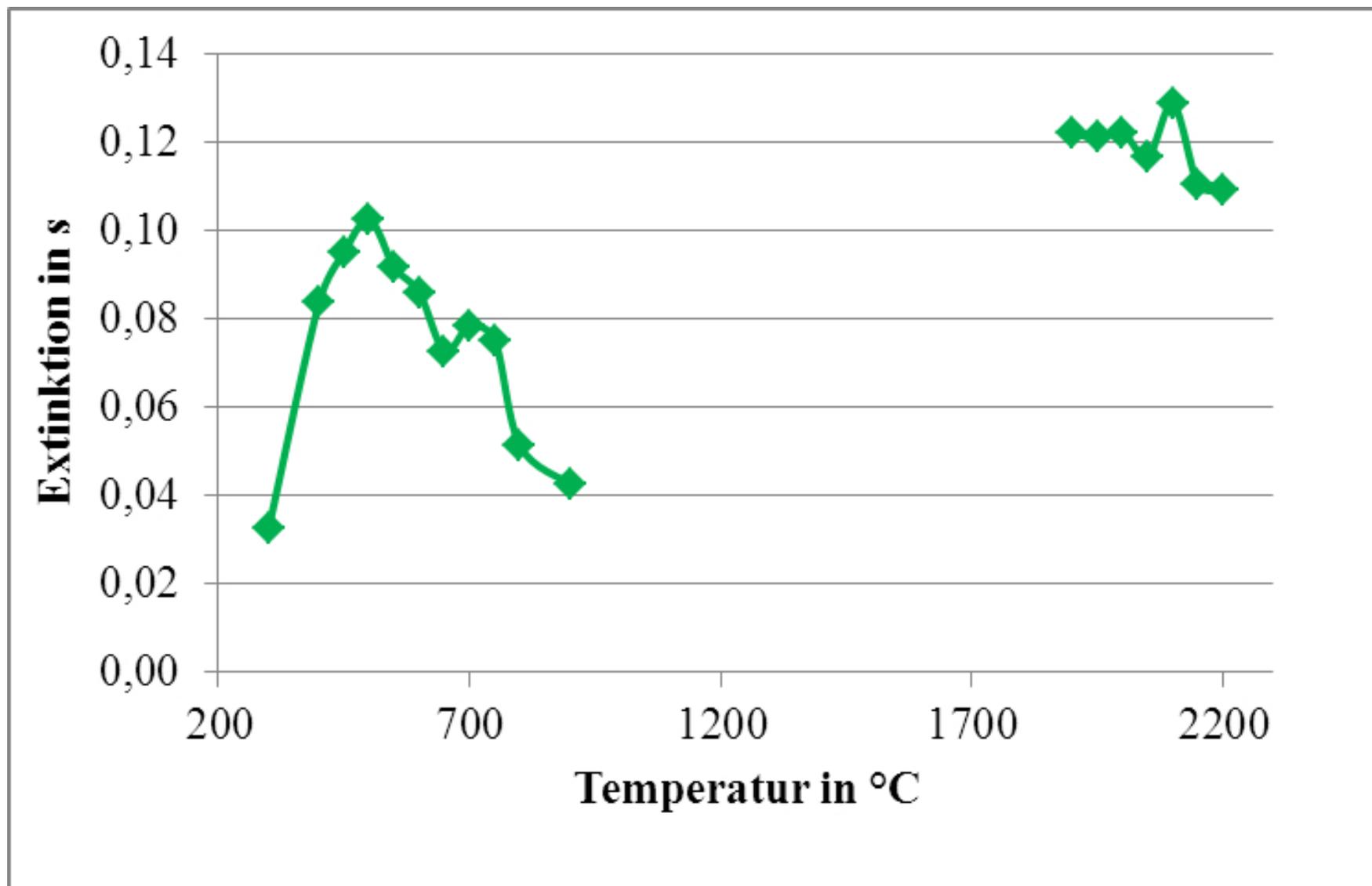


Abbildung A6: Optimierung der Pyrolyse- und Molekülbildungstemperatur für Cystein (Injektion: 1 mg S, 100 mg Sn und 100 mg Pd)

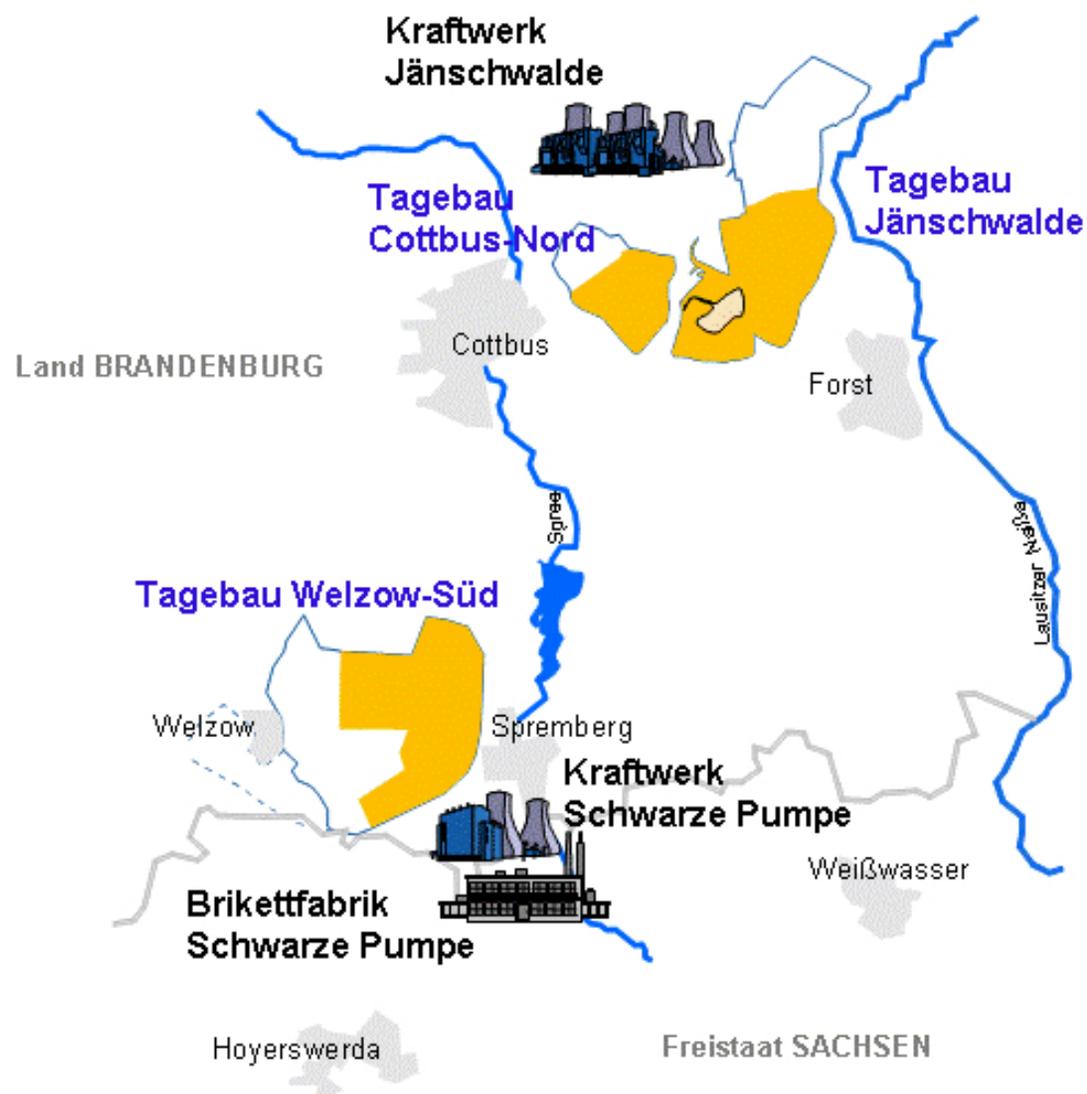


Abbildung A7: Lausitzer Braunkohlerevier (geändert nach [164])

**Tabelle A8: Mikrowellenprogramm für Kohleaufschluss nach DIN 15290**

Leistung in W	Temperatur in °C	Rampe in °C	Zeit in min
1200	25	12	15
1200	190	0	20
0	25	Abkühlen*	18
1200	25	150	1
1200	150	0	15
0	25	Abkühlen	18

\*Nach der Abkühlung: Zugabe des Neutralisierungsmittels Borsäure

**Tabelle A9: F-Test für die Standardabweichungen der Schwefelgehalte in Kohleproben (P = 95%)**

Probenname	Standardabweichung HR-CS-MAS Aufschluss	Standardabweichung Feststoff-HR-CS-MAS	Prüfwert	Tabellenwert	Beurteilung
Berge	0,0017	0,0011	2,53	4,28	zufälliger Unterschied
Ballastkohle	0,0010	0,0013	0,63	4,28	zufälliger Unterschied
Mittelgut	0,0002	0,0002	1,11	4,28	zufälliger Unterschied
Koks	0,0004	0,0008	3,98	4,28	zufälliger Unterschied
Einblaskohle	0,0011	0,0021	4,06	4,28	zufälliger Unterschied
Feinkohle	0,0001	0,0002	3,82	4,28	zufälliger Unterschied
Braunkohle	0,0012	0,0025	3,99	4,28	zufälliger Unterschied
BCR 331	0,0011	0,0006	4,00	4,28	zufälliger Unterschied
NCS FC 28004h	0,0004	0,0002	3,31	4,28	zufälliger Unterschied
NCS FC 28111	0,0032	0,0010	0,09	4,28	zufälliger Unterschied

**Tabelle A10: Vor Ort gemessene Parameter der Probe R1-R4 und R8-R10**

Probenname	Koordinaten der PNS	Temperatur in °C	Leitfähigkeit in mS/cm	pH-Wert
R1	51°47.985 N; 11°46.361 O	16,3	1,73	7,87
R2	50°55.203 N; 11°35.072 O	15,7	1,51	7,47
R3	50°52.020 N; 11°38.036 O	14,6	1,36	6,72
R4	52°18.137 N; 11°23.576 O	19,2	1,59	7,27
R8	50°54.444 N; 11°34.471 O	26,0	1,27	6,70
R9	50°53.324 N; 11°41.258 O	15,3	1,91	6,99
R10	50°52.225 N; 11°40.094 O	18,8	1,43	7,32

## Literaturverzeichnis

- [1] Hollemann, A.F., Wiberg, E., Wiberg, N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Auflage. Verlag de Gruyter. 2007
- [2] Harms, K.P. (Hrsg.): Das Buch vom Erdöl. 5. Auflage. Reuter und Klöckner Verlag. 1989
- [3] [http://www.duengerexperte.de/media/ae/Schwefel\\_Landesanstalt.pdf](http://www.duengerexperte.de/media/ae/Schwefel_Landesanstalt.pdf) [Dezember 2014]
- [4] Batholome, E., Biekert, E., Hellmann, H.: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie - Band 18. 4. Auflage. Wiley-VCH Verlag. 1984
- [5] Reichl, F.X. (Hrsg.): Taschenatlas der Toxikologie. 2. Auflage. Thieme Verlag. 2002
- [6] <http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3305.pdf> [Dezember 2014]
- [7] [http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/bilder/dateien/3\\_tab\\_emi-ausgew-luftschaadst\\_2013-09-30\\_neu.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/bilder/dateien/3_tab_emi-ausgew-luftschaadst_2013-09-30_neu.pdf) [Dezember 2014]
- [8] Parvinen, P., Lajunen, L.H.J.: Anal. Chim. Acta 295 (1994) 205
- [9] Cammann, K. (Hrsg.): Instrumentelle Analytische Chemie. Spektrum Akademische Verlag. 2001
- [10] Welz, B., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U.: High-Resolution Continuum Source AAS. Wiley-VCH Verlag. 2005
- [11] Resano, M., Rello, L., Flórez, M., Belarra, M.A.: Spectrochim. Acta B 66 (2011) 321
- [12] Bohrer, D., Heitmann, U., Huang, M.D., Becker-Ross, H., Florek, S., Welz, B., Bertagnolli, D.: Spectrochim. Acta B 62 (2007) 1012
- [13] Borges, D.L.G, da Silva, A.F., Curtius, A.J., Welz, B., Heitmann, U.: Microchim. Acta 154 (2006) 101
- [14] Gleiser, H.: GIT Labor-Fachzeitschrift (2009) 10, 652
- [15] Winkler, H.E., Syty, A.: Environmental Science & Technology 10 (1976) 913
- [16] Syty, A.: Anal. Chem. 45 (1973) 1744
- [17] Dittrich, K.: Anal. Chim. Acta 97 (1978) 69
- [18] Dittrich, K.: Anal. Chim. Acta 111 (1979) 123
- [19] Dittrich, K., Schneider, S.: Anal. Chim. Acta 115 (1980) 189

- 
- [20] Dittrich, K., Schneider, S.: *Anal. Chim. Acta* 115 (1980) 201
- [21] Dittrich, K., Meister, P.: *Anal. Chim. Acta* 121 (1980) 205
- [22] Dittrich, K., Vorberg, B.: *Anal. Chim. Acta* 140 (1982) 237
- [23] Dittrich, K., Vorberg, B.: *Anal. Chim. Acta* 152 (1983) 149
- [24] Huang, M.D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M.: *Spectrochim. Acta B* 61 (2006) 181
- [25] Huang, M.D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M.: *Spectrochim. Acta B* 61 (2006) 572
- [26] Huang, M.D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M.: *J. Anal. At. Spectrom.* 21 (2006) 338
- [27] Virgilio, A., Raposo, J.L., Cardoso, A.A., Nóbrega, J.A., Gomes Neto, J.A.: *J. Agric. Food Chem.* 59 (2011) 2197
- [28] Huang, M.D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M., Patz, C.: *Anal. Bioanal. Chem.* 390 (2008) 361
- [29] Huang, M.D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M.: *Spectrochim. Acta B* 63 (2008) 566
- [30] Huang, M.D., Becker-Ross, H., Florek, S., Okruss, M., Welz, B., Morés, S.: *Spectrochim. Acta B* 64 (2009) 697
- [31] Huang, M.D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M., Welz, B.: *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010) 163
- [32] Resano, M., Briceno, J., Belarra, M.A.: *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009) 1343
- [33] Ferreira, H.S., Lepri, F.G., Welz, B., Carasek, E., Huang, M.D.: *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010) 1039
- [34] Gleisner, H., Welz, B., Einax, J.W.: *Spectrochim. Acta B* 65 (2010) 864
- [35] Gleisner, H., Einax, J.W., Morés, S., Welz, B., Carasek, E.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* 54 (2011) 1040
- [36] Limburg, T., Einax, J.W.: *Microchem. J.* 107 (2013) 31
- [37] Klimont, S., Smith, S.J., Cofala, J.: *Environ. Res. Lett.* 8 (2013) 1
- [38] Schwedt, G.: *Taschenatlas der Umweltchemie*. Thieme Verlag. 1996
- [39] <http://www.spektrum.de/lexikon/biologie-kompakt/schwefelkreislauf/10538> [Juli 2015]
- [40] [http://www.bioinorganics.uni-konstanz.de/css/download/Schwefelkreislauf\\_Vorlesung\\_GF250105.pdf](http://www.bioinorganics.uni-konstanz.de/css/download/Schwefelkreislauf_Vorlesung_GF250105.pdf) [Juli 2015]

- [41] <https://de.wikipedia.org/wiki/Inkohlung> [Juli 2015]
- [42] [http://www.geo.tu-freiberg.de/oberseminar/os02\\_03/Steinkohle.pdf](http://www.geo.tu-freiberg.de/oberseminar/os02_03/Steinkohle.pdf) [Juli 2015]
- [43] [https://www.planet-schule.de/sf/multimedia-zeitreisen-detail.php?projekt=entstehung\\_von\\_erdoel](https://www.planet-schule.de/sf/multimedia-zeitreisen-detail.php?projekt=entstehung_von_erdoel) [Juli 2015]
- [44] [http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bimschv\\_10\\_2010/gesamt.pdf](http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bimschv_10_2010/gesamt.pdf)  
[Dezember 2014]
- [45] [http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bimschv\\_17\\_2013/gesamt.pdf](http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bimschv_17_2013/gesamt.pdf)  
[Dezember 2014]
- [46] Welz, B., Sperling, M.: Atomabsorptionsspektrometrie. 4. Auflage. Wiley-VCH Verlag. 1997
- [47] L'vov, B.V.: Pure Appl. Chem. 23 (1970) 11
- [48] Otto, M: Analytische Chemie. 4. Auflage. Wiley-VCH Verlag. 2011
- [49] Catalan, L.J.J., Liang, V., Jia, C.Q.: J. Chromatogr. A 1136 (2006) 89
- [50] Campillo, N., Penalver, R., López-García, I., Hernández-Córdoba, M.: J. Chromatogr. A 1216 (2009) 6735
- [51] <http://www.wissen.de/wortherkunft/gravimetrie> [Juni 2015]
- [52] Latscha, H.P., Klein, H.A.: Analytische Chemie. 3. Auflage. Springer Verlag. 1995
- [53] Fritz, J.S., Schenk, G.H.: Quantitative Analytische Chemie. Vieweg. 1989
- [54] <http://www.lickl.net/doku/gravimetrie.pdf> [Juni 2015]
- [55] [http://www.uni-ulm.de/fileadmin/website\\_uni\\_ulm/nawi.inst.030/IABC/Lehrveranstaltungen/LA\\_Chemie/VorschriftBlock1VBa.PDF](http://www.uni-ulm.de/fileadmin/website_uni_ulm/nawi.inst.030/IABC/Lehrveranstaltungen/LA_Chemie/VorschriftBlock1VBa.PDF) [Juni 2015]
- [56] Kunze, U.R., Schwedt, G.: Grundlagen der quantitativen Analyse. 6. Auflage. Wiley-VCH Verlag. 2009
- [57] Schwedt, G.: Analytische Chemie. 2. Auflage. Wiley-VCH Verlag. 2008
- [58] DIN 38405-5: Gravimetrische Bestimmung von Sulfat-Ionen. Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag. 1985
- [59] D'Ilio, S., Violante, N., di Gregorio, M., Petrucci, F.: Anal. Chim. Acta 579 (2006) 202
- [60] Analytik Jena AG: Grundlagen, Instrumentation und Techniken der Atomabsorptionsspektrometrie. 2012
- [61] AAS-Fundamentals, Analytik Jena AG
- [62] Gleisner, H.: Persönliche Mitteilung. 25.03.2014
- [63] Pick, D.: Diplomarbeit. Jena. 2008

- [64] Pick, D., Leiterer, M., Einax, J.W.: *Microchem. J.* 95 (2010) 315
- [65] Dudragne, L., Adam, Ph., Amouroux, J.: *Appl. Spectrosc.* 52 (1998) 1321
- [66] Uchihara, H., Ikeda, M., Nakahara, T.: *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 654
- [67] Gregoire, D.C., Naka, H.: *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 823
- [68] Borszeki, J., Knapp, G., Halmos, P., Bartha, L.: *Microchim. Acta* 108 (1992) 157
- [69] Mroczek, A., Werner, G., Wennrich, R., Schrön, W.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 361 (1998) 34
- [70] Amais, R.S., Amaral, C.D.B., Fialho, L.L., Schivo, D., Nóbrega, J.A.: *Anal. Methods* 6 (2014) 4516
- [71] [http://www.ak-hoffmann.chemie.uni-mainz.de/pdf/Lehre/Skript-Analytikpraktikum\\_WS06-07.pdf](http://www.ak-hoffmann.chemie.uni-mainz.de/pdf/Lehre/Skript-Analytikpraktikum_WS06-07.pdf) [Juni 2015]
- [72] DIN EN ISO 10304-1: Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie. Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag. 2009
- [73] DIN EN ISO 10304-3: Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie. Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag. 1997
- [74] Dash, K., Thangavel, S., Krishnamurthy, N.V., Rao, S.V., Karunasagara, D., Arunachalam, J.: *The Analyst* 130 (2005) 498
- [75] Casella, I.G., Marchese, R.: *Anal. Chim. Acta.* 311 (1995) 199
- [76] Miura, Y., Fukasawa, K., Koh, T.: *J. Chromatogr. A* 804 (1998) 143
- [77] [https://www.uni-marburg.de/fb15/ag-seubert/lehre/folien/Praktikum\\_der\\_Ionenchromatographie\\_12.pdf](https://www.uni-marburg.de/fb15/ag-seubert/lehre/folien/Praktikum_der_Ionenchromatographie_12.pdf) [Juni 2015]
- [78] Klie, J.H., Sharma, H.D.: *J. Radioanal. Chem.* 71 (1982) 299
- [79] Paul, R.L.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 276 (2008) 243
- [80] Schwedt, G.: *Taschenatlas der Analytik.* 3. Auflage. Wiley-VCH Verlag. 2007
- [81] Ehrenberger, F.: *Quantitative organische Elementaranalyse.* Wiley-VCH Verlag. 1991
- [82] Thürauf, W., Assenmacher, H.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 307 (1981) 265
- [83] Skoog, D.A., Leary, J.J.: *Instrumentelle Analytik.* Springer Verlag. 1996
- [84] Necemer, M., Kump, P., Rajcevic, M., Jacimovic, R., Budic, B., Ponikvar, M.: *Spectrochim. Acta B* 58 (2003) 1367
- [85] Wang, X., Li, G., Zhang, Q., Wang, Y.: *Geostand. and Geoanal. Res.* 28 (2004) 81
- [86] Andersson, M., Olin, A.: *Talanta* 37 (1990) 185

- [87] DIN 1349-1: Durchgang optischer Strahlung durch Medien. Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag. 1972
- [88] DIN 38405-26: Photometrische Bestimmung des gelösten Sulfids. Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag. 1989
- [89] DIN 38405-27: Bestimmung von leicht freisetzbarem Sulfid. Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag. 1992
- [90] Hassan, S.S.M., Hamza, M.S.A., Mohamed, A.H.K.: *Anal. Chim. Acta* 570 (2006) 232
- [91] Welz, B., Lepri, F.G., Araujo, R.G.O., Ferreira, S.L.C., Huang, M.D., Okrus, M., Becker-Ross, H.: *Anal. Chim. Acta* 647 (2009) 137
- [92] Atkins, P.W., de Paula, J.: *Physikalische Chemie*. 5. Auflage. Wiley-VCH Verlag. 2013
- [93] Gleisner, H.: Dissertation. Jena. 2011
- [94] <http://www.tad-gmbh.de/methoden.html> [Dezember 2014]
- [95] [http://www.physik.uni-regensburg.de/forschung/wegscheider/gebhardt\\_files/skripten/Molekuelabsorption.Heimbach.pdf](http://www.physik.uni-regensburg.de/forschung/wegscheider/gebhardt_files/skripten/Molekuelabsorption.Heimbach.pdf) [Dezember 2014]
- [96] [http://www.uni-ulm.de/mp-physik/Physik\\_NatWiss/PhysNat\\_II/Rot\\_vib/RotSchw-Spektren.htm](http://www.uni-ulm.de/mp-physik/Physik_NatWiss/PhysNat_II/Rot_vib/RotSchw-Spektren.htm) [Dezember 2014]
- [97] Schmidt, W.: *Optische Spektroskopie*. 2. Auflage. Wiley-VCH Verlag. 2000
- [98] Walsh, A.: *Spectrochim. Acta* 7 (1955) 108
- [99] de Galan, L., McGee, W.W., Winefordner, J.D.: *Anal. Chim. Acta* 37 (1967) 436
- [100] Frank, C.W., Schrenk, W.G., Meloan, C.E.: *Anal. Chem.* 39 (1967) 534
- [101] Keliher, P. N., Wohlers, C.C.: *Anal. Chem.* 46 (1974) 682
- [102] Schmidt, K.P., Becker-Ross, H., Florek, S.: *Spectrochim. Acta B* 45 (1990) 1203
- [103] Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Weisse, R.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 355 (1996) 300
- [104] Heitmann, U., Schütz, M., Becker-Ross, H., Florek, S.: *Spectrochim. Acta B* 51 (1996) 1095
- [105] Becker-Ross, H., Florek, S.: *Spectrochim. Acta B* 52 (1997) 1367
- [106] Hesse, S.: Diplomarbeit. Jena. 2011
- [107] Haase, G.: Diplomarbeit. Jena. 2010
- [108] Technisches Datenblatt *contraAA® 700*. Analytik Jena AG. 2007
- [109] Harnly, J.M., Fields, R..E.: *Appl. Spectrosc.* 51 (1997) 334A

- 
- [110] Harnly, J.M., Smith, C.M.M., Wichems, D.M., Ivaldi, J.C., Lundberg, P.L., Radziuk, B.: J. Anal. At. Spectrom. 12 (1997) 617
- [111] Heitmann, U., Welz, B., Borges, D.L.G., Lepri, F.G.: Spectrochim. Acta B 62 (2007) 1222
- [112] Heitmann, U., Becker-Ross, H.: GIT Labor-Fachzeitschrift (2001) 7, 728
- [113] Limburg, T.: Diplomarbeit. Jena. 2008
- [114] Carnrick, G.R., Barnett, W.B., Slavin, W.: Spectrochim. Acta B 41 (1986) 991
- [115] Frigge, C., Jackwerth, E.: Spectrochim. Acta B 47 (1992) 787
- [116] Limburg, T.: Dissertation. Jena. 2013
- [117] [http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=EP&NR=2068134A2&KC=A2&FT=D&ND=3&date=20090610&DB=EPODOC&locale=de\\_EP](http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=EP&NR=2068134A2&KC=A2&FT=D&ND=3&date=20090610&DB=EPODOC&locale=de_EP)  
[Dezember 2014]
- [118] Einax, J.W., Zwanziger, H.W., Geiß, S.: Chemometrics in environmental analysis. Wiley-VCH Verlag. 1997
- [119] Florek, S., Okruss, M., Becker-Ross, H.: Verfahren zur Auswertung von Echelle-Spektren, Nr. DE10055905 B4. 2000
- [120] Georgi, B.: Diplomarbeit. Jena. 2013
- [121] Huang, M.D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M.: Anal. Bioanal. Chem. 382 (2005) 1877
- [122] Huang, M.D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M.: Spectrochim. Acta B 61 (2006) 959
- [123] Heitmann, U., Becker-Ross, H., Florek, S., Huang, M.D., Okruss, M.: J. Anal. At. Spectrom. 21 (2006) 1314
- [124] Lepri, F.G., Dessuy, M.B., Vale, M.G.R., Borges, D.L.G., Welz, B., Heitmann, U.: Spectrochim. Acta B 61 (2006) 934
- [125] DIN EN ISO 9000: Qualitätsmanagementsysteme - Grundlagen und Begriffe. Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag. 2005
- [126] Funk, W., Dammann, V., Donnevert, G.: Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie. 2. Auflage. Wiley-VCH Verlag. 2005
- [127] Günzler, H. (Hrsg.): Akkreditierung und Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie. Springer Verlag. 1994

- [128] DIN 55350-13: Begriffe zur Genauigkeit von Ermittlungsverfahren und Ermittlungsergebnissen. Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag. 1987
- [129] DIN ISO 5725-1: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen - Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe. Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag. 1997
- [130] DIN ISO 5725-2: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens. Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag. 2002
- [131] Neitzel, V., Middeke, K.: Praktische Qualitätssicherung in der Analytik. VCH Verlag. 1994
- [132] Kromidas, S.: Validierung in der Analytik. 2. Auflage Wiley-VCH Verlag. 2011
- [133] Kromidas, S.: Handbuch Validierung in der Analytik. 2. Auflage Wiley-VCH Verlag. 2011
- [134] Kromidas, S.: Qualität im analytischen Labor. Wiley-VCH Verlag. 1995
- [135] Reichenbacher, M., Einax, J.W.: Challenges in analytical quality assurance. Springer Verlag. 2011
- [136] Gottwald, W.: Statistik für Anwender. Wiley-VCH Verlag. 1999
- [137] [https://www.provadis-novia.de/fileadmin/provadis/files/Provadis\\_NOVIA/Fachartikel/Methodenvalidierung\\_in\\_der\\_Analytik.pdf](https://www.provadis-novia.de/fileadmin/provadis/files/Provadis_NOVIA/Fachartikel/Methodenvalidierung_in_der_Analytik.pdf) [Juli 2015]
- [138] DIN 38402-51: Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen. Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag. 1986
- [139] DIN 32645: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag. 2008
- [140] Sachs, L.: Angewandte Statistik. 11. Auflage. Springer-Verlag. 2003
- [141] Doerffel, K.: Statistik in der analytischen Chemie. 5. Auflage. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH. 1990
- [142] Dittrich, K., Hanisch, B., Stärk, H.J.: Fresenius Z. Anal. Chem. 324 (1986) 497
- [143] Huber, K.P., Herzberg, G.: Constants of diatomic molecules. van Nostrand Reinhold Company. 1979
- [144] F & E-Bereich der Analytik Jena® AG

- [145] Gilmutdinov, A.Kh., Zakharov, Yu.A., Ivanov, V.P., Voloshin, A.V., Dittrich, K.: J. Anal. At. Spectrom. 7 (1992) 675
- [146] Ortner, H.M., Bulska, E., Rohr, U., Schlemmer, G., Weinbruch, S., Welz, B.: Spectrochim. Acta B 57 (2002) 1835
- [147] Schlemmer, G., Welz, B.: Spectrochim. Acta B 41 (1986) 1157
- [148] Riedel, E., Janiak, Ch.: Anorganische Chemie. 8. Auflage. Verlag de Gruyter. 2011
- [149] <http://www.lgcstandards.com/WebRoot/Store/Shops/LGC/FilePathPartDocuments/ST-WB-CERT-1519915-1-1-1.PDF> [Dezember 2014]
- [150] DIN EN 13346: Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor - Extraktionsverfahren mit Königswasser. Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag. 2001
- [151] Frech, W., Arshadi, M., Baxter, D.C., Hütsch, B.: J. Anal. At. Spectrom. 4 (1989) 625
- [152] Baumbach, G., Limburg, T., Einax, J.W.: Microchem. J. 106 (2013) 295
- [153] [http://www.analytik-jena.de/fileadmin/content/pdf\\_analytical\\_instrumentation/Atomabsorptionsspektrometer/solidAA/br\\_solidAA\\_de.pdf](http://www.analytik-jena.de/fileadmin/content/pdf_analytical_instrumentation/Atomabsorptionsspektrometer/solidAA/br_solidAA_de.pdf) [Dezember 2014]
- [154] Mior, R., Mores, S., Welz, B., Carasek, E., de Andrade, J.B.: Talanta 106 (2013) 368
- [155] Baumbach, G., Einax, J.W.: Microchem. J. 117 (2014) 89
- [156] <http://de.wikipedia.org/wiki/Kohle> [Dezember 2014]
- [157] <http://www.lok-waggonbau.de/files/steinkohle.jpg> [Dezember 2014]
- [158] [http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Energie/Downloads/Energierohstoffe\\_2009\\_gesamt.pdf;jsessionid=08C3A60C36479B93E24474AE71CE43A0.1\\_cid324?\\_\\_blob=publicationFile&v=2](http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Energie/Downloads/Energierohstoffe_2009_gesamt.pdf;jsessionid=08C3A60C36479B93E24474AE71CE43A0.1_cid324?__blob=publicationFile&v=2) [Dezember 2014]
- [159] [http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Energie/Downloads/Energiestudie\\_2013.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=5](http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Energie/Downloads/Energiestudie_2013.pdf?__blob=publicationFile&v=5) [Dezember 2014]
- [160] [http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bimschv\\_1\\_2010/gesamt.pdf](http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bimschv_1_2010/gesamt.pdf) [Dezember 2014]
- [161] <http://www.rag-deutsche-steinkohle.de/rag-deutsche-steinkohle/betriebe/> [Dezember 2014]
- [162] <http://www.kohlenstatistik.de/files/bk-uebersicht.pdf> [Dezember 2014]
- [163] <http://www.rwe.com/web/cms/de/657834/rwe/karriere/einsatzbereiche/rohstoffe/bergbau-bei-rwe-power/rheinisches-braunkohlenrevier/> [Dezember 2014]

- [164] [http://www.lbgr.brandenburg.de/sixcms/detail.php?template=bbo\\_image\\_zoom&gsid=lbm1.c.360917.de](http://www.lbgr.brandenburg.de/sixcms/detail.php?template=bbo_image_zoom&gsid=lbm1.c.360917.de) [Dezember 2014]
- [165] DIN 15290: Feste Biobrennstoffe - Bestimmung von Hauptelementen - Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na und Ti. Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag. 2011
- [166] Kürfürst, U. (Hrsg.): Solid sample analysis: direct and slurry sampling using GF-AAS and ETV-ICP. Springer Verlag. 1998
- [167] Welz, B., Vale, M.G.R., Borges, D.L.G., Heitmann, U.: Anal. Bioanal. Chem. 389 (2007) 2085
- [168] Möller, U.J., Nassar, J.: Schmierstoffe im Betrieb. 2. Auflage. Springer Verlag. 2002
- [169] [http://www.karoas.com/fileadmin/images/header/header\\_250\\_2.JPG](http://www.karoas.com/fileadmin/images/header/header_250_2.JPG) [Dezember 2014]
- [170] Bartz, W.J.: Hochleistungsschmierstoffe und ihre Additive; Teil 3: Grundlagen der Additive. VSS lubes Ausbildungskurs. 2004
- [171] Bartz, W.J.: Schmierstoffe und ihre Wirkung auf Gesundheit, Umwelt und Wirtschaftlichkeit. Expert Verlag. 1988
- [172] <http://www.dvgw.de/wasser/recht-trinkwasserverordnung/trinkwasserverordnung/> [Dezember 2014]

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jürgen W. Einax für die Möglichkeit, eine Arbeit zu einem so interessanten Thema anzufertigen, sowie seine hervorragende wissenschaftliche Betreuung und Diskussionsbereitschaft.

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

Vielen Dank an alle ehemaligen und derzeitigen Mitarbeiter des Lehrbereiches Umweltanalytik für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung im Verlauf meiner gesamten Promotionszeit. Besonders danke ich Tobias Limburg, der immer ein offenes Ohr für meine Fragen hatte.

Ganz herzlich möchte ich mich bei der Analytik Jena AG für die Bereitstellung des contrAA® 700 bedanken. Vor allem möchte ich mich bei Herrn Dr. Alf Liebmann für die Realisierung der Kooperation bedanken. Zusätzlich möchte ich Frau Dr. Heike Gleisner einen besonderen Dank aussprechen, die mir bei Fragen zur Bedienung vom contrAA® und zur Software stets mit Rat und Tat zur Seite stand.

Zudem möchte ich mich bei Dr. Klemens Erpenstein von der RAG Deutsche Steinkohle AG für die Bereitstellung einiger Kohleproben, sowie bei Georg Oest Mineralölwerk GmbH & Co. KG, E.ON Kraftwerke GmbH, Méguin GmbH & Co. KG, Esso Deutschland GmbH, Eni Schmiertechnik GmbH und Castrol für die zur Verfügung gestellten Mineralölproben bedanken.

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

## **Selbstständigkeitserklärung**

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

Jena, den 18.09.2015

Gisa Baumbach