

## Bestimmung von Elementgehalten mit massenspektrometrischer Isotopenverdünnungsanalyse (IDMS)

### Schlagwörter

IDMS, Massenspektrometrie, Elementspurengehalte, Primäre Methode

### Prüfgrößen und -objekte

Bestimmung von Elementgehalten und Stoffmengen in festen und flüssigen Proben.

**Elemente:** B, Mg, S, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg, Tl und Pb

**Matrices:** Metalle, Metalllegierungen, Nahrungsmittel, Sedimente, Serum, Polyethylen, Umweltproben und wässrige Proben

- a) Element- bzw. Elementspurengehalt (g/kg bzw. mol/kg)
- b) absolute Stoffmenge (g bzw. mol)

### Prüfbereich

### Ergebnisunsicherheit

a) $10^1$ bis $10^{-3}$ g/kg bzw. $10^{-1}$ bis $10^{-5}$ mol/kg	von 0,1 %	bis 2 %
$10^{-3}$ bis $10^{-6}$ g/kg bzw. $10^{-5}$ bis $10^{-9}$ mol/kg	von 0,5 %	bis 5 %
b) $10^{-3}$ bis $10^{-5}$ g bzw. $10^{-4}$ bis $10^{-7}$ mol	von 0,1 %	bis 2 %
$10^{-5}$ bis $10^{-7}$ g bzw. $10^{-7}$ bis $10^{-9}$ mol	von 0,5 %	bis 5 %

### Einsatzgebiete

Referenzverfahren zur Stoffmengenbestimmung von Elementen und Elementspuren.

Zertifizierung von Referenzmaterialien, wie z. B. Elementspuren in Matrix, Monoelementlösungen, angereicherte Isotope, dünne Schichten in Festkörpern.

Validierung aller Messverfahren zur Stoffmengen- bzw. Elementgehaltsbestimmung, die nicht als absolute bzw. primäre Methode angewendet werden.

### Prüfmethodik und Gerätetechnik

Einwaage von Probe und verwendeter Spikelösung mit kalibrierten hochpräzisen Mikro- und Halbmikrowaagen. Probenaufarbeitung und Analytseparation mit hochentwickelten Trennverfahren (z. B. Ionenaustauschchromatographie). Massenspektrometrische Messungen mit einem Thermionen-Massenspektrometer und einem induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometer, die beide zur hochpräzisen Bestimmung von Isotopenverhältnissen mit Multi-Kollektor-Anordnungen ausgestattet sind.

### Qualifikation und Qualitätssicherung

Umfassende Kenntnisse und Erfahrungen aus mehr als 15-jähriger Teilnahme an Zertifizierungen von Referenzmaterialien und an internationalen Ringversuchen (mehr Informationen siehe Ergänzende Angaben). Dadurch umfangreiche Kenntnisse bei der Berechnung von Messunsicherheiten.

Qualitätssicherung durch regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen.

### Ansprechpartner:

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Dr. Jochen Vogl, Telefon +49 30 8104 1144, Fax +49 30 8104 71144, [jochen.vogl@bam.de](mailto:jochen.vogl@bam.de)

[Fachbereich 1.1: Anorganische Spurenanalytik](#)

[Referenzverfahren auf www.rrr.bam.de](http://www.rrr.bam.de)

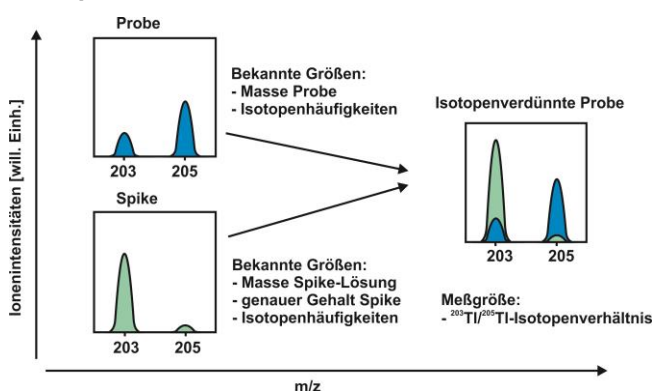
## Ergänzende Angaben

### Allgemein

Die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse wird heutzutage als eine der leistungsstärksten, genauesten und präzisesten Methoden der quantitativen chemischen Analytik betrachtet. So bezeichnet auch das "Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM)", die weltgrößte Institution für Metrologie in der Chemie, die IDMS als bedeutendste primäre Messmethode zur Stoffmengenbestimmung. Dies wird durch die entsprechende Gleichung (Gleichung 2) verdeutlicht. Basierend auf dieser Gleichung kann leicht die Messunsicherheit gemäß ISO- und EURACHEM-Richtlinien berechnet werden.

Bei richtiger Anwendung stellt die IDMS eine primäre Messmethode dar, welche Ergebnisse erzielt, die zum einen auf direktest möglichem Weg rückführbar auf SI sind und zum anderen signifikant kleinere Messunsicherheiten im Vergleich zu anderen Methoden aufweisen.

### Prinzip



Mit der IDMS können prinzipiell alle Elemente des Periodensystems bestimmt werden, die mindestens zwei natürliche Isotope besitzen und deren Isotopenverhältnisse an einem Massenspektrometer bestimmt werden können. Darüber hinaus können auch monoisotopische Elemente bestimmt werden, die ein genügend langlebiges Radionuklid aufweisen, wie z. B. Iod. Das Prinzip der IDMS ist in nebenstehender Abbildung schematisch am Beispiel von Tl dargestellt. Zu einer Probe mit bekannter natürlicher Isotopenzusammensetzung, aber unbekanntem Elementgehalt, gibt man eine genau bekannte Menge des sogenannten Spike. Dieser enthält das Element in einer nicht natürlichen Isotopen-

zusammensetzung, ideal ist die Anreicherung auf dem seltensten natürlichen Isotop. Nach vollständiger Vermischung von Probe und Spike, wird das neue Isotopenverhältnis am Massenspektrometer bestimmt. Dieses Isotopenverhältnis  $R_M$  setzt sich wie folgt zusammen (Gleichung 1):

$$R_M = \frac{N_{Pr} \cdot a_{Pr,a} + N_{Sp} \cdot a_{Sp,a}}{N_{Pr} \cdot a_{Pr,b} + N_{Sp} \cdot a_{Sp,b}} \quad \text{durch Umformen ergibt sich Gleichung 2:} \quad w_{Pr} = \frac{M_{Pr} \cdot m_{Sp}}{a_{Pr,b} \cdot M_b \cdot m_{Pr}} \cdot w_{Sp,b} \cdot \left( \frac{R_{Sp} - R_M}{R_M - R_{Pr}} \right)$$

Hierbei sind  $a_{Pr}$  und  $a_{Sp}$  die bekannten Häufigkeiten der Isotope a und b in Probe bzw. Spike und  $N_{Sp}$  die bekannte Menge an Spikeatomen, während  $N_{Pr}$  die unbekannte Menge an Analytatomen in der Probe ist.  $w_{Sp,b}$  und  $w_{Pr}$  sind die entsprechenden Massenanteile des Spikeisotopes im Spike und des Elementes in der Probe,  $R_{Sp}$  und  $R_{Pr}$  die Isotopenverhältnisse der Isotope a und b in Spike und Probe und  $m_{Sp}$  und  $m_{Pr}$  die entsprechenden Einwaagen.  $M_{Pr}$  ist die molare Masse des Analytelements in der Probe und  $M_b$  die molare Masse von Isotop b. Die Messgröße ist somit  $R_M$ , das Isotopenverhältnis in der Mischung.  $w_{Pr}$ , die gesuchte Größe kann nun leicht berechnet werden.

Die IDMS erfordert somit nur die Bestimmung von Isotopenverhältnissen. Bei Gewährleistung der vollständigen Isotopenvermischung und Vermeidung bzw. Korrektur von massenspektrometrischen Interferenzen liegen die Vorteile gegenüber anderen analytischen Verfahren auf der Hand:

- Substanzverluste nach erfolgter Isotopenvermischung verfälschen das analytische Ergebnis nicht;
- Nahezu kein Einfluss von Matrixeffekten, da nur Isotopenverhältnisse bestimmt werden, und beide Isotope gleichermaßen durch die Matrix beeinflusst werden;
- Primäre Methode, d. h. hohe Richtigkeit bei kleiner Messunsicherheit.

### Qualifikation

Regelmäßige und sehr erfolgreiche Teilnahme für die Bundesrepublik Deutschland an den auf höchstem metrologischem Niveau vom "Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM)" unter den Nationalen Metrologischen Instituten (NMI) veranstalteten Vergleichsstudien. Darüber hinaus Teilnahme an verschiedenen Zertifizierungen von Referenzmaterialien der BAM, des „Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)", des „Bureau Communautaire de Référence (BCR)" und anderer Institutionen.