

Reagenzfreisetzung durch Kernspurfilter – Transportmechanismen und Anwendungsmöglichkeiten

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
dem Fachbereich Chemie der Philipps–Universität Marburg

vorgelegt
von

Sabine Rzepka
aus Rheydt

Marburg/Lahn 1999

Vom Fachbereich Chemie der Philipps–Universität Marburg als Dissertation angenommen am 06.12.99
angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr.–Ing. B. Neidhart
Zweitgutachterin: Priv. Doz. Dr. U. Pyell

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.1999

Danksagung

Herrn Prof. B. Neidhart danke ich für die Vergabe des Themas, die gute Betreuung und die stets vorhandene Diskussionsbereitschaft.

Für ihre Mühe bei der Erstellung des Zweitgutachtens möchte ich mich herzlich bei Frau Priv. Doz. Dr. U. Pyell bedanken.

Heiner Albus danke ich für die Starthilfe zu Beginn der Arbeit.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppen "Methodische Entwicklungen" und "Organische Spurenanalytik", besonders Armando Caba und Monika Zoll, danke ich für das nette Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit.

Bei meinen Freunden und Kollegen Kathrin Spiegel, Runar Eberhardt, Michael Taraschewski, Sybille Steubing, Inga Heisterkamp, Birgit Schmidt, Anja Schaub, Joachim Kurz, Marcus Krapp, Enno Bahlmann, Stefan Schmolke, Edith Gebhart, Christina Roos, Stefan Dierks und Reinhard Menzel möchte ich mich für fachliche und andere Diskussionen und die nette Zeit bedanken.

Für ihre Mitarbeit im Rahmen ihrer Ausbildung möchte ich mich bei Sandra Mescher und bei meinem Praktikanten Oliver Wurl für seine engagierte und erfolgreiche Arbeit bedanken.

Karin Wirth danke ich für die Einweihung in die Launen des Computers zur Steuerung der ionenchromatographischen Messungen.

Volker Thele und Gerd Blöcker danke ich für die schnelle, unkomplizierte Hilfe bei technischen Improvisationen.

Den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt des GKSS Forschungszentrums danke ich für den Bau der Reagenzfreisetzungszelle.

Ein besonderer Dank gilt außerdem meinen Eltern, meiner Schwester Regine und meinem Freund Hartwig Preckel, die alle auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

2 Problemstellung

3 Grundlagen

3.1 Beschreibung des Reagenzfreisetzungssystems

3.1.1 Aufbau und Prinzip der Reagenzfreisetzungszelle

3.1.2 Kernspurfilter und Mikrokanäle: Herstellung und Nutzung

3.1.3 Anwendungsgebiete des Reagenzfreisetzungssystems

3.1.4 Beschreibung des Meßsystems

3.1.4.1 Versuchsaufbau

3.1.4.2 Versuchsaufbau zur Messung der Druckabhängigkeit

3.1.4.3 Versuchsaufbau zur Messung der Temperaturabhängigkeit

3.1.4.4 Vermeidung von Luftblasen im Meßsystem

3.2 Stofftransport durch Kernspurfilter und Mikrokanäle

3.2.1 Darstellung der Transportmechanismen

3.2.1.1 Strömung durch die Poren eines Kernspurfilters

3.2.1.2 Diffusion durch die Poren eines Kernspurfilters

3.2.1.3 Strömung im rechteckigen Kanal

3.2.1.4 Berechnung des Verdünnungsfaktors

3.2.2 Einfluß verschiedener Systemparameter auf den konvektiven und den diffusiven Stoffmengenfluß

3.2.2.1 Einfluß des Porenradius auf den Stoffmengenfluß

3.2.2.2 Einfluß der am Flußrestriktor anliegenden Druckdifferenz auf den Stoffmengenfluß

3.2.2.3 Einfluß der Viskosität auf den Stoffmengenfluß

3.2.2.4 Einfluß des Diffusionskoeffizienten auf den Stoffmengenfluß

4 Untersuchungen zum Stofftransport durch Kernspurfilter und Mikrokanäle

4.1 Meßwerterfassung

4.2 Präzision des Stoffmengenflusses durch Kernspurfilter und Mikrokanäle

4.3 Schwankungen in der Kernspurfilterqualität

4.4 Untersuchungen des Einflusses unterschiedlicher Systemparameter

4.4.1 Untersuchung der Druckabhängigkeit

4.4.1.1 Stabilisierung des Kernspurfilters gegen Druckeinflüsse

4.4.1.2 Einfluß der Druckdifferenz auf den Stoffmengenfluß

4.4.2 Flußrate des Akzeptorstroms: Einstellung der Konzentration und Einfluß auf den Stoffmengenfluß

4.4.3 Einfluß der Substanz in der Vorratslösung auf den Stoffmengenfluß

4.4.4 Einfluß der Konzentration der Vorratslösung auf den Stoffmengenfluß

4.4.5 Einfluß der Zusammensetzung der Vorratslösung auf den Stoffmengenfluß

4.4.6 Einfluß der Temperatur der Vorratslösung auf den Stoffmengenfluß

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Präzision der automatischen Verdünnung mit dem Reagenzfreisetzungssystem

5.1.1 Vergleich der Präzision einer automatischen Verdünnung (Reagenzfreisetzungssystem) mit einer manuellen Verdünnung (Meßkolben und Pipette)

5.1.1.1 Bestimmung der Präzision bei der Herstellung der Vorratslösung

5.1.1.2 Bestimmung der Präzision der Detektion

5.1.2 Vergleich der Präzision des Reagenzfreisetzungssystems mit anderen Verdünnungssystemen

5.1.2.1 Autoprep 50 (Perkin Elmer) / SIPS (Varian)

5.1.2.2 Gilson Dilutor M402

5.1.2.3 Reagenzfreisetzungssystem im Vergleich

5.2 Stoffmengenfluß durch den Silizium-Mikrokanal

5.2.1 Allgemeines zur Verwendung von Mikrokanälen als Flußrestriktoren in der Reagenzfreisetzungszelle

5.2.2 Einfluß der Druckabhängigkeit auf den Stoffmengenfluß durch den Mikrokanal

5.2.3 Einfluß der Temperatur der Vorratslösung auf den Stoffmengenfluß durch den Mikrokanal

5.3 Stoffmengenfluß durch den Kernspurfilter KSF (0,05)

5.4 Stoffmengenfluß durch den Kernspurfilter KSF (0,01)

5.4.1 Einfluß der Druckdifferenz auf den Stoffmengenfluß durch den Kernspurfilter KSF (0,01)

5.4.2 Einfluß der Konzentration der Vorratslösung auf den Stoffmengenfluß durch den Kernspurfilter KSF (0,01)

5.4.3 Einfluß der Substanz in der Vorratslösung auf den Stoffmengenfluß durch den Kernspurfilter KSF (0,01)

5.4.4 Einfluß der Temperatur der Vorratslösung auf den Stoffmengenfluß durch den Kernspurfilter (0,01)

5.4.5 Einfluß der Zusammensetzung der Vorratslösung auf den Stoffmengenfluß durch den Kernspurfilter KSF (0,01)

6 Anwendungen des Reagenzfreisetzungssystems

6.1 Einstellung der Systemparameter

6.2 Nutzung der Reagenzfreisetzungszelle zur on-line Kalibrierung eines Flammen-Atomabsorptions-Spektrometers

6.2.1 Vorversuche

6.2.2 On-line Kalibrierung

6.2.2.1 Überprüfung der Präzision

6.2.2.2 Überprüfung der Langzeitstabilität

6.2.3 Qualitätssicherungs-Arbeitsanweisung

6.3 Ermittlung des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Reagenzfreisetzungszelle

6.4 On-line Eluenten-Herstellung für die Ionenchromatographie

7 Zusammenfassung und Ausblick

8 Literaturverzeichnis

9 Anhang

9.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

9.2 Verwendete Geräte und Geräteparameter

9.3 Qualitätssicherungs-Arbeitsanweisung: On-line Kalibrierung eines Flammen-Atomabsorptions-Spektrometers gekoppelt mit FIAS und Reagenzfreisetzungszelle

9.4 Viskositäten der verwendeten Lösungen

1 Einleitung

Die Forderung nach einer leistungsfähigen Analytik im Hinblick auf Wirtschaftlichkeit, geringe Umweltbelastung, Qualität und Qualitätssicherung der Analysenverfahren hat in den letzten Jahren einen immer höheren Stellenwert bekommen. Forderungen nach höherer Präzision der Analysenergebnisse führten zu ansteigenden Probenzahlen, was eine Beschleunigung der Entwicklung von automatisierten Verfahren mit sich brachte. Verschiedene Charakteristika eines analytischen Verfahrens, wie z.B. die *Präzision*, die *Analysenzeit* und die *Reproduzierbarkeit* der Ergebnisse über einen langen Zeitraum, können durch eine Automatisierung optimiert werden.

Die Automatisierung analytischer Verfahren erfolgte zunächst in klinischen Labors, da dort der Gehalt einer Vielzahl von Substanzen routinemäßig für diagnostische Zwecke und zum Screening überprüft wird. Inzwischen werden darüber hinaus automatisierte Verfahren in der Routineanalytik eines breiten Spektrums an Substanzen in Wasser, Boden, Luft, in Bereichen der Technik, des Umweltschutzes, der Pharmazie und der Landwirtschaft eingesetzt.

Automatisierte Analysensysteme werden in diskontinuierliche (diskrete) und kontinuierliche Systeme unterteilt. In diskontinuierlichen Systemen werden die jeweiligen Proben während der einzelnen Analysenschritte in gesonderten Gefäßen getrennt voneinander temperiert, verdünnt und mit Reagenzien versetzt. Vorteile ergeben sich aus der Möglichkeit einer fast ungeänderten Übernahme manueller Vorschriften. Nachteilige Auswirkungen sind ein großer Platzbedarf und eine hohe Störanfälligkeit durch eine Reihe beweglicher Teile wie Spritzen, Ventile und mechanischer Bauteile, die zum Transport von Proben von einem Teil des Systems zum anderen benötigt werden.

In kontinuierlichen Systemen wird die Probe in ein stetig fließendes Solvens eingebracht und die verschiedenen Analysenschritte werden im System mit kontinuierlichem Fluß durchgeführt. Automatisierte kontinuierliche Systeme arbeiten preisgünstiger und störunanfälliger als diskontinuierliche, da ihnen ein einfacher Versuchsaufbau mit Pumpen und Schaltventilen als bewegliche Hauptkomponenten zugrunde liegt.

Ein Beispiel für kontinuierliche Systeme sind Fließ-Injektionssysteme, die für on-line Verfahren hervorragend geeignet sind (Ruzicka und Hansen, 1974). Die Fließ-Injektions-Analyse (FIA) beruht auf der Injektion einer flüssigen Probe in eine geeignete, kontinuierlich strömende Flüssigkeit. Die injizierte Probe bildet dabei eine Zone, die zu einem Detektor transportiert wird. Alle bekannten Detektionsarten sind möglich, wodurch der Einsatzbereich der FIA sehr weit ausgedehnt ist. Am meisten Verwendung finden photometrische und elektrochemische Detektoren mit Durchflußzellen und die Atomabsorptions- und Emissions-Spektrometrie.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Reagenzfreisetzungszelle (RFZ) [1,2] stellt in einem FIA-System ein Spezialmodul zur kontinuierlichen Verdünnung und Dosierung von flüssigen Proben und konzentrierten Lösungen dar. Die Funktionsweise basiert auf dem Prinzip der Dialyse: Ein kontinuierlicher Fluß einer Akzeptorlösung wird an einer Membran vorbeigeleitet, durch die Ionen und kleine Moleküle aus der Vorrats- bzw. Probenlösung, die an der anderen Seite der Membran vorbeifließt, hindurchdiffundieren. Der Unterschied der RFZ zur Dialysezelle besteht darin, daß die Vorrats- bzw. Probenlösung auf der einen Seite der Membran nicht permanent erneuert wird, sondern einmalig in einen Reservoirkegel gefüllt wird, aus dem sie in die Akzeptorlösung gelangt.

FI-Techniken werden häufig zum automatischen Verdünnen von Lösungen und Proben [3] und besonders in der Atomabsorptions-Spektrometrie, die einen begrenzten linearen Meßbereich aufweist, zur Erweiterung des Meßbereichs eingesetzt [4,5]. Tyson [6] hat in einem Übersichtsartikel verschiedene Verfahren zur Verdünnung von Lösungen (S. 191 ff) und zur Herstellung von Kalibrierlösungen (S. 222 ff) unter Nutzung von FI-Techniken zusammengestellt. Bisher kommerziell erhältliche Verdünnungssysteme erreichen einen Verdünnungsfaktor von 1:200 bis 1:500. (Eine Besprechung dieser Systeme findet in einem späteren Teil der vorliegenden Arbeit statt (Abschnitt 5.1.2).)

Für die automatische Herstellung von Lösungen mit niedrigen Analytgehalten in der Spuren- und Ultraspurenanalytik ist ein Verdünnungssystem, das einen höheren Verdünnungsfaktor erzielen kann, wünschenswert. Besonders Lösungen mit niedrigen Konzentrationen altern durch Licht-, Temperatur- oder Sauerstoffeinwirkungen stark, und Verluste durch Wandabsorptionen an den Gefäßwänden der Probengefäße führen dazu, daß diese Lösungen nur eine geringe Haltbarkeit haben und häufig vor Gebrauch frisch hergestellt werden müssen [7]. Die übliche manuelle Herstellung hochverdünnter Lösungen mit Meßkolben und Pipette erfolgt durch mehrere aufeinanderfolgende Verdünnungsschritte. Diese notwendigen Zwischenverdünnungsschritte führen neben der hohen *Kontaminationsgefahr* zu einem hohen *Chemikalienbedarf*, großen *Lösungsmittelabfall* und einer *Aufsummierung von Verdünnungsfehlern*.

Die Herstellung von Lösungen in Konzentrationen des (Ultra-) Spurenbereichs oder von luft- oder lichtinstabilen Substanzen in einem einzigen Verdünnungsschritt kann ohne diese Nachteile z.B. diskontinuierlich mit Hilfe feststoffverdünnter Standards [8,9] oder kontinuierlich durch die Verwendung eines Reagenzfreisetzungssystems (RFS) erfolgen.

Das Konzept der feststoffverdünnten Standards basiert darauf, daß der zu verdünnende Analyt homogen in geringen Mengen mit einer inerten oder löslichen Matrix vermischt wird. Dabei kann als inerte Matrix Kieselgel und als lösliche Matrix eine Salzmischung verwendet werden. Die Herstellung der Standardlösung erfolgt durch Auflösung der Matrix-Analyt-Mischung oder ein Ablösen des Analyten von der Trägersubstanz. Die Konzentration der Standardlösung kann durch das Verhältnis zwischen Analyt und Matrix, die Einwaage der dotierten Matrix und/oder das Volumen des Lösungsmittels gewählt werden.

Mit einem Reagenzfreisetzungssystem können durch Verdünnen und Dosieren von Lösungen automatisch Kalibrier- und Reagenzlösungen zum Zeitpunkt des Bedarfs und in den benötigten

Volumina hergestellt werden. Der Verdünnungsfaktor ist durch die Flußrate der Akzeptorlösung, die verwendete Membran, die effektive Membranfläche und die Konzentration der Vorrats- bzw. Probenlösung variabel einstellbar. Das RFS kann daher zur Automatisierung wichtiger Schritte eines Analysenverfahrens beitragen.

Aufbauend auf Untersuchungen des Einflusses verschiedener Systemparameter auf den Stoffmengenfluß durch eine Celluloseacetat-Membran sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit weitere Untersuchungen an diesem System [2] unter Berücksichtigung folgender Anforderungskriterien erfolgen:

Die Einstellung der gewünschten Konzentration der verdünnten Lösung sollte schnell, präzise und reproduzierbar sein. Dabei sind die Anforderungen an die Präzision von der Anwendung abhängig: Im Gegensatz zu geringen Anforderungen an die Präzision bei der Herstellung von Reaktions- und Eluentenlösungen (ca. 10 %), sollte die Präzision bei der Herstellung von Kalibrierlösungen groß und mit der bei manueller Herstellung von Kalibrierlösungen (ca. 1 %) vergleichbar sein.

Für eine vielseitige Verwendbarkeit sollte das Reagenzfreisetzungssystem innerhalb eines großen Konzentrationsbereichs und für möglichst viele Analytsubstanzen einsetzbar sein. Weiter sollte die Flußrate des Akzeptorstroms zwischen 0,5 und 10 mL/min variierbar sein, da zum einen genügend große Lösungsmengen in einem vertretbaren Zeitraum hergestellt und zum anderen überschüssige Lösungen vermieden werden sollten. Zusätzliche wichtige Kriterien sind die Langzeitkonstanz der Analytkonzentration der verdünnten Lösung und ein großer Verdünnungsfaktor, der neben einer Vermeidung aufeinanderfolgender Verdünnungsschritte zur Folge hat, daß hochkonzentrierte Vorratslösungen, die sich mit großer Genauigkeit herstellen lassen, verwendet werden können.

2 Problemstellung

Mit Hilfe einer Reagenzfreisetzungszelle (RFZ) sind im Vergleich zur manuellen Herstellung stark verdünnter Lösungen Zwischenverdünnungsschritte vermeidbar. Dadurch können die Anschaffungs- und Entsorgungskosten von Chemikalien und die Kontaminationsgefahr reduziert, die Alterung von verdünnten Lösungen und die Aufsummierung von Verdünnungsfehlern vermieden werden. Eine Automatisierung der Herstellung von Reagenz- und Kalibrierlösungen mit der RFZ verbessert zusätzlich die Qualität der Analyseergebnisse und wirkt sich vorteilhaft durch geringere Laborkosten und eine verringerte Analysenzeit des Verfahrens aus.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte ein Reagenzfreisetzungssystem für seinen Einsatz in der Routineanalytik zu einem leistungsfähigen, zuverlässigen und langzeitstabilen automatischen Dosier- und Verdünnungssystem weiterentwickelt werden.

Mit dem von Albus [2]entwickelten System ist es möglich, Lösungen in einem einzigen Verdünnungsschritt über eine Celluloseacetat-Membran reproduzierbar zu verdünnen. Die Verwendung dieser Membran in praxi ist mit dem Nachteil verbunden, daß eine theoretische Abschätzung des Verdünnungsfaktors wegen ungenauer Membrankenndaten nicht möglich ist. Außerdem ergibt sich aus der Empfindlichkeit der Membran gegen Trockenfallen (Rissbildung) eine schlechte Handhabbarkeit.

Diese Probleme sollten in der vorliegenden Arbeit durch die Verwendung von Kernspurfiltern, die eine hervorragende chemische und mechanische Beständigkeit und exakte Kenndaten aufweisen, beseitigt werden. Die Abhängigkeit des Stoffmengenflusses durch die Poren von Kernspurfiltern von verschiedenen Systemparametern, wie z.B. Druck, Temperatur, Konzentration und Substanz sollte untersucht und so die Voraussetzung für eine Abschätzung des Stoffmengenflusses geschaffen werden.

Neben Untersuchungen der Eignung von Kernspurfiltern mit verschiedenen Porengrößen für die Reagenzfreisetzung, sollte auch überprüft werden, ob in Silizium geätzte Mikrokanäle eine Alternative zu den Kernspurfiltern darstellen.

Die Leistungsfähigkeit, Zuverlässigkeit, Präzision und Vielseitigkeit des Reagenzfreisetzungssystems sollte getestet und Einsatzmöglichkeiten in der Routineanalytik anhand von Anwendungsbeispielen veranschaulicht werden.

[Weiter zur Beschreibung des
Reagenzfreisetzungssystems](#)

[Zurück zum Inhaltsverzeichnis](#)

3 Grundlagen

3.1 Beschreibung des Reagenzfreisetzungssystems

Das Reagenzfreisetzungssystem (RFS) stellt ein Zusatzmodul für ein bestehendes Meßsystem dar, mit dem es möglich ist, die Verdünnung von Lösungen und somit die Herstellung von Reagenz- und Kalibrierlösungen oder von Eluenten zu automatisieren [1, 2]. In Abschnitt 3.1.1 wird der Aufbau und die Funktionsweise der Reagenzfreisetzungszelle erläutert. Die verschiedenen Kernspurfiler und der Mikrokanal werden zusammen mit den Vorzügen ihres Einsatzes in der Reagenzfreisetzungszelle in Abschnitt 3.1.2 beschrieben. Im dritten Abschnitt 3.1.3 werden Anwendungsmöglichkeiten des Reagenzfreisetzungssystems und in Abschnitt 3.1.4 die Versuchsaufbauten zu den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit dargestellt.

3.1.1 Aufbau und Prinzip der Reagenzfreisetzungszelle

Die in [2] entwickelte Reagenzfreisetzungszelle ist in Abb. 3.1–1 (Fotografie) dargestellt. Eine technische Zeichnung zeigt die Weiterentwicklung der Reagenzfreisetzungszelle in Abb. 3.1–2.

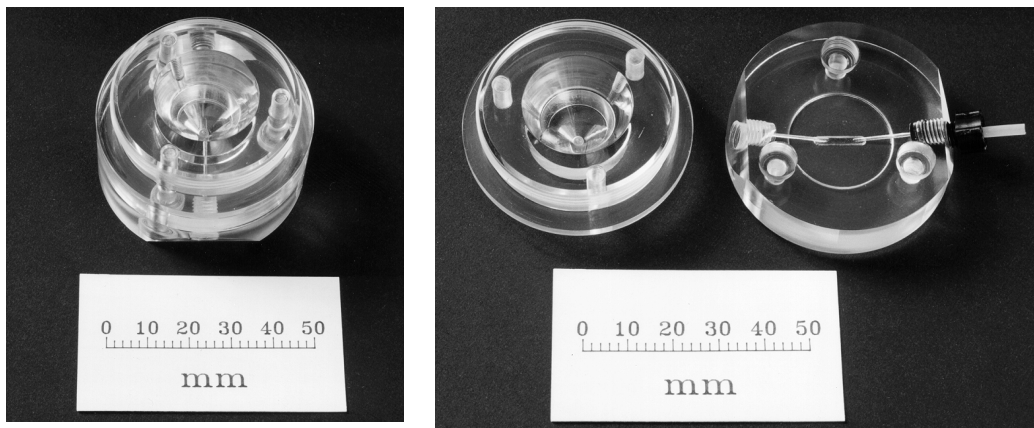


Abb. 3.1–1: Fotografie der Reagenzfreisetzungszelle a) zusammengesetzt; b) Ober- (links) und Unterteil (rechts) getrennt (Unterteil um 180° gekippt)

Die RFZ besteht aus zwei Plexiglasblöcken, die von einem Zentrierring geführt mittels einer durchgehenden Verschraubung fest miteinander verbunden werden. In den oberen Plexiglasblock ist eine kegelförmige Vertiefung eingearbeitet, die als Reservoirgefäß für die zu verdünnende Vorratslösung dient. Der Reservoirkegel kann mit Hilfe eines Schraubverschlusses abgedeckt und so ein Verdunsten und die Kontamination der Vorratslösung verhindern werden. Eine kleine Öffnung in diesem Verschluss ermöglicht einen Druckausgleich. Im Gegensatz zum Vorgängermodell (Foto) ist es in der neuen RFZ (technische Zeichnung) möglich, die untere Kegelöffnung mittels eines Teflonstempels bei Bedarf von unten zu verschließen, wodurch ein Austreten der Vorratslösung verhindert wird. Im unteren Plexiglasblock befindet sich ein Kanal, dessen Breite mit dem Durchmesser der unteren Kegelöffnung übereinstimmt. Über einen Zu- und einen Ablauf des Kanals läßt sich die RFZ mit dem übrigen Meßsystem über Schlauchverschraubungen wie sie in FI-Systemen verwendet werden verbinden. Durch den Kanal fließt ein Lösungsmittel, das im folgenden als Akzeptorlösung und dessen Fluß als Akzeptorstrom bezeichnet wird.

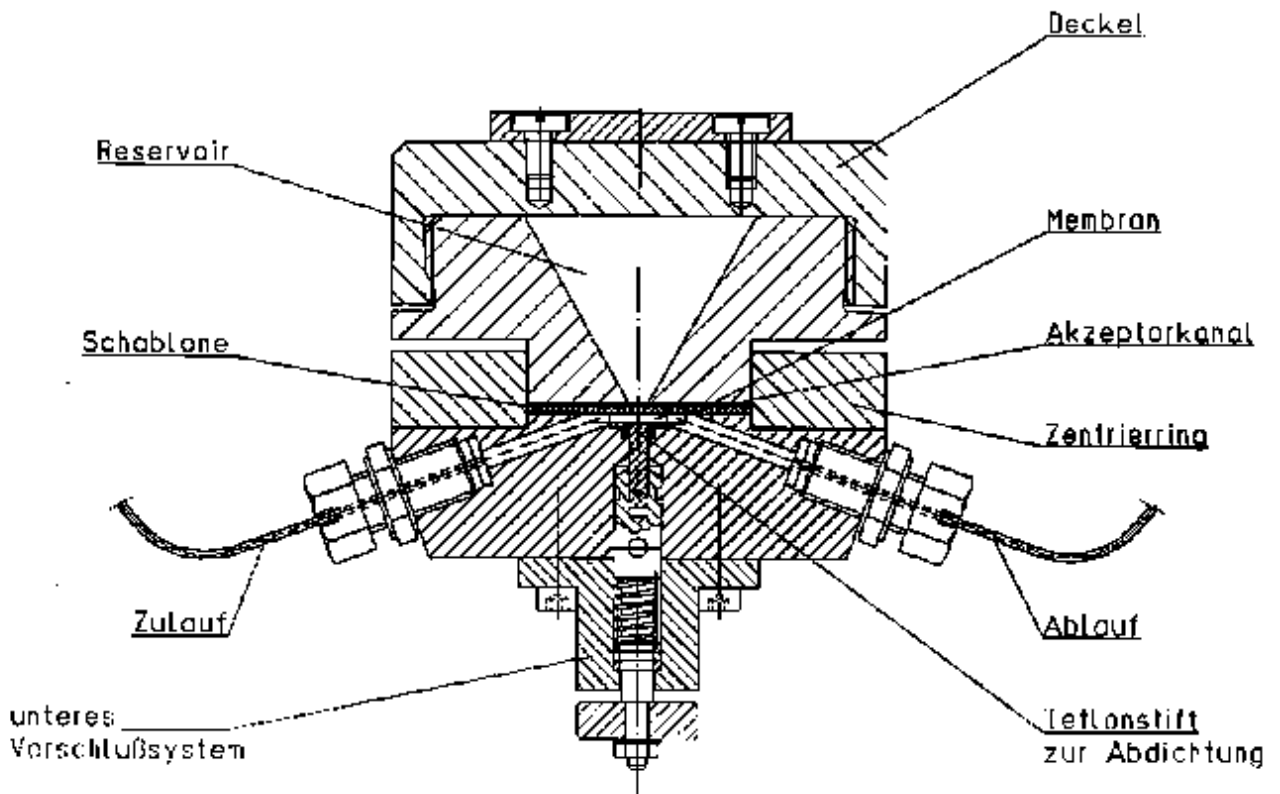


Abb. 3.1–2: Technische Zeichnung einer Reagenzfreisetzungszelle inklusive Kernspurfilter/ Membran

Ober- und Unterteil der RFZ werden je nach Anwendung entweder durch eine Membran oder einen Kernspurfilter, deren Flächen mit Hilfe einer Lochschablone festgelegt werden, oder durch einen Mikrokanal getrennt. Membranen, Kernspurfilter und Mikrokanäle stellen eine Barriere dar, durch welche die Vorratslösung vom Reservoirkegel in den fließenden Akzeptorstrom hineinpermeiert. Sie werden aufgrund dieser Barrierenfunktion im folgenden auch als Flußrestriktoren bezeichnet.

Um den Kernspurfilter dicht in die Reagenzfreisetzungszelle einzubauen genügt es, Ober- und Unterteil mit Hilfe dreier Schrauben fest zusammenzupressen. Der Silizium-Mikrokanal wird mit Hilfe einer Halterung zwischen Ober- und Unterteil der RFZ eingeklebt. Der Mikrokanal ist in einem Stäbchen aus Silizium mit den Abmessungen 2·1·8 mm (Höhe·Breite·Länge) eingeztzt. Eine Halterung aus Plexiglas macht den Einbau in die Reagenzfreisetzungszelle möglich und schützt das Siliziumstäbchen mechanisch. Die Aussparung am oberen Ende des Siliziumstäbchens wird mit Zweikomponentenkleber ausgefüllt und sorgt dafür, daß dieses dicht eingepaßt ist. In Abb. 3.1–3 ist eine Seitenansicht der Reagenzfreisetzungszelle inklusive Silizium-Mikrokanal dargestellt.

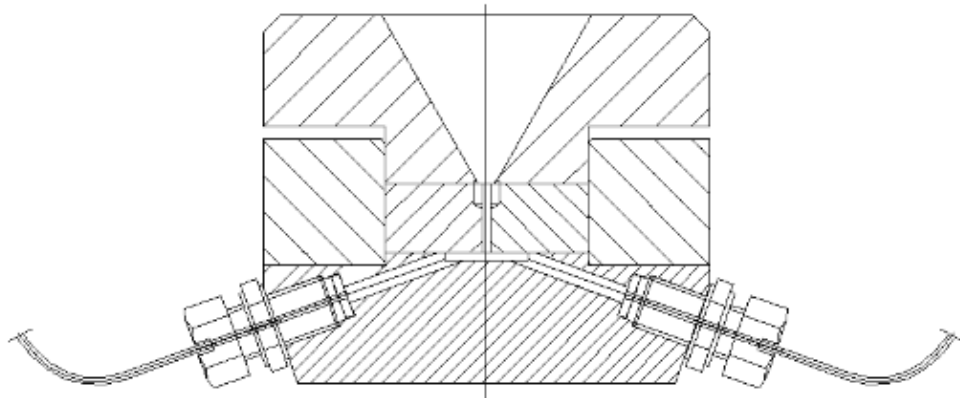


Abb. 3.1 –3: Technische Zeichnung zum Aufbau der RFZ inklusive Silizium-Mikrokanal

In Tab. 3.1–1 sind die genauen Maße der Bauteile der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Reagenzfreisetzungszelle zusammengefaßt.

Tab. 3.1–1: Maße der Bauteile der verwendeten Reagenzfreisetzungszelle

Maße (Durchmesser; Höhe) / mm	50; 40
Kegelvolumen / mL	2,5
Durchmesser der unteren Kegelöffnung / mm	2
Durchmesser der oberen Kegelöffnung / mm	22
Kanalmaße (Höhe·Breite·Länge) / mm	1·2·18
Kanalvolumen / mL	0,036
Dicke der Lochschablone / mm	1,2
Lochdurchmesser / mm	1,2 bzw. 0,8
Kernspurfilterfläche / mm ²	1,13 bzw. 0,50
Volumen der Bohrung (Lochschablone) / mL	0,0014 bzw. 0,0006

3.1.2 Kernspurfilter und Mikrokanäle: Herstellung und Nutzung

Die Herstellung von Kernspurfiltern erfolgt in einem aus zwei Schritten bestehenden sogenannten Kernspur-Verfahren. Im ersten Schritt werden Polycarbonat- oder Polyesterfolien mit einer Dicke von 5 – 10 µm einer intensiven, gerichteten Bestrahlung von beschleunigten Ar⁶⁺-Ionen oder Spaltprodukten von ²³⁵U ausgesetzt. Diese Teilchen beschädigen beim Passieren die Folie und verursachen Brüche in den Bindungen der Polymerketten (Kernspuren). Im zweiten Schritt werden die Folien mit warmer Natronlauge geätzt, wobei gleichmäßig runde, zylindrische Poren mit einheitlichen Durchmessern entstehen. Die Porendichte hängt von der Bestrahlungsdauer und der

Intensität der Strahlungsquelle ab. Da eine hohe Porosität die Wahrscheinlichkeit einer hohen Anzahl von sich überschneidenden Poren mit sich bringt, weisen die meisten erhältlichen Kernspurfilter eine Oberflächenporosität von maximal ca. 10 % mit $1 \cdot 10^5$ bis $6 \cdot 10^8$ Poren/cm² auf. Die Porendurchmesser werden durch die Ätzbedingungen wie Temperatur, Konzentration der Natronlauge und Verweilzeit im Ätzbad eingestellt. Die Porendurchmesser sind variierbar von 0,01 – 12 µm. Das Kernspur-Verfahren bewirkt im Gegensatz zur Herstellung von typischen Polymermembranen aus Schmelzen eine enge Porengrößenverteilung und gleichmäßig runde, zylindrische Poren mit einheitlichen Durchmessern. In Abb. 3.1–4 ist die Porenstruktur eines Kernspurfilters und einer Celluloseacetat-Membran im Vergleich dargestellt.

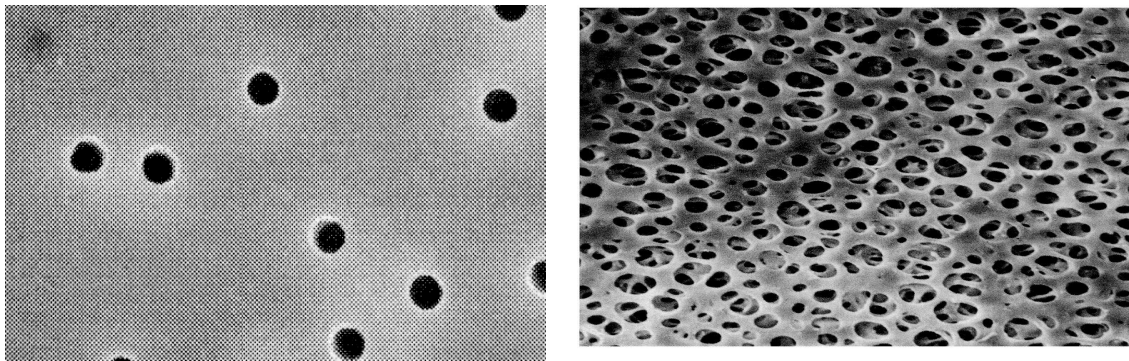


Abb. 3.1–4: Struktur eines Kernspurfilters und einer Celluloseacetat-Membran im Vergleich (REM-Aufnahmen)

Kernspurfilter werden besonders im Bereich der Mikrobiologie und der Partikelanalyse flüssiger oder gasförmiger Proben eingesetzt, da wegen der geringen Porengröße die Partikel zu einem großen Teil auf der planen, inerten Oberfläche gesammelt werden. Außerdem sind sie ideal für Spurenelementanalysen und AOX-Bestimmungen, weil sie frei von extrahierbaren Anteilen sind und geringe Absorptions- und Adsorptionsverluste (3 – 6 %) aufweisen. Zusätzlich werden Kernspurfilter in Bereichen genutzt, in denen unter sterilen Bedingungen gearbeitet werden muß (Nahrungsmittel, Getränke- und Pharmazeutische Industrie) oder partikelfreie Lösungen benötigt werden (Elektronikindustrie). Für die Anwendung zur Flußrestriktion in der Reagenzfreisetzungszelle haben sie hervorragende Eigenschaften wie eine sehr gute chemische Beständigkeit, thermische Stabilität und einen kleinen Diffusionswiderstand aufgrund ihrer geringen Dicke. Die zur Berechnung des Stofftransports durch die Poren des Kernspurfilters notwendigen Parameter Porosität, Porenradius und Porenlänge (Kernspurfilterdicke) sind vom Hersteller angegeben und weisen geringe Toleranzen auf.

Charakteristische Daten der Kernspurfiltermaterialien Polycarbonat, Polyester und Celluloseacetat, das als Membran in [2] als Flußrestriktor verwendet worden ist, sind in Tab. 3.1–2 aufgelistet (Daten aus [10]).

Tab. 3.1–2: Charakteristische Daten von Membran- und Kernspurfiltermaterialien im Vergleich

	Polycarbonat	Polyester	Cellulose-2,5-acetat
Dicke / µm	6 – 10 (je nach Porendurchmesser)	6 – 10 (je nach Porendurchmesser)	12 – 350
Dauerwärmebeständigkeit	–100 – 130 °C	–50 – 80 °C	–40 – 70 °C
Wasserabsorption nach 24 h	< 0,01 %	0,01 %	6 %
	Chemische Beständigkeit (+ beständig ; – unbeständig)		

Wäßrige Lösungen	+	-	+
Verdünnte Säuren	+	+	-
Konzentrierte Säuren	+	-	-
Verdünnte Laugen	-	+	-
Konzentrierte Laugen	-	-	-
Alkohole	+ (außer Methanol)	-	-
Aceton	-	k.A.	+
Öle	+	+	+
Aliphatische Kohlenwasserstoffe	+	+	+
Aromatische Kohlenwasserstoffe	-	-	+

Mikrokanäle aus Silizium werden durch ein Trockenätz-Verfahren (Plasmaätzen) hergestellt, das bislang hauptsächlich in der Elektro- und der Computertechnik für die Strukturübertragung auf Oberflächen von Halbleiterbauelementen eingesetzt wird. Mit diesem Verfahren ist es möglich, die Abmessungen des benötigten Kanals hochreproduzierbar und mit großer Genauigkeit zu realisieren. Im Vergleich der unterschiedlichen Toleranzen der Radien bzw. Kantenlängen (Δr) von konventionellen Glaskapillaren ($\Delta r = 10\%$), von Kernspurfiltern ($\Delta r = 5\%$) und im Plasmaätzverfahren geätzten Kanälen ($\Delta r = 1\%$) wird dies deutlich. Geringe Schwankungen der Kantenlängen bzw. der Radien sind besonders wichtig, da diese Parameter in die Berechnung des Stoffmengenflusses für laminare Strömungen in der 4. Potenz eingehen (siehe Gl. 1). Aufgrund der reproduzierbaren Herstellung bietet sich der Einsatz des Mikrokanals und auch der Kernspurfilter in dem Reagenzfreisetzungssystem zur Mikrodosierung an. In Tab. 3.1–3 werden die Kenndaten der verwendeten Flußrestriktoren und die im weiteren verwendeten Abkürzungen zusammengefaßt.

Tab. 3.1–3: Kenndaten der verwendeten Flußrestriktoren

Flußrestriktor	Material	Porendurchmesser / μm	Porendichte /(Poren/cm^2)	Dicke/ μm	Abk.
Kernspurfilter	Polycarbonat	0,01	$6 \cdot 10^8$	6	KSF
Kernspurfilter	Polycarbonat	0,05	$6 \cdot 10^9$	6	KSF
		Kanalquerschnitt / μm^2		Länge / μm	
Mikrokanal	Silizium	18·20		8000	

3.1.3 Anwendungsgebiete des Reagenzfreisetzungssystems

Das Reagenzfreisetzungssystem (RFS) kann überall dort eingesetzt werden, wo automatisierte oder automatisierbare Verfahren angewendet werden.

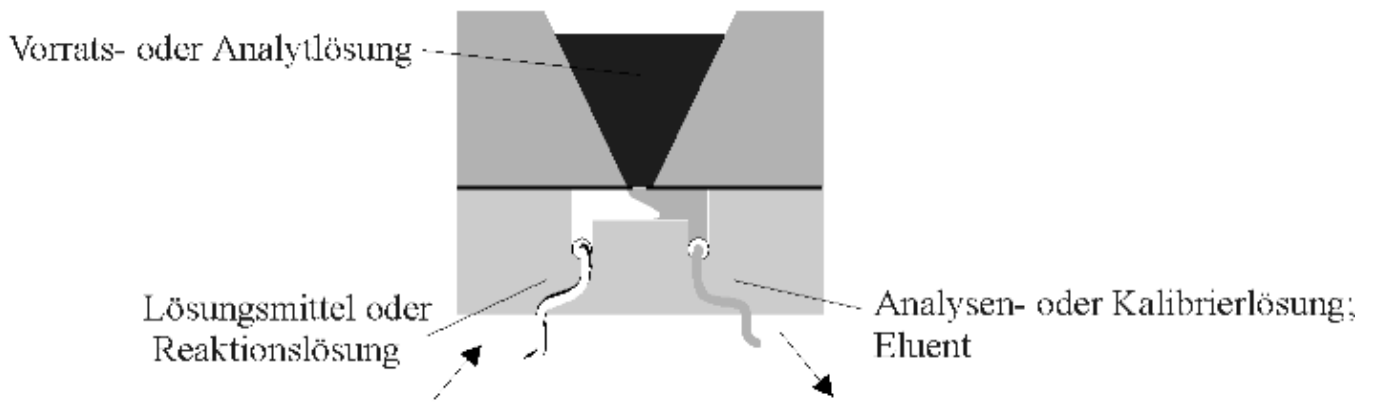


Abb. 3.1–5: Das Reagenzfreisetzungssystem in unterschiedlichen Anwendungsmöglichkeiten

Das automatische Verdünnen von Lösungen, speziell die automatische Herstellung von Kalibrierlösungen und Eluenten, ist ein Anwendungsgebiet des RFS (siehe Kapitel 6). Um mit dem Reagenzfreisetzungssystem Lösungen mit definierten Konzentrationen herzustellen, ist eine Regulierung der gewünschten Konzentration der verdünnten Lösung in zwei Schritten erforderlich: Im ersten Schritt wird eine Grobeinstellung des Konzentrationsbereichs vorgenommen. Dies erfolgt anhand der Festlegung der Konzentration der Vorratslösung und der effektiven Kernspurfilterfläche, die durch die Porengröße, die Porosität des Kernspurfilters und die Größe der Lochschablonenöffnung bestimmt ist. Der zweite Schritt besteht aus einer Feineinstellung der gewünschten Konzentration der verdünnten Lösung durch die Anpassung der Flußrate des Akzeptorstroms.

Das Prinzip der Reagenzfreisetzungszelle kann außerdem mit einer integrierten Detektionseinheit als mobiles Sensormodul, z.B. für Schwermetalle oder OH–Radikale in Gewässern [11, 12], verwendet werden. Dabei wird die gesamte Zelle in die den Analyten enthaltende Lösung eingetaucht. Der zu detektierende Analyt gelangt durch den Flußrestriktor in den Akzeptorkanal, der die spezielle Reaktionslösung (z.B. Liganden zur Komplexbildung) enthält.

Die Materialien der Reagenzfreisetzungszelle legen deren Einsatzmöglichkeiten fest. Neben Plexiglas, aus dem die verwendete Reagenzfreisetzungszelle besteht, ist Polyetheretherketon (PEEK) als Baustoff geeignet. Plexiglas und PEEK haben den Vorteil, daß sie leicht zu bearbeiten und gegen eine Vielzahl von Chemikalien beständig sind (Tab. 3.1–4). Im Gegensatz zu PEEK ist Plexiglas durchsichtig, wodurch Luftblasen in der Reagenzfreisetzungszelle leicht entdeckt und dann entfernt werden können (siehe Abschnitt 3.1.4.4), was eine Fehlersuche erleichtert.

Tab. 3.1–4: Chemische Beständigkeit der Materialien der Reagenzfreisetzungszelle [10]

Material	beständig	unbeständig
Plexiglas (Polymethylmethacrylat)	verd. Säuren, verd. Laugen, Salzlösungen, aliphatische Kohlenwasserstoffe, unpolare Lösungsmittel, Fette, Wasser, Detergenzien	konz. Säuren, konz. Laugen, Lösungsmittel, Ketone, Ester, aromatische und chlorierte Kohlenwasserstoffe
PEEK (Polyetheretherketon)	gegen die meisten Chemikalien beständig	konz. Schwefelsäure, konz. Salpetersäure, halogenierte Kohlenwasserstoffe

3.1.4 Beschreibung des Meßsystems

3.1.4.1 Versuchsaufbau

Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Versuchsaufbau besteht aus vier Modulen (Abb. 3.1–6): Eine Reagenzfreisetzungszelle (1), mit der die entsprechende Vorratslösung verdünnt wird, eine Pumpe (2), die den Akzeptorstrom fördert und die verdünnte Lösung zum Detektor transportiert, ein Detektor (3), durch den ein Meßsignal erzeugt wird, welches mit einem Computer (4) registriert und ausgewertet werden kann. RFZ, Pumpe und Detektor sind mit Teflon- oder Tygon- (Ethylen-Vinylacetat-) Schläuchen verbunden.

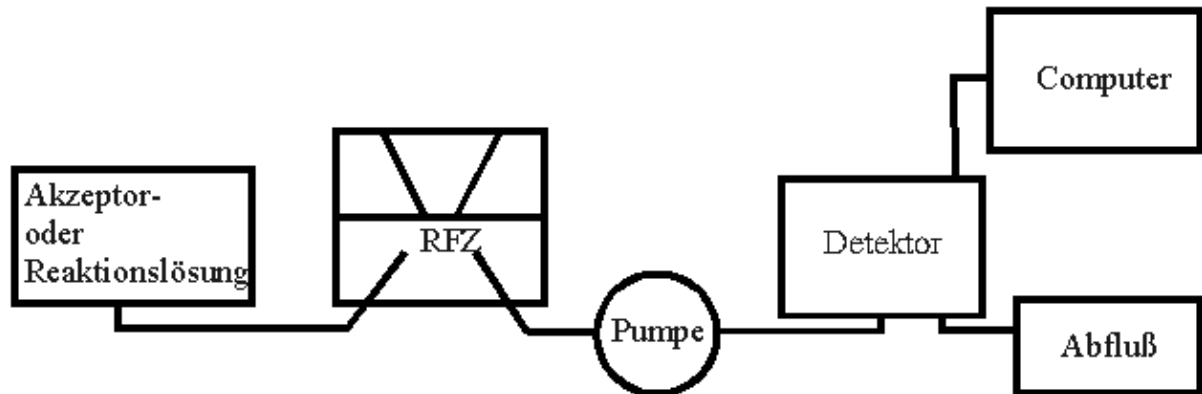


Abb. 3.1.–6: Aufbau eines Meßplatzes

Die Reagenzfreisetzungszelle:

Der Aufbau und die Funktionsweise der Reagenzfreisetzungszelle ist bereits eingehend unter Abschnitt 3.1.1 beschrieben. Die Kernspurfilter wurden nach mindestens zehntägiger Wässerung in die Reagenzfreisetzungszelle eingebaut.

Die Pumpe:

Die verwendeten Pumpen sollten einigen Anforderungen gerecht werden. Die wichtigste Anforderung ist eine Förderpräzision von 2 % und besser, um eine gute Wiederholpräzision des Verdünnungsfaktors zu erreichen. Von Vorteil ist weiterhin ein großer Fördermengenbereich, die Förderung von kleinen Flußraten (<1 mL/min) und eine stufenlose Regelung des Fördermengenbereichs auch während des Betriebs. Damit ein möglichst großes Anwendungsgebiet abgedeckt werden kann, sind Lösungsmittel- und Korrosionsbeständigkeit wichtig. Zusätzlich spielen handliche Abmessungen und niedrige Anschaffungs- und Wartungskosten eine Rolle bei der Auswahl der verwendbaren Pumpen.

Von den vier üblichen Pumpentypen (Kolben-, Schlauch-, Zahnrad- und Membranpumpe) sind Kolben- und Schlauchpumpen für die Nutzung zur Förderung des Akzeptorstroms geeignet.

HPLC-Pumpen (Kolbenpumpen) weisen meist einen stufenlos verstellbaren Fördermengenbereich von 1 μ L/min bis 10 mL/min auf. Das Prinzip der Doppelkolbenpumpe gewährleistet eine sehr hohe Flußkonstanz und Pulsationsarmut. Die Pumpenköpfe sind beständig gegen alle organischen Lösungsmittel und eine Kolbenhinterspülung (Wasser/Isopropanol 50/50) ermöglicht das problemfreie Arbeiten mit wäßrigen Salzlösungen und verdünnten Säuren. Durch eine integrierte Programmierungsmöglichkeit kann die Flußrate zeitabhängig gesteuert werden und auf diese Weise eine automatische Kalibrierung ohne zusätzliche externe Hilfsmittel erfolgen. Gängige HPLC-Pumpen fördern ab einem Gegendruck von 7 bar mit der geforderten Präzision.

Taumelkolbenpumpen fördern in einem Bereich zwischen 0,2 und 45 mL/min meist bis zu einem

maximalen Gegendruck von 7 bar. Pumpenkammer und Kolben sind aus verschiedenen Materialien erhältlich und können somit den Anforderungen angepaßt werden. Taumelkolbenpumpen gewährleisten eine hohe Flußkonstanz mit einer Präzision von 1 % und besser. Zur vollständigen Automatisierung des Meßsystems ist im Gegensatz zur HPLC–Pumpe eine externe Ansteuerung der Taumelkolbenpumpe über einen Computer mit der entsprechenden Software notwendig.

Schlauchpumpen fördern, ebenso wie Taumelkolbenpumpen, meist bis zu einem Gegendruck von 7 bar und haben einen Fördermengenbereich von 1 µL/min bis 50 mL/min. Eine gleichmäßige Förderung des Akzeptorstroms wird über eine hohe Rollenzahl im Pumpenkopf erreicht. Je nach Wahl des Schlauchmaterials können aggressive Chemikalien sowie starke Säuren und aromatische Lösungsmittel gefördert werden. Ein Nachteil der Schlauchpumpen ist, daß ein Altern der Pumpschläuche eine Änderung der Flußrate bewirkt und eine häufige Nachjustierung erfordert.

Die Spezifikationen der in der vorliegenden Arbeit verwendeten HPLC–Pumpe, Taumelkolben–Pumpe und Schlauchpumpe sind im Anhang 9.2 zu finden.

Zahnrad– und Membranpumpen sind zur Förderung des Akzeptorstroms ungeeignet. Bei Zahnradpumpen hängt die Flußrate stark vom Gegendruck und dementsprechend von den verwendeten Modulen des Analysenverfahrens ab. Eine schnelle Abnutzung der Zahnräder macht häufige Wartungen erforderlich. Ein weiterer Nachteil ist die kleinste Flußrate bei optimalen Bedingungen von 1 mL/min. Ein Vorteil der Zahnradpumpen ist die pulsationslose Förderung von Flüssigkeiten. Membranpumpen kommen für die Verwendung im Reagenzfreisetzungssystem nicht in Frage, da deren Fördermengenrate nur über kleine Bereiche variiert werden kann und die kleinste Flußrate oberhalb 1 mL/min liegt.

Der Detektor:

Am einfachsten ist die Verwendung eines Detektors, der mit einer Durchflußzelle ausgerüstet ist oder nachgerüstet werden kann. Das Volumen dieser Durchflußzelle sollte möglichst klein sein, um das Spülvolumen gering zu halten und so eine schnelle Konzentrationskonstanz zu ermöglichen. Das Zellvolumen des verwendeten Leitfähigkeitsdetektors beträgt 1,4 µL, das Zellvolumen der verwendeten Durchflußküvette für photometrische Messungen 450 µL. Ist es nicht möglich bei der gewünschten Detektionsart den Detektor mit einer Durchflußzelle auszustatten, kann mit einem FIA–Mehrwegeventil (eventuell mit Probenschleife) gearbeitet werden. Wichtig ist eine konstante Förderung des Akzeptorstroms während des gesamten Analysenablaufs um zeitraubende Spülschritte zu vermeiden. Diese Vorgehensweise wird bei Messungen an einem Flammen–Atomabsorptions–Spektrometer (Abschnitt 6) dargestellt, bei denen die verdünnten Lösungen über ein 2/3–Wege–Ventil mit Probenschleife ($V = 200 \mu\text{L}$) dosiert werden. Letztendlich gibt es die Möglichkeit, die verdünnten Lösungen in Probengefäßen aufzufangen und anschließend dem Detektor zuzuführen wie es bei den ionenchromatographischen Messungen (Abschnitt 4.4.5) erfolgt ist. Um eine weitgehende Automatisierung zu erhalten, wurde bei dieser Vorgehensweise ein Probensammler verwendet.

In Tab. 3.1–5 sind die verwendeten Analysenmethoden und das jeweilige Einsatzgebiet zusammengefaßt.

Tab. 3.1–5: Analysenmethoden der vorliegenden Arbeit und ihr Anwendungsbereich

Konduktometrie:	Konzentrationsmessungen von Salzlösungen. Die Messung der Konzentration der Salzkonzentration erfolgte über Leitfähigkeit. Die Messung der Konzentration der Salzkonzentration betrifft die meisten Experimente mit dem Kernspurfilter KSF (0,01).
Photometrie:	Die Untersuchungen des Stoffmengenanteils von Salzen erfolgten durch den Kernspurfilter KSF (0,05) und durch die Messung der optischen Dichte.

	wurden mit Hilfe photometrischer Nit durchgeföhrt.
Flammen–Atomabsorptions–Spektrometrie:	In einem Anwendungsbeispiel zur Nu Reagenzfreisetzungszelle zur on–line Messungen an einem Flammen–Atomabsorptions–Spektron
Ionenchromatographie:	Für Lösungen mit mehreren Komponde Leitfähigkeitsmessung keine Aussage Konzentration der Einzelionen. Daher Untersuchungen ionenchromatograph durchgeföhrt.

Die Spezifikationen der verwendeten Meßinstrumente und die gewählten Versuchsparameter sind in Anhang 9.2 zusammengefaßt.

Die Meßparameter wie Flußrate des Akzeptorstroms, Konzentration der Vorratslösung und Kernspurfilterfläche sind in den entsprechenden Abschnitten in Kapitel 4 beschrieben.

Die Registriereinheit:

Über einen Computer wird jeweils das zur Konzentration der verdünnten Lösung proportionale Meßsignal in Abhängigkeit von der Zeit registriert. Für die Aufnahme der Meßdaten im RFS ist eine Computersoftware notwendig, welche die Meßwerte in frei wählbaren Zeitintervallen über einen beliebigen Zeitraum registrieren kann. Weiter ist von Vorteil, wenn die gespeicherten Datensätze in ein Tabellenkalkulationsprogramm eingelesen werden können, um eine weitgehende Automatisierung zu gewährleisten.

Die dem verwendeten Leitfähigkeitsdetektor zugehörige Software wird diesen Anforderungen nicht gerecht, da sie auf Problemstellungen der Chromatogrammauswertung zugeschnitten ist. Daher wurde zwischen Leitfähigkeitsdetektor und Computer ein Universalmultimeter geschaltet, das mit einer individuell veränderbaren Software (Winlabor) erhältlich ist. Die Meßdaten werden in den gewünschten Zeitintervallen und –räumen erfaßt und der Verlauf der Messung kann graphisch dargestellt werden. In einer zusätzlichen Textbox können Anmerkungen zu den jeweiligen Messungen erfolgen.

Zum verwendeten Photometer, dem Ionenchromatographen und dem Flammen–Atomabsorptions–Spektrometer wird eine den Anforderungen entsprechende Software mitgeliefert, so daß die automatische Erfassung der Meßdaten ohne weiteren Aufwand erfolgen kann.

Die aufgenommenen Meßdaten wurden in einem Tabellenkalkulationsprogramm (Microsoft Excel) eingelesen und dort ausgewertet.

3.1.4.2 Versuchsaufbau zur Messung der Druckabhängigkeit

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit des Stoffmengenflusses durch die Flußrestriktoren wird dem in Abb. 3.1–6 dargestellten Meßsystem ein zusätzliches Überlaufgefäß und eine Hilfspumpe hinzugefügt (Abb. 3.1–7).

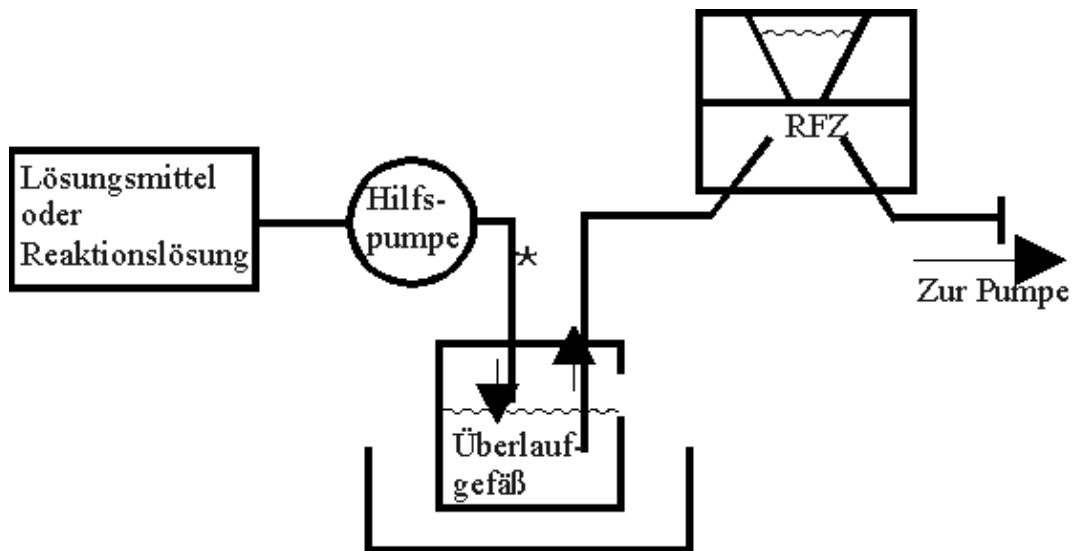


Abb. 3.1 –7: Aufbau eines Meßplatzes zur Untersuchung des Druckeinflusses; * optionale Blasenfalle

Mit dieser Änderung des Aufbaus kann gewährleistet werden, daß der hydrostatische Druck $p_{\text{Förderhöhe}}$ zwischen dem Flußrestriktor der Reagenzfreisetzungszelle und dem Gefäß der Akzeptorlösung konstant gehalten wird. An die zusätzlich benötigte Pumpe sind keine Ansprüche in bezug auf die Förderpräzision zu stellen.

Zur Berechnung der am Flußrestriktor anliegenden Druckdifferenz wird sowohl der Überdruck p_+ an der Oberseite des Flußrestriktors, als auch der Unterdruck p_- an der Unterseite des Flußrestriktors durch eine Messung der Höhendifferenz bestimmt (1 Zentimeter–Wassersäule [cm WS] = 98,07 Pa \approx 1 hPa) (Abb. 3.1–8).

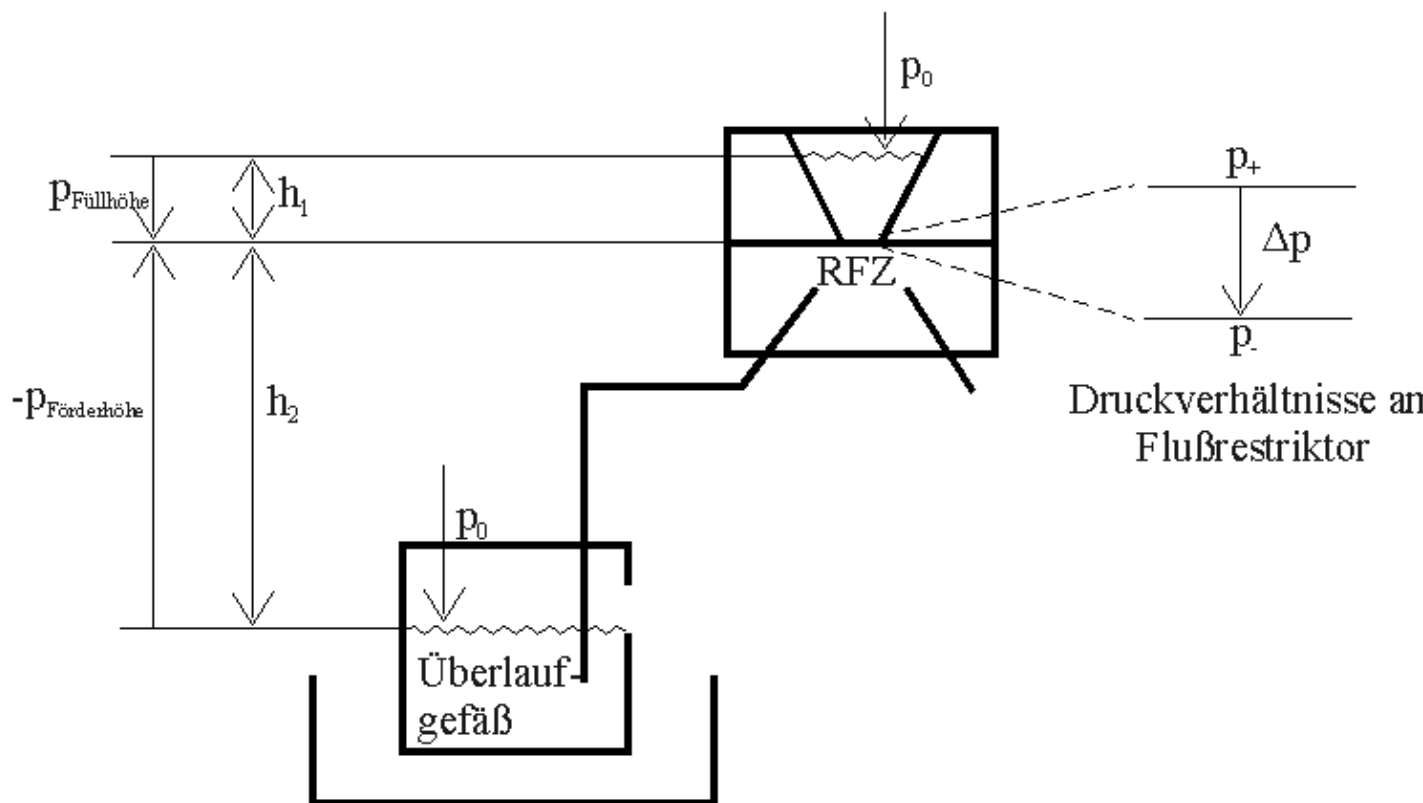


Abb. 3.1–8: Berechnung der am Flußrestriktor anliegenden Druckdifferenz

Der Überdruck p_+ wird durch die Kraft der Vorratslösung im Reservoirkegel auf den Flußrestriktor erzeugt. Er besteht aus dem über der Vorratslösung lastenden Atmosphärendruck p_0 und dem hydrostatischen Druck $p_{\text{Füllhöhe}}$, der von der Füllhöhe h_1 des Reservoirkegels abhängt. Aufgrund der angestrebten niedrigen Massenflüsse durch die verwendeten Flußrestriktoren wird die Füllhöhe des Reservoirkegels und damit der

Überdruck p_+ als konstant angenommen. Der Unterdruck p_- entsteht durch die Förderung der Akzeptorlösung zur höhergelegenen Reagenzfreisetzungszelle und entspricht dem Atmosphärendruck p_0 abzüglich dem hydrostatischen Druck $p_{Förderhöhe}$, der vom Abstand h_2 zwischen dem Flußrestriktor und der Füllhöhe des Überlaufgefäßes abhängt. Zusätzlich wird der Druck unterhalb des Flußrestriktors durch den Fluß des Akzeptorstroms durch das Schlauchsystem beeinflusst. Der Druckabfall im Schlauchsystem $\Delta p_{Schlauch}$ ist linear von der Flußrate des Akzeptorstroms abhängig (Hagen–Poiseuillesches Gesetz, Gl. 1). Bei den Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurde ein Teflonschlauch mit einem Durchmesser von 0,8 mm und einer Länge von 0,5 m, bei den Versuchen mit dem Mikrokanal ein Schlauch mit demselben Durchmesser, aber einer Länge von 1,5 m verwendet. In Abb. 3.1–9 ist die Abhängigkeit der Druckdifferenz von der Flußrate des Akzeptorstroms dargestellt.

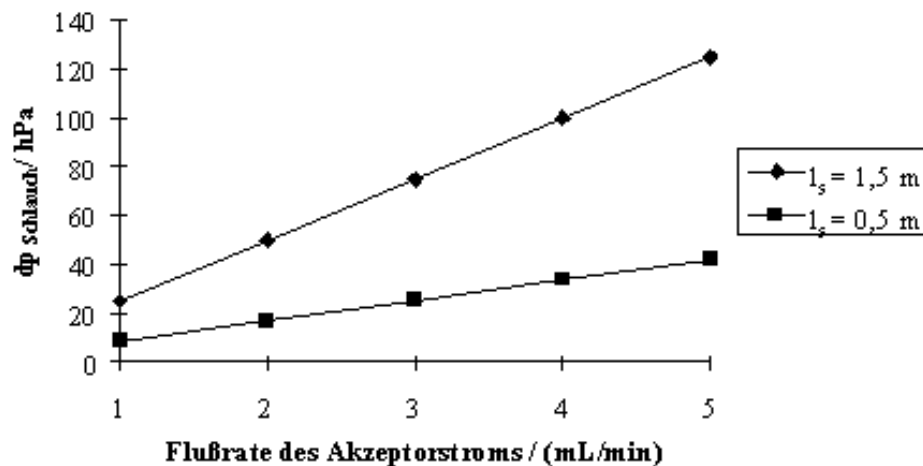


Abb. 3.1–9: Abhängigkeit des Druckabfalls im Schlauch von der Flußrate des Akzeptorstroms

Für die am Flußrestriktor anliegende Druckdifferenz Δp gilt:

$$\Delta p = p_+ - (p_- - \Delta p_{Schlauch}) = p_{Füllhöhe} + p_{Förderhöhe} + \Delta p_{Schlauch}$$

mit $p_+ = p_0 + p_{Füllhöhe}$ und $p_- = p_0 - p_{Förderhöhe}$

Für eine Füllhöhe des Reservoirkegels von $h_1 = 2,5 \text{ cm}$ und einem Abstand zwischen Flußrestriktor und Füllhöhe des Überlaufgefäßes von $h_2 = 17,5 \text{ cm}$ ergibt sich somit eine Druckdifferenz von $\Delta p = 20 \text{ hPa}$. Diese Druckdifferenz wurde bei den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen konstant gehalten. Der Anteil von $\Delta p_{Schlauch}$ ist von der Flußrate sowie der Länge und dem Durchmesser der verwendeten Zuführschläuche abhängig und bei unverändertem Versuchsaufbau und unveränderter Flußrate konstant.

3.1.4.3 Versuchsaufbau zur Messung der Temperaturabhängigkeit

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurde die Reagenzfreisetzungszelle in ein Peltier–Kolonnenthermostat eingebaut und die Akzeptorlösung in einem Wasserbad thermostatisiert. Da die Leitfähigkeit temperaturabhängig ist, wurden bei den Leitfähigkeitsmessungen die Proben vor der Detektion mit Hilfe eines Probennehmers gesammelt und anschließend bei Raumtemperatur gemessen, um einen Einfluß der Temperatur auf das Meßsignal auszuschließen.

3.1.4.4 Vermeidung von Luftblasen im Meßsystem

Luftblasen im Meßsystem beeinträchtigen die Stabilität und Genauigkeit der Flußrate der Pumpen und die Detektion mit einer Durchflußmeßzelle. Weiter können sich Luftblasen in der Öffnung der Lochschablone festsetzen und den Stoffmengenfluß durch einen Kernspurfilter verhindern. Zur Luftblasenbildung kommt es bei Druckschwankungen oder bei einer Erhöhung der Temperatur. Freiwerdende Luft bildet Blasen, die in Ecken und Hohlräumen der Verbindungsstücke zusammenfließen und sich festsetzen.

Um die Bildung von Luftblasen zu vermeiden, sollte das Lösungsmittel entgast werden. Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten gelöste Gase aus einem Lösungsmittel zu entfernen. Im Gegensatz zur Entgasung organischer Lösungsmittel reicht bei Wasser das Einleiten eines Heliumstroms oder eine Behandlung im Ultraschallbad nicht aus. Vielmehr sollte neben der Behandlung mit Ultraschall gleichzeitig Unterdruck (z.B. Wasserstrahlvakuum) angelegt werden. Es ist aber auch möglich einen Degaser (HPLC) oder eine Blasenfalle (FIA) zu verwenden, die ein vorheriges Entgasen des Lösungsmittels überflüssig machen. Degaser und Blasenfallen beruhen auf dem Prinzip, daß das Lösungsmittel an einer Membran vorbeigeleitet wird, durch welche die in dem Lösungsmittel enthaltene Luft abgetrennt wird. In den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurde die Akzeptorlösung entweder durch ein Anlegen eines Wasserstrahlvakuums und einer Behandlung mit Ultraschall oder durch die Nutzung einer Blasenfalle entgast. Diese Blasenfalle wurde zwischen der Pumpe, welche die Akzeptorlösung in das Überlaufgefäß fördert, und dem Überlaufgefäß angebracht (siehe Abb. 3.1–7).

[Weiter zu den Grundlagen des Stofftransports](#)

[Zurück zum Inhaltsverzeichnis](#)

3.2 Stofftransport durch Kernspurfilter und Mikrokanäle

Zur Mikrodosierung von wäßrigen Salzlösungen mit Hilfe des Reagenzfreisetzungssystems wurden in den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit entweder Kernspurfilter mit unterschiedlichen Porendurchmessern und Porositäten oder Mikrokanäle als Flußrestriktoren eingesetzt. Der Stoffmengenfluß durch diese Flußrestriktoren ist von verschiedenen physikalischen Parametern abhängig. Anhand der im folgenden beschriebenen Transportmechanismen werden diese Parameter ermittelt und deren theoretischer Einfluß auf den Stoffmengenfluß geklärt.

3.2.1 Darstellung der Transportmechanismen

Ein Vergleich des Stofftransports durch die Flußrestriktoren in der Reagenzfreisetzungszelle mit dem Stofftransport in gebräuchlichen Stofftrennverfahren [13, 14, 15] ist nur bis zu einem gewissen Grad möglich. Üblicherweise sollen hohe Stoffmengenflüsse erzielt werden, wodurch sich die Versuchsbedingungen im Vergleich zur Mikrodosierung unterscheiden. Hohe Stoffmengenflüsse werden entweder bei porösen Membranen (z.B. Kernspurfiltern) durch ein Anlegen hoher Druckdifferenzen oder bei nicht-porösen, dichten Membranen mit einer hohen Durchlässigkeit (z.B. Celluloseacetat-Membranen) durch Anlegen eines Konzentrationsgradienten erreicht. Kernspurfilter mit Porengrößen im Bereich von 0,002 – 10 µm werden in der Mikro- und Ultrafiltration verwendet. Dort bewirkt ein hoher Druckgradient die Strömung eines gelösten Stoffes zusammen mit dem Lösungsmittel durch die Poren des Kernspurfilters. Tab. 3.2-1 zeigt zum Vergleich die unterschiedlichen Druckverhältnisse und die erzielten Porenflußdichten durch den Kernspurfilter KSF (0,01) in der Reagenzfreisetzungszelle und in der Mikro- und Ultrafiltration.

Tab. 3.2-1: Vergleich der angelegten Druckdifferenzen und der erzielten konvektiven Porenflußdichten

	Druckdifferenz /Pa	Konvektive Porenflußdichte /(l
Reagenzfreisetzungszelle	$0 - 4 \cdot 10^3$	$0 - 0,4 \cdot 10^{-9}$ (KSF 0,01) $0 - 0,2 \cdot 10^{-6}$ (KSF 0,05) $0 - 23$ (Mikrokanal)
Mikrofiltration	$0,5 - 5 \cdot 10^5$	25 – 250
Ultrafiltration	$3 - 10 \cdot 10^5$	75 – 250

3.2.1.1 Strömung durch Poren eines Kernspurfilters

Unter der Voraussetzung, daß die Strömung des Volumenflusses $J_{V,Pore}$ durch eine Pore laminar ist, kann diese mit dem Gesetz von Hagen–Poiseuille (Gl. 1), das den Porenradius r , die dynamische Viskosität η und die Porenlänge l enthält, berechnet werden.

$$J = \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta p}{l}$$

Eine laminare Strömung entsteht dann, wenn die Reynolds–Zahl (Gl. 2) kleiner als 2000 [16] ist, eine Newtonsche Flüssigkeit vorliegt (d.h. die Viskosität der Flüssigkeit ist druckunabhängig) und die Porenlänge sehr viel größer als der Porendurchmesser ist. Diese Bedingungen sind für die untersuchten Flüssigkeiten und Flußrestriktoren erfüllt.

Für die Reynolds–Zahl Re , die das Verhältnis von Trägheitskraft zu Reibungskraft angibt, gilt

$$Re = \frac{u \cdot d}{\nu}$$

u ist die typische Strömungsgeschwindigkeit, d eine typische Abmessung und ν die kinematische Viskosität mit $\nu = \eta/\rho$ (Dichte).

Die Reynolds–Zahl durch die Poren des Kernspurfilters KSF (0,01) bei einer Porenflußdichte von $0,4 \text{ nL}_{\text{Wasser}}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ beträgt $1 \cdot 10^{-17}$, durch die Poren des Kernspurfilters KSF (0,05) bei einer Porenflußdichte von $0,2 \text{ } \mu\text{L}_{\text{Wasser}}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ $1 \cdot 10^{-14}$ und durch den Mikrokanal bei einer Porenflußdichte von $23 \text{ L}_{\text{Wasser}}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 1560.

Der Stoffmengentransport durch Strömung wird auch als Konvektion bezeichnet, ein Begriff, der im folgenden parallel zum Begriff der laminaren Strömung verwendet wird.

Zur Berechnung des konvektiven Stoffmengenflusses $J_{S,Pore}$ der gelösten Substanz durch eine Pore wird die Konzentration der Vorratslösung $c_{\text{unverd.}}$ mit dem Volumenfluß $J_{V,Pore}$ durch eine Pore multipliziert (Gl. 3).

$$J_{S,Pore} = c_{\text{unverd.}} \cdot J_{V,Pore}$$

3.2.1.2 Diffusion durch Poren eines Kernspurfilters

Der Transport einer Substanz durch die Porenflüssigkeit unterliegt einem diffusiven Stoffmengenfluß [17]. Dieser wird durch einen Gradienten des chemischen Potentials hervorgerufen, wobei die vorliegenden Teilchen von Orten hohen nach Orten niedrigen Potentials wandern. Um einen konstanten Fluß durch den Kernspurfilter zu erzielen, muß der Gradient des chemischen Potentials $\Delta \mu$, der die treibende Kraft für den Stoffmengenfluß J (Gl. 4) ist, aufrecht erhalten werden

$$J \sim \frac{\Delta \mu}{x}$$

Das chemische Potential μ (Gl. 5) beinhaltet die Parameter Druck p , Konzentration c und Temperatur T , so daß die Triebkräfte der gängigen Stofftrennverfahren ein Druck– (Umkehrosmose), ein Konzentrations– (Dialyse, Gastrennung) oder ein Temperaturgradient (Membrandestillation) sind.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i + V_i p$$

Die Differenz des chemischen Potentials kann bei konstanter Temperatur in eine Differenz der

Konzentration und des Druckes unterteilt werden (Gl. 6).

$$\Delta\mu_i = RT\Delta\ln c_i + V_i\Delta p$$

Da im Reagenzfreisetzungssystem der Konzentrationsanteil mit $R \cdot T_{298K} = 2500 \text{ J/mol}$ gegenüber dem Druckanteil mit $V_{i,Wasser} \cdot \Delta p_{20 \text{ hPa}} = 0,036 \text{ J/mol}$ überwiegt, ist in diesem Fall der Konzentrationsgradient die treibende Kraft und die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials kann vernachlässigt werden.

Zur Berechnung der diffusiven Stoffmengenflußdichte J_D gilt das 1. Ficksche Gesetz (Gl. 7), das den Diffusionskoeffizienten D , das Konzentrationsgefälle Δc und die Diffusionsstrecke Δx miteinander verknüpft.

$$J_D = -D \frac{dc}{dx}$$

Bei Kernspurfiltern handelt es sich um undurchdringliche Polycarbonatfilme mit Poren, deren Querschnittsflächen die effektive Kernspurfilterfläche, die für den Stofftransport zur Verfügung steht, darstellen.

Die diffusive Stoffmengenflußdichte $J_{D,Pore}$ durch eine Pore des Kernspurfilters wird mit Hilfe von Gl. 8 berechnet.

$$J_{D,Pore} = D \cdot \frac{c_{unveränd.}}{l} \cdot A_{Pore}$$

A_{Pore} ist die Fläche einer Pore. Für diese gilt Gl. 9.

$$A_{Pore} = \pi \cdot r_{Pore}^2$$

Die Annahme eines diffusiven Volumenflusses ist für Vergleichszwecke des Stoffmengenflusses unterschiedlich konzentrierter Salzlösungen angebracht, obwohl es sich bei dem diffusiven Stofftransport nicht um einen realen Volumenfluß von der Vorratslösung durch die Poren des Kernspurfilters handelt. Der diffusive Volumenfluß kann in Anlehnung an Gl. 3 aus dem diffusiven Stoffmengenfluß und der Konzentration der Vorratslösung berechnet werden.

Mit Hilfe der Porendichte ε läßt sich die Anzahl der Poren n_{gesamt} der gesamten Kernspurfilterfläche A_{KSF} , die in der Reagenzfreisetzungszelle durch eine Lochschablone festlegt wird, berechnen (Gl. 10).

$$n_{gesamt} = \varepsilon \cdot A_{KSF}$$

Die Stoffmengenflußdichte durch die effektive Kernspurfilterfläche ist somit

$$J_{gesamt} = n_{gesamt} \cdot J_{Pore}.$$

3.2.1.3 Strömung im rechteckigen Kanal

Die verwendeten Siliziumkanäle weisen eine rechteckige Querschnittsform mit der Kantenlänge b_1 (kürzere Kantenlänge) und b_2 (längere Kantenlänge) auf. Der Stoffmengenfluß beruht auf einer laminaren Strömung, die nach Gl. 12 [16] berechnet wird. Die in dieser Berechnung enthaltene Reihe kann nach dem 10. Glied abgebrochen werden, da sie sich schnell einem Grenzwert annähert.

$$J = \frac{\Delta p \cdot b_2^2 \cdot b_1 \cdot b_2}{4 \cdot \eta \cdot l} \cdot \left\{ \frac{1}{3} - \frac{b_2}{b_1} \cdot \frac{64}{\pi^5} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\tanh\left(\frac{\pi}{b_2}(2 \cdot n - 1) \cdot \frac{b_1}{2}\right)}{(2 \cdot n - 1)^5} \right\}$$

3.2.1.4 Berechnung des Verdünnungsfaktors

Unabhängig vom Transportmechanismus kann die Konzentration der verdünnten Lösung $c_{verd.}$ nach Gl. 13 aus dem Stoffmengenfluß durch die effektive Kernpurfilterfläche J_{gesamt} und der Flußrate der Akzeptorlösung \dot{V} berechnet werden.

$$c_{verd.} = \frac{J_{gesamt}}{\dot{V}}$$

Der im folgenden verwendete Verdünnungsfaktor q ist definiert als das Verhältnis zwischen der Konzentration der unverdünnten Vorratslösung $c_{unverd.}$ zur Konzentration der verdünnten Lösung $c_{verd.}$ (Gl. 14).

$$q = \frac{c_{unverd.}}{c_{verd.}}$$

3.2.2 Einfluß verschiedener Systemparameter auf den konvektiven und den diffusiven Stoffmengenfluß

Der konvektive Stoffmengenfluß hängt nach dem Gesetz von Hagen–Poiseuille (Gl. 1) von den Porenabmessungen r und l , der Druckdifferenz Δp zwischen Ober- und Unterseite des Flußrestriktors, der Konzentration $c_{unverd.}$ und der Viskosität η der Vorratslösung ab. Die Viskosität wiederum wird von der Konzentration, der Substanz und der Temperatur der Vorratslösung beeinflusst.

Der diffusive Stoffmengenfluß hängt nach dem 1. Fickschen Gesetz (Gl. 7) von der Konzentrationsdifferenz Δc zwischen Vorrats- und Akzeptorlösung, vom Radius r und der Länge l der Pore und vom Diffusionskoeffizienten D ab. Diffusionskoeffizienten von Flüssigkeiten sind stark von der Konzentration, der Temperatur und der Substanz der entsprechenden Vorratslösungen abhängig.

Anhand von Beispielrechnungen soll im folgenden der Einfluß dieser Parameter auf den Stoffmengenfluß dargestellt werden. Als Meßparameter gelten, falls nicht ausdrücklich erwähnt, die in Tab. 3.2–2 zusammengefaßten Parameter und die Kenndaten der verwendeten Flußrestriktoren (Tab. 3.1–3).

Tab. 3.2–2: Parameter der Beispielrechnungen

Substanz der Vorratslösung	NaCl	Viskosität der Vorratslösung	1,095
----------------------------	------	------------------------------	-------

Flußrate des Akzeptorstroms	1 mL/min	Porendurchmesser	0,0
Kernspurfilterfläche	1,13 mm ²	Porenlänge	6
Konzentration der Vorratslösung	1 mol/L	Porosität	6·10 ⁸ P
Diffusionskoeffizient der Vorratslösung	1,483·10 ⁻⁹ m ² /s	Druckdifferenz	20
Temperatur der Vorratslösung	25 °C		

3.2.2.1 Einfluß des Porenradius auf den Stoffmengenfluß

Der Porenradius r bestimmt, ob ein konvektiver oder ein diffusiver Stoffmengenfluß durch die Flußrestriktoren überwiegt. Der diffusive Stoffmengenfluß J_D nimmt mit der Querschnittsfläche der Poren, also mit r in der 2. Potenz ab, der konvektive Anteil des Stoffmengenflusses J_S mit r in der 4. Potenz (Gesetz von Hagen–Poiseuille). Bei kleinen Porenradien überwiegt der diffusive Stoffmengenfluß, da sich mit einer Verringerung des Porenradius die Reibungskräfte an den Porenwandungen stark vergrößern. Mit zunehmender Porengröße nehmen die Reibungskräfte stark ab und J_S steigt schneller als J_D an. Daher überwiegt bei großen Poren der konvektive Stoffmengenfluß.

Dieses Verhalten ist in den beiden folgenden Abbildungen dargestellt. In Abb. 3.2–1 sind die theoretisch ermittelten prozentualen Anteile des diffusiven und konvektiven Stoffmengenflusses durch Kernspurfilter mit unterschiedlichen Porenradien ($r = 2 \text{ nm} - 1 \text{ }\mu\text{m}$) dargestellt. Abb. 3.2–2 zeigt die entsprechenden Stoffmengenflüsse. Zu erkennen ist, daß bei Poren mit einem Radius, der kleiner als etwa $0,15 \text{ }\mu\text{m}$ ist, J_D und bei größeren Poren J_S überwiegt.

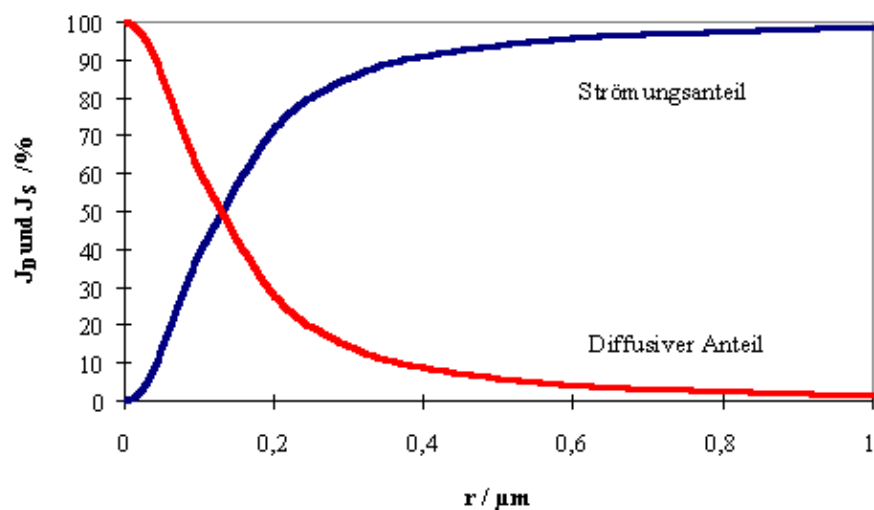


Abb.3.2–1: Prozentuale Anteile des diffusiven J_D und konvektiven J_S Stoffmengenflusses in Abhängigkeit vom Porenradius (Parameter siehe Tab. 3.2–2)

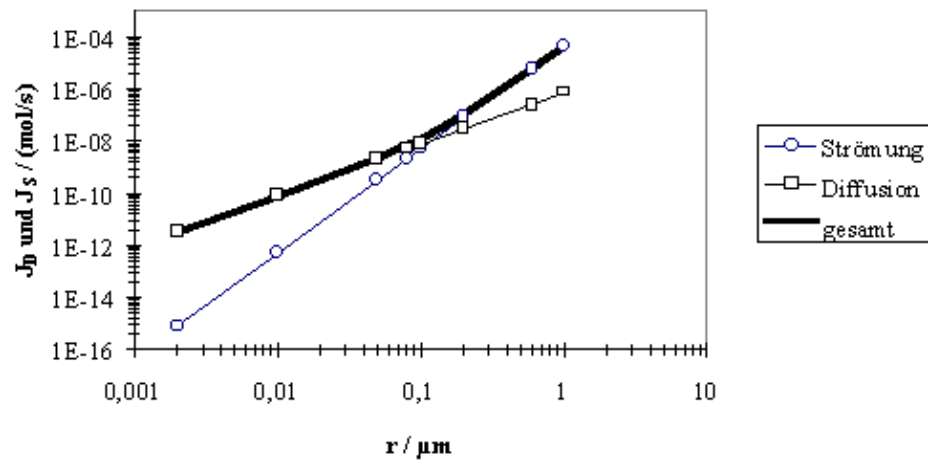


Abb.3.2–2: Konvektive J_S und diffusive Stoffmengenflüsse J_D in Abhängigkeit vom Porenradius (Parameter siehe Tab. 3.2–2)

3.2.2.2 Einfluß der am Flußrestriktor anliegenden Druckdifferenz auf den Stoffmengenfluß

Die Druckverhältnisse im Meßsystem werden durch folgende Größen beeinflusst (siehe Abschnitt 3.1.4.2):

- Förderhöhe zwischen dem Gefäß der Akzeptorlösung und dem Flußrestriktor
- Höhendifferenz zwischen Füllhöhe des Reservoirkegels und dem Flußrestriktor
- Länge und Durchmesser der verwendeten Schläuche im Meßsystem und Flußrate des Akzeptorstroms

Der konvektive Stoffmengenfluß ist nach dem Hagen–Poiseuilleschen Gesetz von der am Flußrestriktor anliegenden Druckdifferenz linear abhängig. Die Änderung der prozentualen Anteile des konvektiven Stoffmengenflusses mit wachsender Druckdifferenz für verschiedene Flußrestriktoren ist in Abb. 3.2–3 aufgetragen.

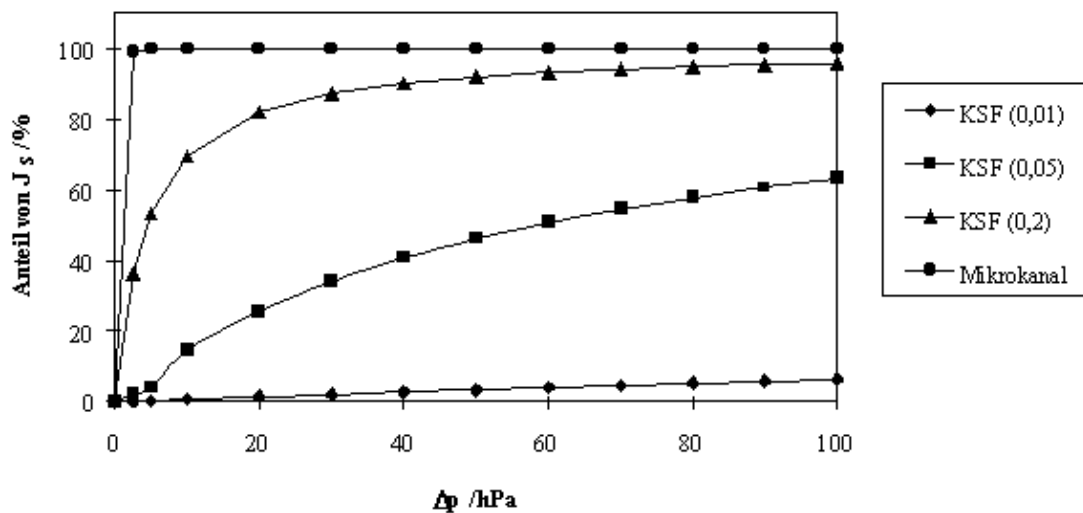


Abb. 3.2-3: Einfluß der Druckdifferenz auf den Anteil des konvektiven Stoffmengenflusses J_s für unterschiedliche Flußrestriktoren (Parameter siehe Tab. 3.2-2)

Der Einfluß einer Druckänderung auf den Stoffmengenfluß ist je nach Porenradius unterschiedlich stark. Bei kleinen Porendurchmessern (hauptsächlich diffusiver Stoffmengenfluß) ist der Einfluß einer Druckänderung klein und vernachlässigbar. Mit wachsendem Porenradius steigt auch der Einfluß des Druckes an, wodurch dessen Konstanz ein wichtiger Faktor für die Reproduzierbarkeit des Stoffmengenflusses durch den jeweiligen Flußrestriktor wird.

3.2.2.3 Einfluß der Viskosität auf den Stoffmengenfluß

Die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration, der Substanz und der Temperatur folgt keinen bekannten berechenbaren Gesetzmäßigkeiten, so daß die Viskosität nur experimentell ermittelt werden kann. Die Änderung der Viskosität mit der Konzentration für unterschiedliche Substanzen ist in dem folgenden Diagramm aufgetragen (Abb. 3.2-4, Werte aus [18]). (Diagramme der Viskositäten der verwendeten Salzlösungen als Funktion der Konzentrationen mit den jeweiligen Funktionsgleichungen sind in Anhang 9.4 aufgeführt.)

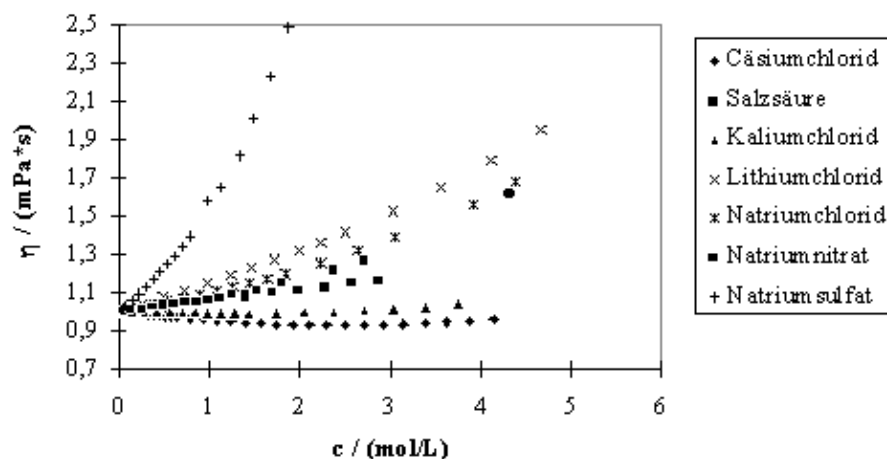


Abb. 3.2-4: Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität unterschiedlicher Salzlösungen

Bei den meisten Salzen steigt die Viskosität der Lösung mit zunehmender Konzentration an. Da der konvektive Stoffmengenfluß umgekehrt proportional von der Viskosität abhängt (Gl. 1), nimmt der Stoffmengenfluß in der Regel mit wachsender Konzentration ab.

Mit steigender Temperatur werden Flüssigkeiten dünnflüssiger. Es gilt Gl. 15, nach der die Viskosität mit steigender Temperatur exponentiell abnimmt.

$$\eta \sim \frac{E_a}{e^{kT}}$$

E_a ist die Energie, die ein Molekül oder Ion, daß sich in einer Flüssigkeit bewegt, braucht, um den Anziehungskräften seiner Nachbarn zu entfliehen. Viskositäten für verschiedene Temperaturen sind ebenfalls, wie schon deren Abhängigkeit von der Konzentration und der Substanz, nur durch Messungen ermittelbar, da eine Berechnung der Energie E_a bisher noch nicht möglich ist [19]. In Abb. 3.2–5 sind die Viskositäten von Wasser und von verschiedenen Salzlösungen im Bereich von 0 °C bis 40 °C aufgetragen (Viskositätswerte aus [20, 21, 22]).

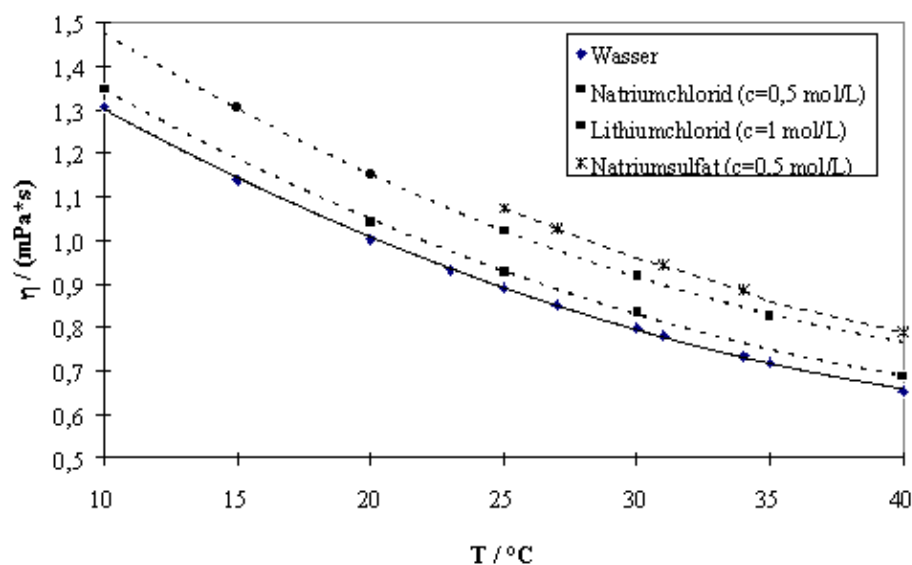


Abb. 3.2–5: Änderung der Viskosität mit der Temperatur für Wasser und verschiedene Salzlösungen im Vergleich

Daraus ergibt sich, daß der konvektive Stoffmengenfluß mit zunehmender Temperatur (abnehmende Viskosität) der Vorratslösung ansteigt.

3.2.2.4 Einfluß des Diffusionskoeffizienten auf den Stoffmengenfluß

Der Diffusionskoeffizient geht nach dem 1. Fickschen Gesetz linear in den diffusiven Stoffmengenfluß ein. Der Diffusionskoeffizient einer unendlich verdünnten Elektrolytlösung D^0 kann bis zu einer Konzentration von $c = 0,01$ mol/L nach Gl. 16 exakt aus Meßwerten der Leitfähigkeit berechnet werden.

$$D^{\circ} = \frac{R \cdot T \cdot (v_{+}^{-1} + v_{-}^{-1})}{F^2 \cdot \left[\left(\lambda_{+}^{\circ} \right)^{-1} + \left(\lambda_{-}^{\circ} \right)^{-1} \right]}$$

Wobei $\lambda_{+,-}^{\circ}$ die molare Grenzleitfähigkeit, $v_{+,-}$ die Ladung und F die Faraday-Konstante ist. Die Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. 17) [Z] gibt für geladene und ungeladene Teilchen i einen vereinfachten Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und den Parametern Temperatur, Substanz (Teilchenradius) und Viskosität wieder. Nach Gl. 17 ist die Reibungskraft proportional zur Geschwindigkeit von Ionen oder Molekülen, die als starre Kugeln mit dem Radius r_i angenommen werden. r_i ist der hydrodynamische Radius, der die Wechselwirkung des Ions mit dem Lösungsmittel berücksichtigt und größer als der Ionenradius ist.

$$D_{ideal} = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i}$$

Es ist zu erkennen, daß der Diffusionskoeffizient umso größer ist, je kleiner der hydrodynamische Teilchenradius und die Viskosität der Lösung und je höher die Temperatur ist.

Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

Bisher gibt es keine Möglichkeit den Diffusionskoeffizienten von konzentrierten Lösungen mit D° in einen exakten Bezug zu setzen [23], so daß eine experimentelle Bestimmung notwendig ist. Die Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von Substanz, Konzentration und Temperatur aus bisher veröffentlichten Messungen sind in einem ausführlichen Tabellenwerk von Lobo und Queresma [24] zusammengefaßt. Weitere Daten sind in [25, 26] zu finden.

Oft müssen die Diffusionskoeffizienten jedoch aus anderen bekannten Stoffwerten mit Einbußen in der Genauigkeit berechnet werden. Im folgenden wird eine Korrektur des Diffusionskoeffizienten mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten oder mit Hilfe einer empirischen Gleichung diskutiert. Anhand dieser Korrektur werden die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen den Ionen untereinander sowie zwischen den Ionen und den Lösungsmittelmolekülen in nicht-idealen Elektrolytlösungen berücksichtigt.

Zur Berücksichtigung aller Nichtidealitäten einer Lösung wird allgemein statt der Konzentration c die Aktivität a verwendet. Der Aktivitätskoeffizient hängt von Substanz, Zusammensetzung, Konzentration und Temperatur der Vorratslösung ab. Für den mittleren Aktivitätskoeffizienten γ_{\pm} eines Elektrolyten gilt Gl. 18.

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot c_{\pm}$$

Es ist bei Elektrolytlösungen bis zu Konzentration von $c = 0,01$ mol/L möglich, den Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe des Debye-Hückelschen Grenzgesetzes zu berechnen, bei höheren Konzentrationen muß der Koeffizient experimentell bestimmt werden [27]. Tabellierte Werte sind in [24, 28] zu finden.

In Abb. 3.2–6 ist das Verhältnis zwischen Konzentration und Aktivität für verschiedene Salzlösungen bei 25 °C dargestellt [15]. Das ideale Verhalten von Salzlösungen sinkt mit wachsender Konzentration. Am Beispiel der Chloride der ersten Hauptgruppe ist zu erkennen, daß der Aktivitätskoeffizient mit steigender Ordnungszahl der Elemente der 1. Hauptgruppe immer stärker von eins abweicht.

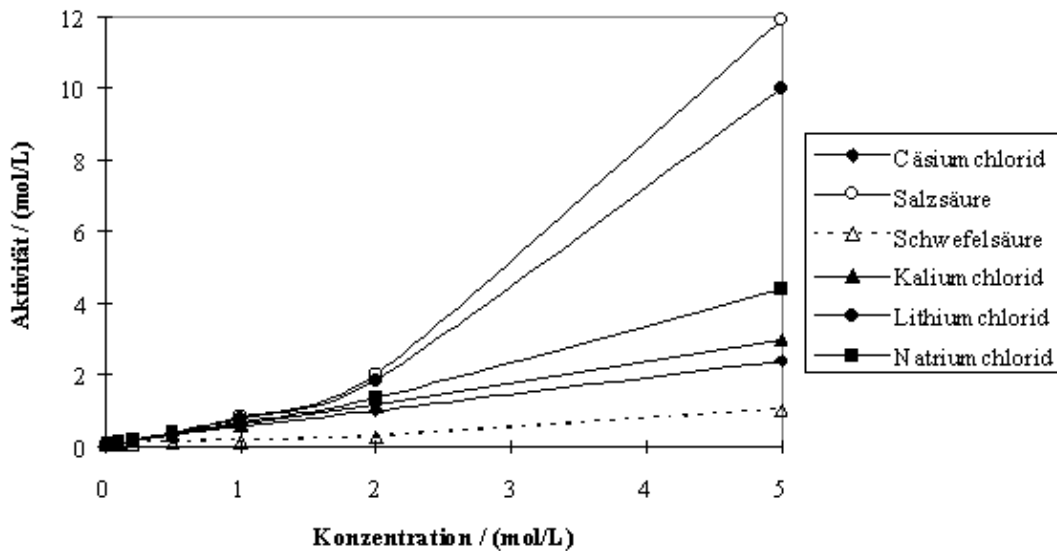


Abb. 3.2–6: Verhältnis zwischen Konzentration und Aktivität für unterschiedliche Salze

Zur Korrektur des Diffusionskoeffizienten wird D^0 mit dem Aktivitätskoeffizienten multipliziert. Eine weitere Korrektur von D^0 sollte durch die folgende empirische Beziehung nach Gordon [23] möglich sein (Gl. 19).

$$D = D^0 \cdot \frac{\eta_s}{\eta} \cdot \left(1 + \frac{m}{\gamma_{\pm}} \frac{d\gamma_{\pm}}{dm} \right)$$

Wobei η_s die Viskosität des Lösungsmittels, η die Viskosität der Lösung und m die Molalität der Lösung ist.

Die gemessenen und die mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten und nach Gl. 19 korrigierten Diffusionskoeffizienten von Natriumchlorid in Abhängigkeit von der Konzentration sind in der folgenden Abb. 3.2–7 dargestellt.

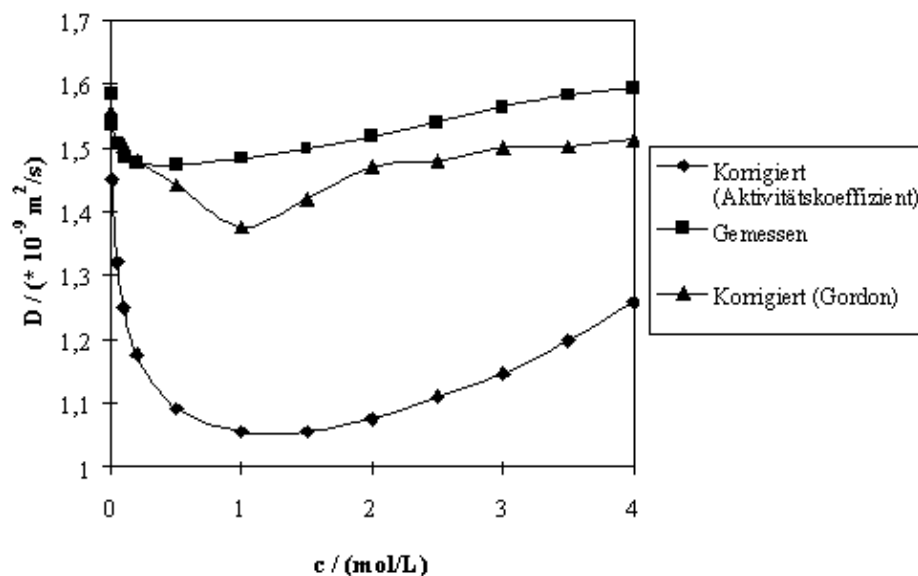


Abb. 3.2–7: Vergleich berechneter und gemessener Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration am Beispiel von Natriumchlorid

Es ist zu erkennen, daß die gemessenen Diffusionskoeffizienten bei kleinen Konzentrationen erst sehr stark abfallen und dann mit steigender Konzentration wieder ansteigen. Die Korrektur von D^0 mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten zeigt den gleichen Verlauf, die resultierenden Werte sind aber viel kleiner als die gemessenen Diffusionskoeffizienten, so daß auf diese Weise eine Korrektur von D^0 nicht in Betracht kommen kann.

Die Korrektur mit Hilfe der Gleichung von Gordon (Gl. 19) führt zu einer besseren Übereinstimmung zwischen gemessenen [30–35] und korrigierten Diffusionskoeffizienten. Daher ist diese Korrektur für eine Abschätzung des Diffusionskoeffizienten geeigneter als die Verwendung der Aktivitätskoeffizienten. Die korrigierten Diffusionskoeffizienten sind allerdings je nach Substanz zwischen 5 – 34 % niedriger. In Abb. 3.2–8 wurden die gemessenen Diffusionskoeffizienten als Mittelwerte über einen Konzentrationsbereich von 0,7 – 3,0 mol/L aus Literaturangaben als Bezugspunkt (100 %) festgelegt. Die prozentualen Abweichungen der Diffusionskoeffizienten von unendlich verdünnten Lösungen und aus Berechnungen nach Gl. 19 von den Literaturangaben sind dargestellt.

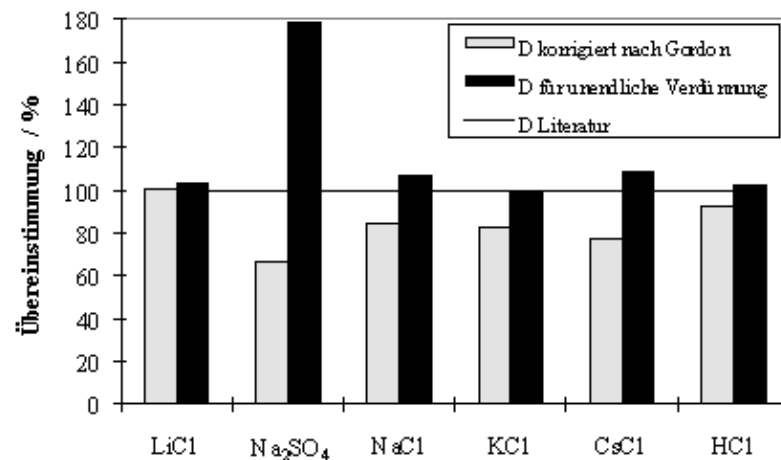


Abb. 3.2–8: Vergleich zwischen den konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten (Literatur) und dem nach Gordon korrigierten Diffusionskoeffizienten sowie dem Diffusionskoeffizienten für unendlich verdünnte Lösungen

Es ist zu erkennen, daß die Übereinstimmung zwischen den gemessenen Diffusionskoeffizienten und den Diffusionskoeffizienten für unendlich verdünnte Lösungen für die meisten Salze am besten ist. Am Beispiel von Natriumsulfat wird aber deutlich, daß die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für einzelne Salze höher als erwartet sein kann.

Generell sollte auf eine Korrektur des Diffusionskoeffizienten anhand des Aktivitätskoeffizienten oder der Gleichung nach Gordon verzichtet werden, falls keine Literaturangaben zu Meßwerten der Diffusionskoeffizienten vorhanden sind.

Substanzabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

Der Diffusionskoeffizient ist aufgrund der unterschiedlichen Beweglichkeit der Ionen nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der Substanz und der Zusammensetzung der Lösung abhängig. Je kleiner und je beweglicher die Teilchen sind, desto höher ist der Diffusionskoeffizient. In Abb. 3.2–9 sind für drei unterschiedliche Substanzen (Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Salzsäure) die Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Aus der Darstellung der Mittelwerte der Diffusionskoeffizienten aus unterschiedlichen Messungen [29, 30, 31, 32, 33, 34] ist zu erkennen, daß der Meßfehler mit steigender Konzentration wächst. Es wird deutlich, daß die Konzentration die Diffusionskoeffizienten verschiedener Substanzen unterschiedlich stark beeinflusst. Je höher die Molmasse ist, desto geringer ist der Anstieg des

Diffusionskoeffizienten mit wachsender Konzentration.

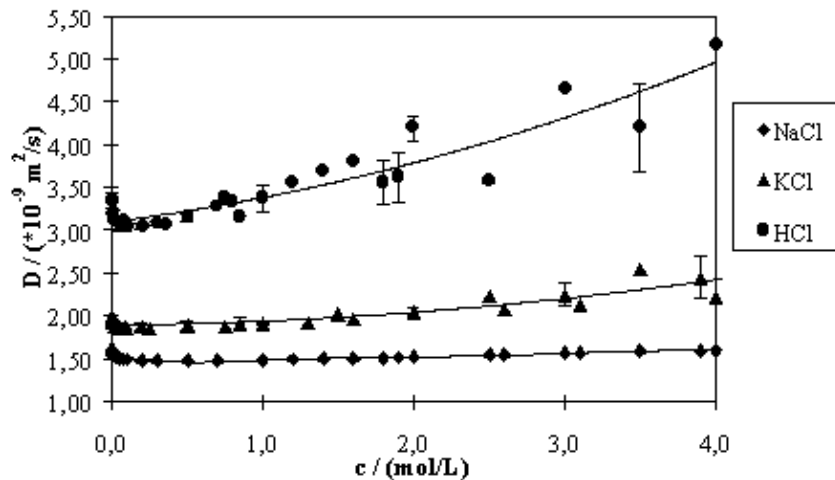


Abb. 3.2–9: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration für unterschiedliche Substanzen

In einer Lösung, die eine Mischung verschiedener Elektrolyte enthält beeinflussen sich die diffundierenden Ionen gegenseitig. Untersuchungen der Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten verschiedener Ionen von der Zusammensetzung der Lösung sind bei Vinograd und McBain [35] beschrieben. Anhand von Untersuchungen der Diffusion von Mischungen aus Salzsäure und Bariumchlorid und aus Salzsäure und Natriumchlorid wurde entdeckt, daß die Diffusion der beweglicheren Ionen (in diesem Fall H^+) durch die Anwesenheit von unbeweglicheren Ionen (Na^+ oder Ba^{2+}) im Vergleich zu der Diffusion der einzeln vorliegenden Ionen beschleunigt und die Diffusion der unbeweglicheren Ionen abgebremst wird. Dieser Effekt wird durch eine Erhöhung der Konzentration der unbeweglicheren Ionen verstärkt.

Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

Der Diffusionskoeffizient steigt mit wachsender Temperatur. Nach Stokes und Einstein (Gl. 17) ist der Diffusionskoeffizient proportional zu T/η . Die Temperaturabhängigkeit kann somit nach Gl. 20 berücksichtigt werden.

$$D = \frac{T}{25^\circ \text{C}} \cdot \frac{\eta_{25^\circ \text{C}}}{\eta_T} \cdot D_{25^\circ \text{C}}$$

In Abb. 3.2–10 wird die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Natriumchlorid nach Gl. 20 berechnet und mit gemessenen Werten aus [36] verglichen.

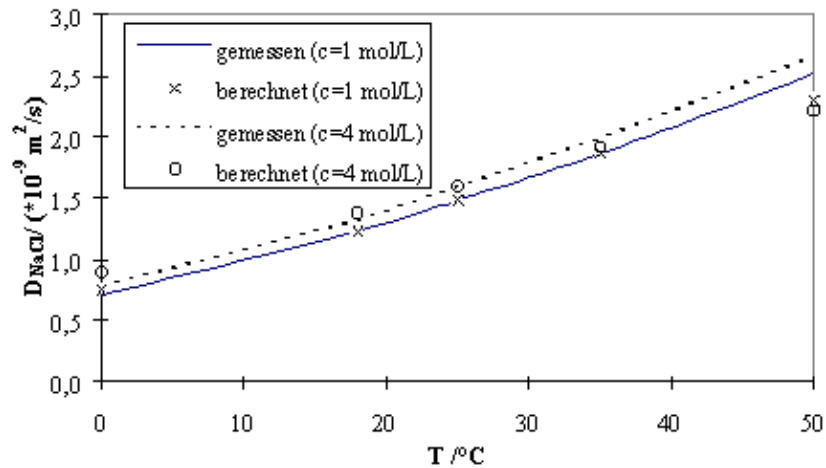


Abb. 3.2–10: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur: Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Werten am Beispiel von Natriumchlorid

Wie zu erkennen ist, steigt der Diffusionskoeffizient mit zunehmender Temperatur an. Eine Korrektur von $D_{25^\circ\text{C}}$ nach Gl. 20 ergibt für den Temperaturbereich $25\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$ gute Übereinstimmungen. Darüber hinaus weichen die berechneten Diffusionskoeffizienten besonders bei hohen Temperaturen von den gemessenen ab.

Anhand der Diskussion der verschiedenen Einflüsse auf den Diffusionskoeffizienten wird deutlich, daß der Stoffmengenfluß zwar linear von dem Diffusionskoeffizienten abhängt, dieser aber in einer nicht exakt vorhersagbaren Abhängigkeit mit den Parametern Konzentration und Temperatur verknüpft ist. Die Berechnungen des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten aus D^0 mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten oder einer empirischen Gleichung führen häufig nicht zu der geforderten Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten aus Literaturangaben. Liegen diese nicht vor, ist daher meist die Verwendung des Diffusionskoeffizienten für unendlich verdünnte Lösungen am besten. Am Beispiel von Natriumsulfat-Lösungen wurde gezeigt, daß es auch Salzlösungen gibt, deren Diffusionskoeffizienten eine größere Konzentrationsabhängigkeit aufweisen und sehr vom Diffusionskoeffizienten für unendlich verdünnte Lösungen abweichen. Die Berechnung des temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Viskosität liefert in einem Bereich von $25 \pm 10\text{ °C}$ eine gute Übereinstimmung zu gemessenen Diffusionskoeffizienten.

[Weiter zu den Experimenten](#)

[Zurück zum Inhaltsverzeichnis](#)

4 Untersuchungen zum Stofftransport durch Kernspurfilter und Mikrokanäle

Der Stoffmengenfluß durch die verwendeten Flußrestriktoren (Kenndaten siehe Tab. 3.1–3) hängt von verschiedenen Systemparametern ab, wie im vorangegangenen Kapitel 3 gezeigt worden ist. Da diese Abhängigkeiten für eine Nutzung des Reagenzfreisetzungssystems wichtig sind, wurde, nach einer Überprüfung der Präzision des Stoffmengenflusses und der Qualität der Kernspurfilter, der Einfluß folgender Parameter untersucht:

- Druckdifferenz am Flußrestriktor
- Flußrate des Akzeptorstroms
- gelöste Substanz in der Vorratslösung
- Konzentration der Vorratslösung
- Temperatur der Vorratslösung

4.1 Meßwerterfassung

Durch die Funktionsweise des Reagenzfreisetzungssystems und den Aufbau des Meßsystems (Abschnitt 3.1.4) stellt sich erst nach einer Konditionierungsphase eine konstante Konzentration ein. Die Dauer dieser Phase ist in erster Linie durch die Flußrate des Akzeptorstroms, die Länge und den Durchmesser der verwendeten Schläuche und das Volumen der Meßzelle des Detektors bestimmt. Die folgende Abb. 4.1–1 zeigt einen typischen Meßwertverlauf zu Beginn einer Messung.

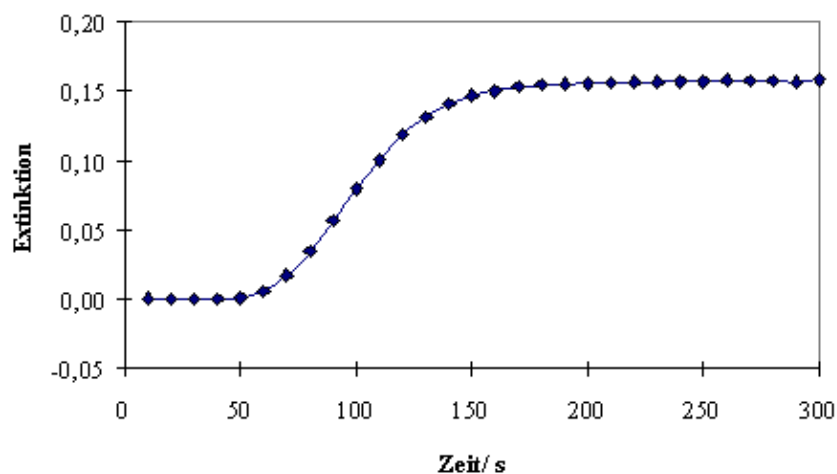


Abb. 4.1–1: Typischer Verlauf der Meßwerte zu Beginn einer Messung

Ein Vergleich der Dauer der Konditionierungsphasen (Abb. 4.1–2) zwischen einer im Vorfeld manuell verdünnten Natriumnitrat-Lösung ($c = 0,016 \text{ mmol/L}$) und mit dem Reagenzfreisetzungssystem (KSF (0,01)) verdünnten Lösungen aus Salpetersäure, Natriumnitrat und

Magnesiumnitrat (je $c_{unverd.} = 1 \text{ mol/L}$; $\dot{V} = 1,44 \text{ mL/min}$) zeigt, daß die Konditionierungsphase zu ca. 2/3 durch ein Spülen des Meßsystems und nur zu ca. 1/3 durch die Stabilisierung des Stoffmengenflusses durch die Poren des Kernspurfilters verursacht wird.

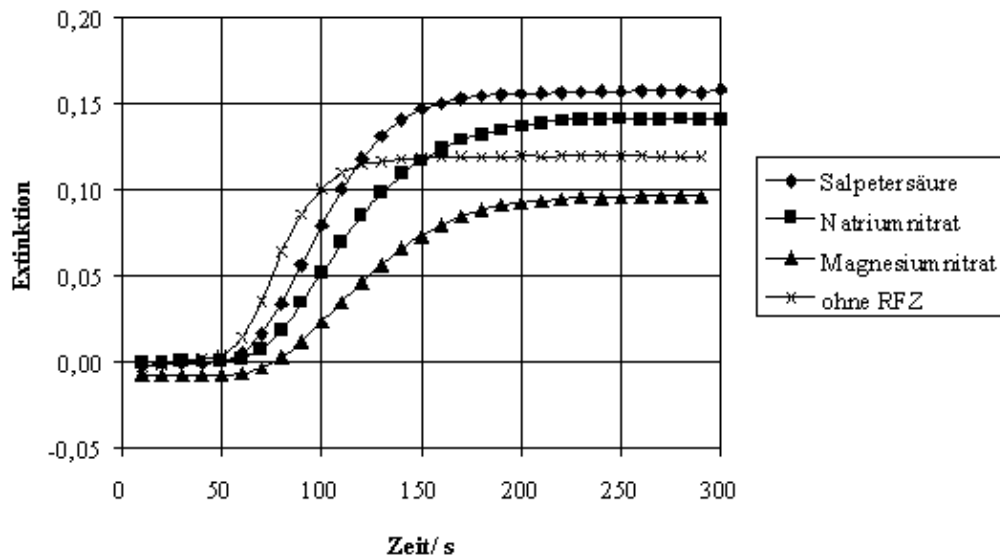


Abb. 4.1–2: Dauer der Konditionierungsphase im Vergleich

Außerdem ist zu beobachten, daß die Dauer der Konditionierungsphase substanzabhängig ist. Damit die Konditionierungsphase bei allen Substanzen sicher abgeschlossen ist, wurde diese in den nachfolgenden Messungen auf jeweils fünf Minuten bei einer Flußrate von 1,0 mL/min festgelegt.

Generell gilt, daß die Zeit der Konditionierungsphase linear von der Flußrate des Akzeptorstroms abhängt. Durch eine Erhöhung der Flußrate kann die Wartezeit bis zur Konzentrationskonstanz verringert werden.

Bei der Auswertung der folgenden Untersuchungen wurden unter Nutzung der automatischen Meßdatenerfassung und –auswertung (Abschnitt 3.1.4) Mittelwerte aus Meßwerten gebildet, die über einen Zeitraum von 5 – 15 min in einem Zeitabstand von 10 – 60 sec (je nach Aufgabenstellung) registriert wurden, um die Konzentrationskonstanz der verdünnten Lösung zu überprüfen.

Die Konzentrationen der verdünnten Lösungen wurden aus den Meßdaten mittels einer täglich neu erstellten 5–Punkt–Kalibrierung berechnet.

4.2 Präzision des Stoffmengenflusses durch Kernspurfilter und Mikrokanäle

Zur Ermittlung der Präzision des Stoffmengenflusses durch die Flußrestriktoren im Hinblick auf die geforderte Präzision des Reagenzfreisetzungssystems als Kalibriersystem wurden die relativen Standardabweichungen aus Messungen der Konzentration der verdünnten Lösung während eines Tages (drei Meßreihen) und an aufeinanderfolgenden Tagen (drei Tage) ermittelt. Jede Meßreihe bestand aus Meßpunkten über einen Zeitraum von fünf bis zehn Minuten in einem Zeitabstand von 20 Sekunden. Die Meßreihen innerhalb eines Tages lagen 40 – 60 Minuten auseinander. Bei Verwendung einer Reagenzfreisetzungszelle ohne unteres Verschlusssystem (Abb. 3.1–2) wurde während dieser 40 – 60 Minuten Wartezeit der Akzeptorstrom mit verlangsamer Flußrate am

Flußrestriktor vorbeigefördert. Mit dieser Maßnahme wurden weitere Spülschritte vor einer erneuten Messung vermieden.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen der Konzentration der verdünnten Lösung, hergestellt durch den Kernspurfilter KSF (0,01) wurde am Meßsystem bestehend aus HPLC-Pumpe und Leitfähigkeitsdetektor in der beschriebenen Weise untersucht. In Abb. 4.2–1 sind die Mittelwerte der relativen Standardabweichungen der Messung der Konzentration der verdünnten Lösung innerhalb eines Tages und zwischen aufeinanderfolgenden Tagen für verschiedene Substanzen bei einer Flußrate des Akzeptorstroms von 1 mL/min dargestellt.

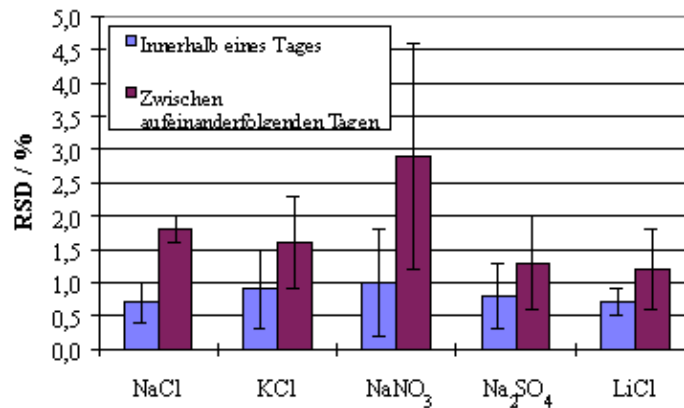


Abb. 4.2–1: Relative Standardabweichung (RSD) des Stoffmengenflusses (KSF (0,01))

In Abb. 4.2–1 ist zu erkennen, daß die relativen Standardabweichungen der Messung der Konzentration der verdünnten Lösung innerhalb eines Tages kleiner sind als an aufeinanderfolgenden Tagen. Zusätzlich weist die Konzentrationsmessung der Natriumnitrat-Lösung höhere Standardabweichungen und höhere Schwankungen auf als die Messungen der Konzentrationen der übrigen Salze.

Die Bestimmung der Präzision des Stoffmengenflusses durch den Kernspurfilter KSF (0,05) und den Mikrokanal beruht auf Untersuchungen einer Kaliumnitrat-Lösung ($c_{unverd.} = 0,36 \text{ mol/L}$) an einem Meßsystem bestehend aus Photometer und Schlauchpumpe. In Tab. 4.2–1 sind die Mittelwerte der Standardabweichungen der Konzentrationsmessungen der Konzentrationen der verdünnten Lösungen durch die verschiedenen Flußrestriktoren innerhalb eines Tages und zwischen unterschiedlichen Tagen verglichen. Für den Kernspurfilter KSF (0,01) sind in der Rubrik $RSD_{\text{Von Tag zu Tsg}}$ zusätzlich die Schwankungen der relativen Standardabweichungen der Konzentrationsmessungen unterschiedlicher Analytlösungen angegeben.

Tab. 4.2 –1: Vergleich der relativen Standardabweichungen der Konzentrationsmessungen verschiedener verdünnter Lösungen durch unterschiedliche Flußrestriktoren

Flußrestriktor	$RSD_{\text{Innerhalb eines Tages}}$	$RSD_{\text{Von Tag zu Tag}}$
KSF (0,01)	$0,8 \pm 0,5$	$1,8 \pm 0,8$
KSF (0,05)	$4,2 \pm 1,6$	6,8
Mikrokanal	$0,6 \pm 0,4$	1,6

Die relativen Standardabweichungen der Konzentrationsmessungen der verdünnten Lösungen durch den Kernspurfilter KSF (0,01) und durch den Mikrokanal sind vergleichbar. Sie schwanken innerhalb eines Tages um 1 % und an aufeinanderfolgenden Tagen um ca. 2 %. Im Gegensatz dazu sind die

relativen Standardabweichungen der Konzentrationsmessungen der verdünnten Lösungen durch den Kernspurfilter KSF (0,05) insgesamt höher und schwanken innerhalb eines Tages um 4 % und an aufeinanderfolgenden Tagen um 7 %.

4.3 Schwankungen in der Kernspurfilterqualität

Zur Untersuchung der Schwankungen in der Qualität des Kernspurfiltermaterials wurde der Stoffmengenfluß von Natriumnitrat-Lösung durch den Kernspurfilter KSF (0,01) von drei unterschiedlichen Kernspurfiltern aus der gleichen Charge bestimmt. Dazu wurden an je zwei aufeinanderfolgenden Tagen Mittelwerte von Meßdaten über einen Zeitraum von je 60 min gebildet (Abb. 4.3–1). Die relative Standardabweichung der Volumenflußdichte durch verschiedene Teile des Kernspurfilters KSF (0,01) liegt bei 4,3 %. Dieses Ergebnis beweist die Homogenität der verwendeten Kernspurfilter, die zu einer guten Reproduzierbarkeit der Verdünnung mit Hilfe dieses Flußrestriktors führt.

Zum Einbau des Kernspurfilters in die Reagenzfreisetzungszelle muß diese aus dem Meßsystem entfernt, vollständig auseinander genommen und wieder zusammengesetzt werden. Daher wird anhand dieser Messungen auch die Robustheit des Meßsystems und die Wiederholbarkeit des Einbaus des Kernspurfilters in die Reagenzfreisetzungszelle demonstriert.

Aufgrund der hohen mechanischen und chemischen Stabilität des Kernspurfiltermaterials war ein Auswechseln des Kernspurfilters im Laufe der weiteren Versuche nicht notwendig.

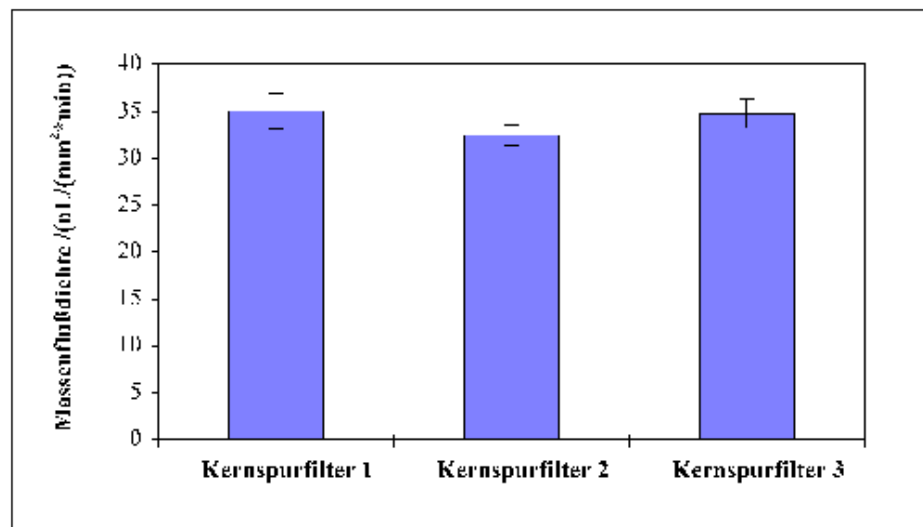


Abb. 4.3–1: Schwankungen der Volumenflußdichte durch verschiedene Kernspurfilter (KSF (0,01))

4.4 Untersuchungen des Einflusses unterschiedlicher Systemparameter auf den Stoffmengenfluß

4.4.1 Untersuchungen der Druckabhängigkeit

Wie in Abschnitt 3.2.2.2 gezeigt, hängt es vom vorliegenden Transportmechanismus ab, ob die Druckdifferenz einen Einfluß auf den Stoffmengenfluß hat. Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit des Stoffmengenflusses durch die Kernspurfilter und den Mikrokanal wurde ein Versuchsaufbau, wie in den Abbildungen 3.1–6 und 3.1–7 dargestellt, genutzt.

4.4.1.1 Stabilisierung des Kernspurfilters gegen Druckeinflüsse

Zur Messung der Druckabhängigkeit des Stoffmengenflusses durch den Kernspurfilter KSF (0,01) wurde ein Meßbereich von $\Delta p = -40$ hPa bis $+40$ hPa ausgewählt (siehe Versuchsaufbau Abb. 3.1–8). Die Druckdifferenz wurde durch die Änderung der Höhe des Überlaufgefäßes in Bezug zur Höhe des Flußrestriktors variiert. Eine negative Druckdifferenz ($-\Delta p$) wurde dadurch erzeugt, daß sich das Überlaufgefäß über dem Flußrestriktor, eine positive Druckdifferenz ($+\Delta p$) dadurch, daß sich das Überlaufgefäß unter dem Flußrestriktor befand.

Die ersten Messungen zur Untersuchung der Druckabhängigkeit ergaben einen nach den besprochenen Transporttheorien nicht zu erklärenden Trend, dessen Meßergebnisse in Abb. 4.4–1 mit der Beschriftung "Lochschablone, einseitig" wiedergegeben sind. Aufgetragen ist in diesem Diagramm eine prozentuale Abweichung der Konzentration vom Mittelwert der Konzentrationen von $+10$ bis $+40$ hPa Druckdifferenz. Dieser Mittelwert ist als Bezugspunkt gewählt worden, da in diesem Druckdifferenzbereich die Konzentrationen der verdünnten Lösungen nur gering voneinander abweichen. Je höher das Überlaufgefäß über dem Flußrestriktor stand, desto größer wurde die Konzentration der verdünnten Lösung. Theoretisch sollte aber die Konzentration absinken, da die Akzeptorlösung bei diesem Versuchsaufbau von unten gegen den Kernspurfilter drückt und somit der konvektive Stoffmengenfluß durch den Kernspurfilter vom Akzeptorkanal in den Reservoirkegel strömen sollte.

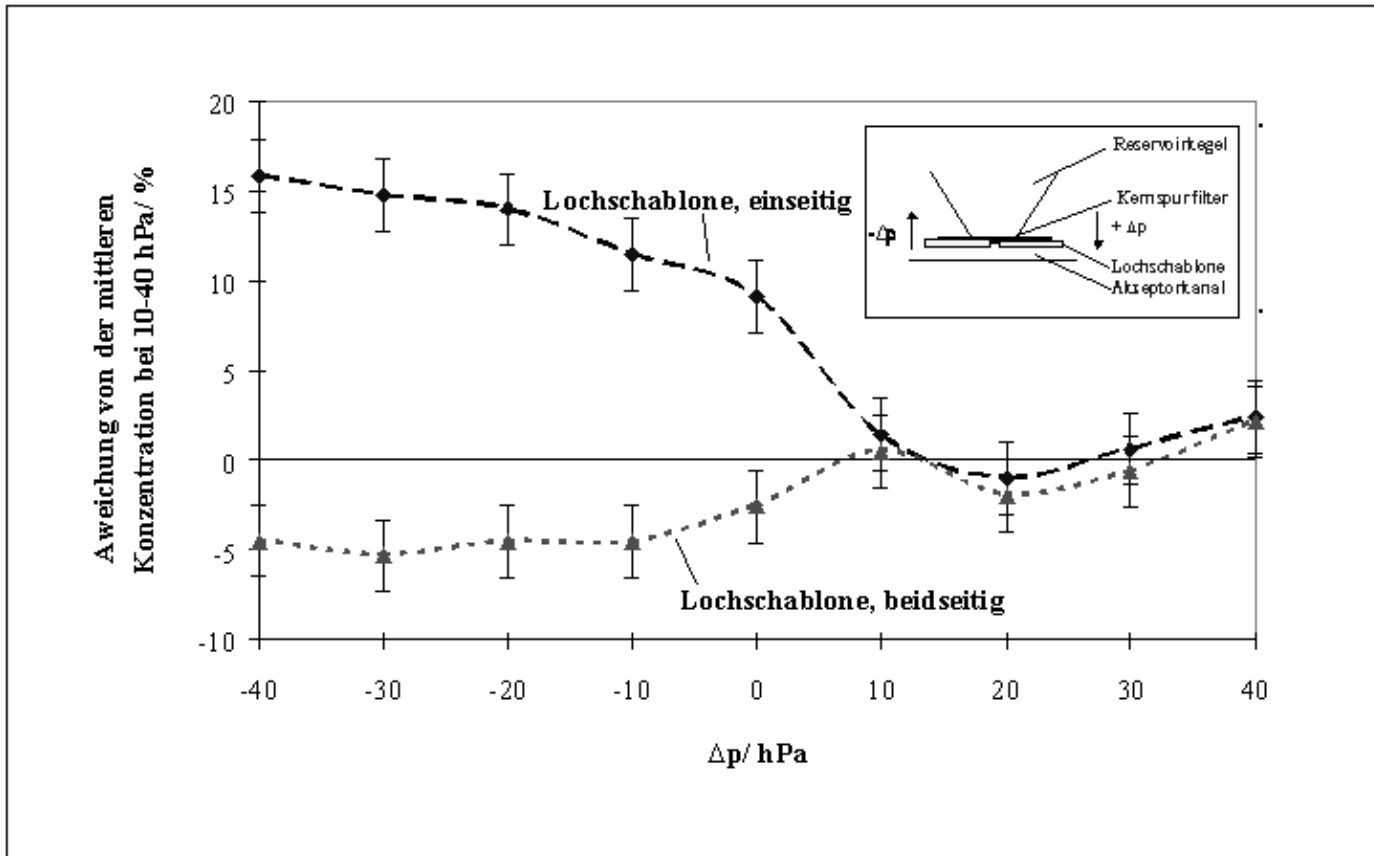


Abb. 4.4–1: Stabilisierung des Kernspurfilters gegen Druckeinflüsse

Eine genaue Betrachtung des Aufbaus der Reagenzfreisetzungszelle erklärt diesen Effekt (Abb. 3.1–2; Ausschnitt in Abb. 4.4–1): Die Kernspurfilterfläche wird durch eine Lochschablone bestimmt, die zwischen dem Kernspurfilter und dem Akzeptorkanal angebracht ist. Der Kernspurfilter selbst liegt zwischen der Lochschablone und der unteren Kegelöffnung des Reservoirkegels, die einen größeren Durchmesser als die Lochschablone hat. Ist der Druck unterhalb des Kernspurfilters kleiner als oberhalb ($+\Delta p$), wird der Kernspurfilter fest gegen die Lochschablone gedrückt. Ist aber der Druck unterhalb des Kernspurfilters größer ($-\Delta p$), kann sich der Kernspurfilter leicht anheben, da die obere Kegelöffnung einen größeren Radius hat und der Kernspurfilter sehr dünn ($6\ \mu\text{m}$) und nicht starr ist. Dies führt zu einer vergrößerten Fläche durch die ein diffusiver Stoffmengenfluß erfolgt. Der gemessene Anstieg der Konzentration bei einer Änderung der Druckdifferenz von $\Delta p = 0$ auf $-40\ \text{hPa}$ um $5\ \%$ entspricht einer Vergrößerung des Radius um $15\ \mu\text{m}$ (Dicke von Aluminiumfolie).

Der beobachtete Effekt wird durch einen stabilisierten Einbau des Kernspurfilters mit Hilfe einer doppelten Lochschablone verhindert. Zur Herstellung dieser Lochschablone wurden zwei Plexiglas-Platten ($2,5\ \text{cm}$) an einem Ende zusammengeklebt und ein Loch gleichzeitig durch beide Platten gebohrt, damit die beiden resultierenden Löcher auch nach einem Einbau in die Reagenzfreisetzungszelle exakt übereinanderliegen. Wird der Kernspurfilter zwischen die Plexiglasplatten gelegt, hat er von beiden Seiten die gleiche begrenzende Fläche und kann sich nicht mehr von der Schablone abheben. Das Ergebnis der Messungen ist ebenfalls in Abb. 4.4–1 mit der Beschriftung "Lochschablone, beidseitig" dargestellt. In diesem Fall wird die Konzentration der verdünnten Lösung mit bei negativen Druckdifferenzen wie erwartet niedriger. Zusätzlich ist die Abhängigkeit des Stoffmengenflusses von der angelegten Druckdifferenz geringer geworden (von $+15\ \%$ auf $-5\ \%$).

4.4.1.2 Einfluß der Druckdifferenz auf den Stoffmengenfluß

Wie in Abschnitt 3.2.2.2 gezeigt, hat die Änderung der Druckdifferenz einen mit ansteigender Porengröße wachsenden Einfluß auf den Stofftransport. Der Einfluß der Druckdifferenz auf den Stoffmengenfluß wurde für die Kernspurfilter KSF (0,01), KSF (0,05) und den Mikrokanal in einem Bereich von 0 bis $47\ \text{hPa}$ untersucht, indem der Unterdruck unter dem Flußrestriktor stufenweise erhöht wurde. Im folgenden Diagramm (Abb. 4.4–2) ist die Druckabhängigkeit der Volumenflußdichten durch die verschiedenen Flußrestriktoren dargestellt (Meßparameter: Tab. 4.4–1).

Tab. 4.4–1: Meßparameter zur Untersuchung der Druckabhängigkeit des Stoffmengenflusses

	Substanz	Konzentration der Vorratslösung $/(mol/L)$	Kernspurfilterfläche $/mm^2$	Flußrate des Akzeptorstoffes $/(mL/min)$
KSF (0,01)	NaNO_3	1,00	1,13	1,00
KSF (0,05)	KNO_3	0,36	0,50	1,00
Mikrokanal	NaNO_3	0,16	—	1,30

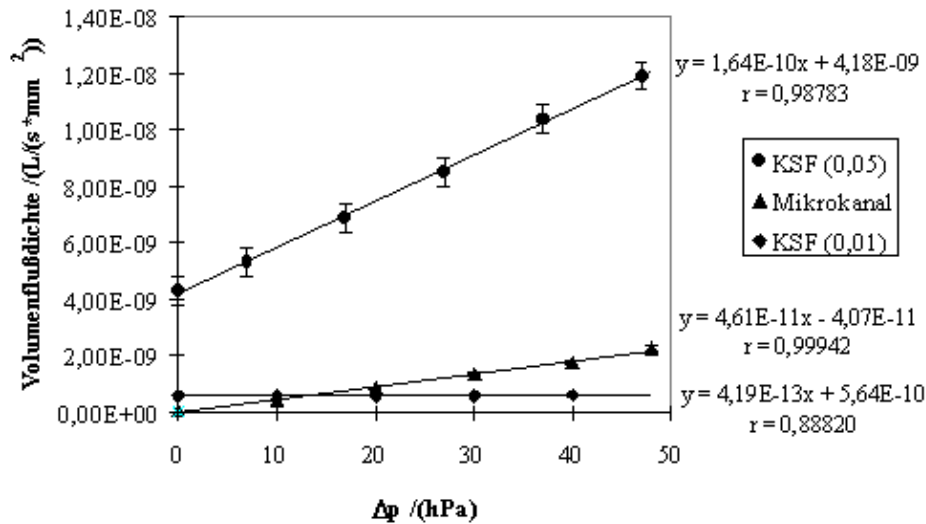


Abb. 4.4-2: Einfluß der Druckdifferenz auf die Volumenflußdichte

In Abb. 4.4-2 ist zu erkennen, daß die Empfindlichkeit der Volumenflußdichte gegen eine Änderung der am Flußrestriktor anliegenden Druckdifferenz in der Reihenfolge KSF (0,01) < Mikrokanal < KSF (0,05) zunimmt. Der konvektive Anteil steigt wie nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille zu erwarten ist, linear an. Der y-Achsenabschnitt ($\Delta p = 0$) entspricht der diffusiven Volumenflußdichte, die für den Mikrokanal nicht meßbar, für den Kernspurfilter KSF (0,01) über den gesamten Druckbereich konstant bleibt und für den Kernspurfilter KSF (0,05) am größten ist. Zusätzlich zeigt sich, daß die Volumenflußdichte durch den Kernspurfilter KSF (0,05) höher ist als die vergleichbaren Volumenflußdichten des Mikrokanals und des Kernspurfilters KSF (0,01).

4.4.2 Flußrate des Akzeptorstroms: Einstellung der Konzentration und Einfluß auf den Stoffmengenfluß

Das Reagenzfreisetzungssystem ermöglicht die kontinuierliche Herstellung von Lösungen in unterschiedlichen Konzentrationen, indem die Flußrate des Akzeptorstroms verändert und alle anderen Parameter konstant gehalten werden. Je höher die Flußrate des Akzeptorstroms ist, desto größer ist das Volumen mit dem sich die permeierte Substanz vermischt und desto geringer ist die Konzentration des Analyten in der verdünnten Lösung. Diese ist somit umgekehrt proportional zur Flußrate des Akzeptorstroms.

In Abb. 4.4-3 ist ein Verlauf der Meßwerte für eine stufenweise Veränderung der Flußrate des Akzeptorstroms von 3,0 auf 1,0 mL/min (3,0; 2,4; 1,4; 1,2 und 1,0 mL/min) dargestellt. Die Messungen wurden mit dem Meßsystem HPLC-Pumpe / Leitfähigkeitsdetektor aufgenommen.

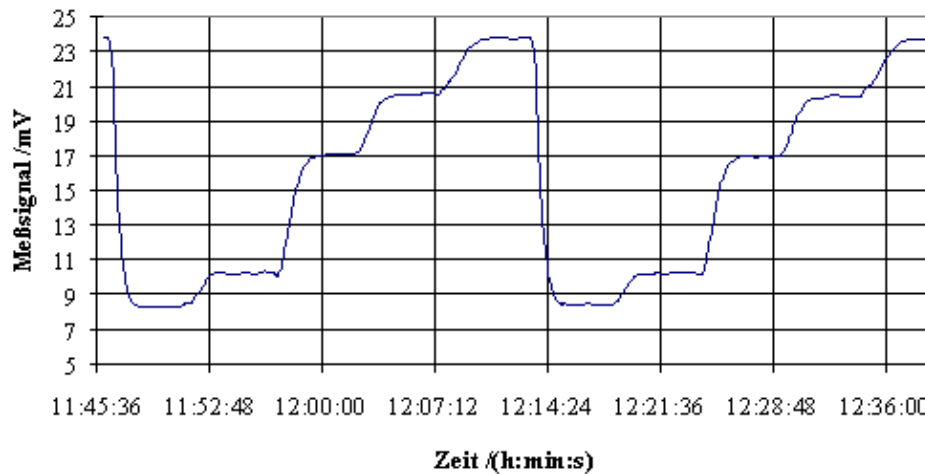


Abb. 4.4-3: Meßwertverlauf: Stufenweise Veränderung der Flußrate der Akzeptorlösung

Weiter bewirkt eine Änderung der Flußrate auch eine Druckänderung im Meßsystem (Abb. 3.1-9), die sich linear auf den konvektiven Stoffmengenfluß auswirkt. Für den Kernspurfilter KSF (0,01) und für den Mikrokanal wurde die Abhängigkeit des Stoffmengenflusses von der Flußrate des Akzeptorstroms in einem typischen Parameterbereich bestimmt (Abb. 4.4-4 und Abb. 4.4-5). Für den Kernspurfilter lag der Arbeitsbereich zwischen 0,8 und 3,0 mL/min ($\Delta p_{\text{Schlauch}} = 8,4 - 42 \text{ hPa}$) und für den Mikrokanal zwischen 1,0 und 5,0 mL/min ($\Delta p_{\text{Schlauch}} = 25 - 125 \text{ hPa}$).

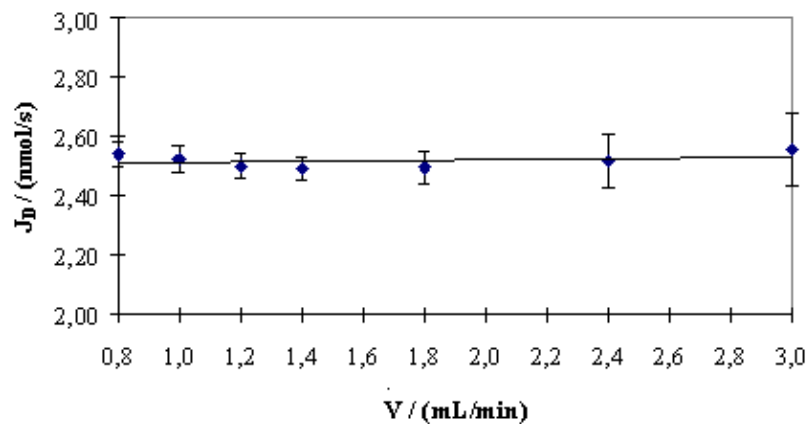


Abb. 4.4-4: Einfluß der Flußrate des Akzeptorstroms auf den Stoffmengenfluß (KSF (0,01)) (Meßparameter: Kaliumchlorid; $c_{\text{unverd}} = 0,68 \text{ mol/L}$; Kernspurfilterfläche $1,13 \text{ mm}^2$; $\Delta p = 20 \text{ hPa}$ (+ 8,4 bis 42 hPa) Schlauch: $l = 0,5 \text{ m}$; $d = 0,8 \text{ mm}$)

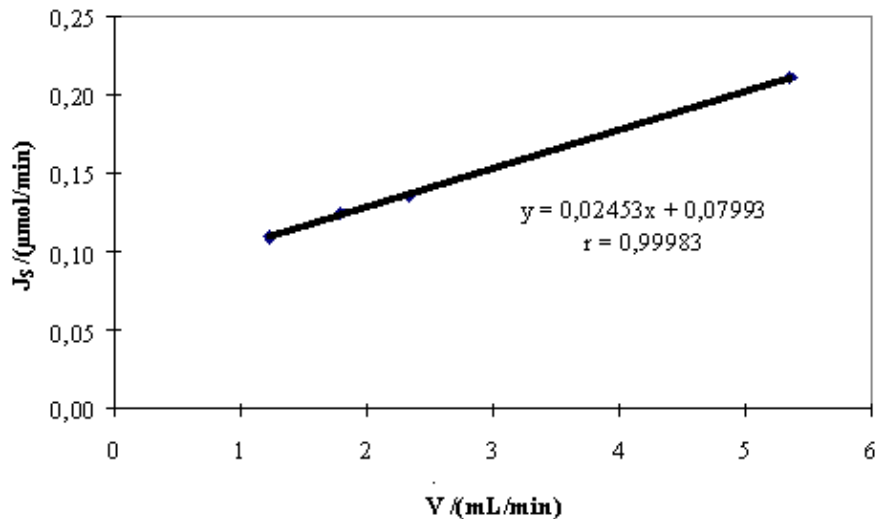


Abb. 4.4–5: Einfluß der Flußrate des Akzeptorstroms auf den Stoffmengenfluß (Mikrokanal) (Meßparameter: Natriumnitrat; $c_{unverd.} = 0,16 \text{ mol/L}$; Schlauch: $l = 1,5 \text{ m}$; $d = 0,8 \text{ mm}$; $\Delta p = 120 \text{ hPa}$ (+ 25 bis 125 hPa))

Eine Änderung der Flußrate hat keine Auswirkungen auf den diffusiven Stoffmengenfluß durch die Kernspurfilter KSF (0,01). Zu erkennen ist eine größere relative Standardabweichung der Stoffmengenflüsse der einzelnen Messungen mit einer Erhöhung der Flußrate. Der konvektive Stoffmengenfluß durch den Mikrokanal steigt mit geänderter Flußrate und somit geänderter Druckdifferenz linear an.

4.4.3 Einfluß der Substanz in der Vorratslösung auf den Stoffmengenfluß

Zur Untersuchung des Einflusses der Substanz in der Vorratslösung auf den diffusiven Stoffmengenfluß wurden verschiedene Salzlösungen untersucht (KSF (0,01)). Der Substanzeinfluß läßt sich auf die Substanzabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zurückführen. Nach dem 1. Fickschen Gesetz ist der Stoffmengenfluß linear vom Diffusionskoeffizienten abhängig. In Abb. 4.4–6 sind die erzielten diffusiven Volumenflüsse von Salzsäure, Natriumsulfat und den Chloriden einiger Alkalimetalle gegen deren Diffusionskoeffizienten aufgetragen (Zur Vergleichbarkeit der Stoffmengenflüsse verschieden konzentrierter Vorratslösungen ($c_{unverd.} = 0,68 \text{ mol/L}$; außer $c_{LiCl,unverd.} = 1,03 \text{ mol/L}$) wurde die Darstellung der Volumenflüsse gewählt; siehe Abschnitt 3.2.1).

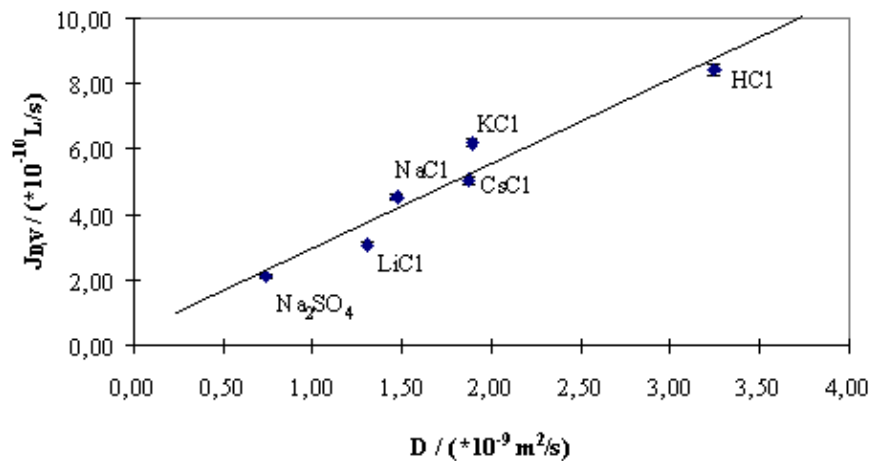


Abb. 4.4-6: Abhängigkeit des diffusiven Volumenflusses von der Substanz (KSF (0,01))

4.4.4 Einfluß der Konzentration der Vorratslösung auf den Stoffmengenfluß

Neben der Substanzabhängigkeit weist der Diffusionskoeffizient auch eine Konzentrationsabhängigkeit auf. Die Änderung der Konzentration der Vorratslösung wird zur Grobeinstellung des Konzentrationsbereichs der verdünnten Lösungen genutzt. Der Einfluß der Konzentration der Vorratslösung auf den diffusiven Stoffmengenfluß durch den Kernspurfilter KSF (0,01) wurde für Lösungen mit fünf unterschiedlichen Konzentrationen im Bereich von $c = 0,68$ bis $3,07$ mol/L (LiCl: $1,03 - 4,43$ mol/L) der Salze Natriumchlorid, Lithiumchlorid, Natriumnitrat und Kaliumchlorid untersucht (Abb. 4.4-7).

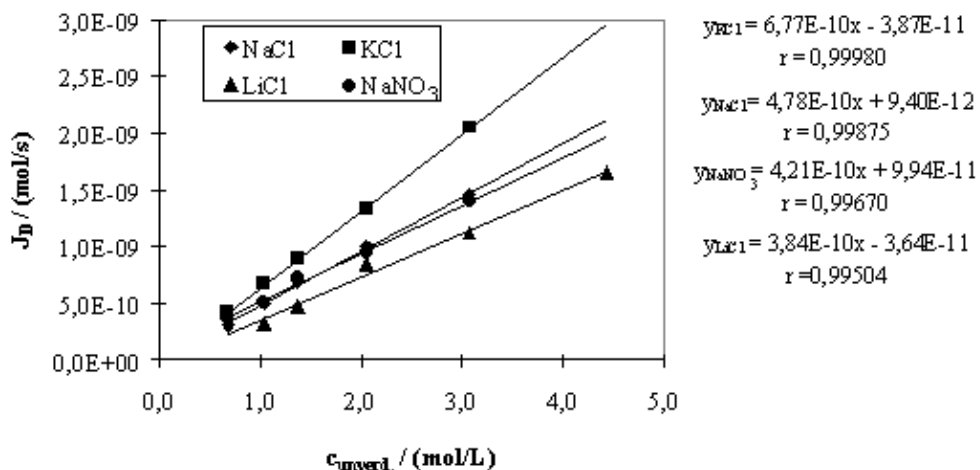


Abb. 4.4-7: Einfluß der Konzentration der Vorratslösung auf den Stoffmengenfluß (KSF (0,01))

Neben der im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Substanzabhängigkeit des Stoffmengenflusses ist zu erkennen, daß mit einer Änderung der Konzentration der Vorratslösung der Stoffmengenfluß linear anwächst. Aus diesen Untersuchungen kann geschlossen werden, daß im betrachteten Konzentrationsbereich die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vernachlässigbar klein ist.

4.4.5 Einfluß der Zusammensetzung der Vorratslösung auf den Stoffmengenfluß

Für eine Anwendung des Reagenzfreisetzungssystems zur Herstellung von Multielement-Standardlösungen ist wichtig, ob sich der Stoffmengenfluß von Elektrolyten in Mischungen gegenseitig beeinflusst. Zu diesem Zweck wurden unterschiedliche Mischungen aus Natriumchlorid und Natriumnitrat mittels Ionenchromatographie untersucht. Bei der Zusammensetzung der Mischungen wurde die Konzentration des Natriumnitrats konstant gehalten ($c = 172,12 \text{ g/L}$) und die Konzentration des Natriumchlorids variiert ($c = 42,67; 88,31 \text{ und } 214,60 \text{ g/L}$). Die prozentualen Anteile der Salze an der Zusammensetzung der Lösung sind in Tab. 4.4-1 zusammengefaßt.

Tab. 4.4-1: Prozentualen Anteile der Zusammensetzung der untersuchten Mischungen

	Natriumchlorid	Natriumnitrat
Mischung 1	20 % (m/v)	80 % (m/v)
Mischung 2	34 % (m/v)	66 % (m/v)
Mischung 3	55 % (m/v)	45 % (m/v)

Die Wahl der Trennsäulen, der Eluenten und der Konzentrationsbereiche erfolgte nach ISO 10304 [Z]. Die chromatographischen Bedingungen sind im Anhang 9.2 beschrieben. Je zwölf Proben pro Mischung wurden am selben Tag mit Hilfe der Ionenchromatographie untersucht, nachdem sie bei einer Flußrate des Akzeptorstroms von 1 mL/min mit Hilfe eines Probennehmers gesammelt (vier Proben pro Meßtag) und bis zum Zeitpunkt der Messung bei -18 °C aufbewahrt worden waren. Die Ergebnisse der Untersuchungen des Einflusses der Zusammensetzung der Vorratslösung auf die Volumenflüsse sind in Abb. 4.4-8 dargestellt. Dort ist zu erkennen, daß mit zunehmendem Chlorid-Anteil der Volumenfluß des Nitrats stark und der Volumenfluß des Chlorids gering absinken.

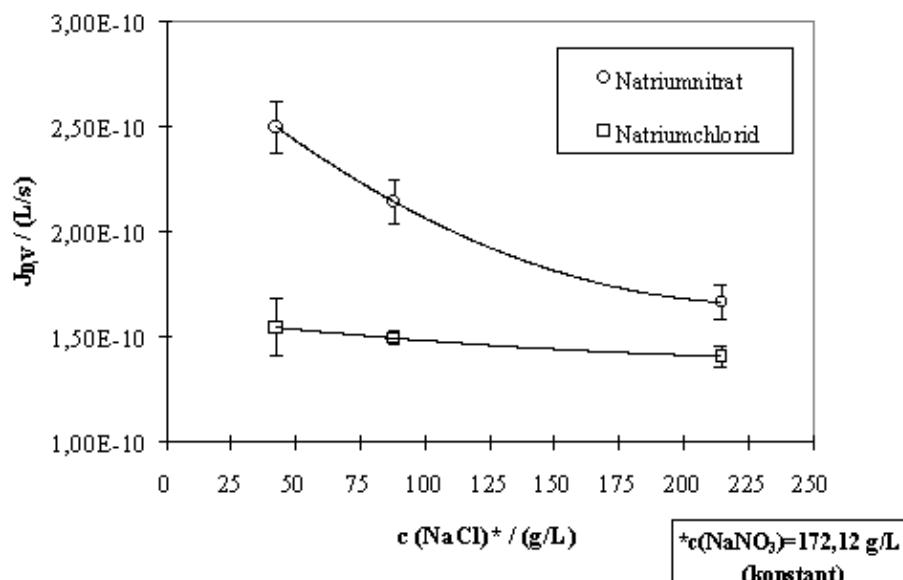


Abb. 4.4–8: Einfluß der Zusammensetzung der Vorratslösung auf den diffusiven Volumenfluß (KSF (0,01))

4.4.6 Einfluß der Temperatur der Vorratslösung auf den Stoffmengenfluß

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Stoffmengenflusses von der Temperatur wurde die Reagenzfreisetzungszelle in einem Säulenofen mit Peltierelement für die HPLC und das Lösungsmittel mit Hilfe eines Wasserbades im Bereich von 10 – 40 °C thermostatisiert. Die Reagenzfreisetzungszelle und das Lösungsmittel wurden 1 h vor den Messungen auf die gewünschte Temperatur vortemperiert. Wie bereits in den Abschnitten 3.2.2.3 und 3.2.2.4 beschrieben, bewirkt die Temperatur eine Änderung der Viskosität der Vorratslösung und des Diffusionskoeffizienten. Die Abhängigkeit des Stoffmengenflusses von der Temperatur wurde sowohl für den KSF (0,01) als auch für den Mikrokanal untersucht.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des diffusiven Stoffmengenflusses durch den Kernspurfilter KSF (0,01) wurde jede Messung an drei unterschiedlichen Tagen wiederholt und pro Tag über 3 h je neun Proben mit Hilfe eines Probensammlers genommen. Diese Proben wurden am folgenden Tag bei Raumtemperatur gemessen, um Fehler durch die Temperaturempfindlichkeit der anschließenden Leitfähigkeitsmessung auszuschließen. In Abb. 4.4–9 ist zu erkennen, daß der Stoffmengenfluß mit steigender Temperatur anwächst. Der Stoffmengenfluß und damit auch die Konzentration der verdünnten Lösung ändert sich in einem Temperaturbereich von 10 – 40 °C um 113 %.

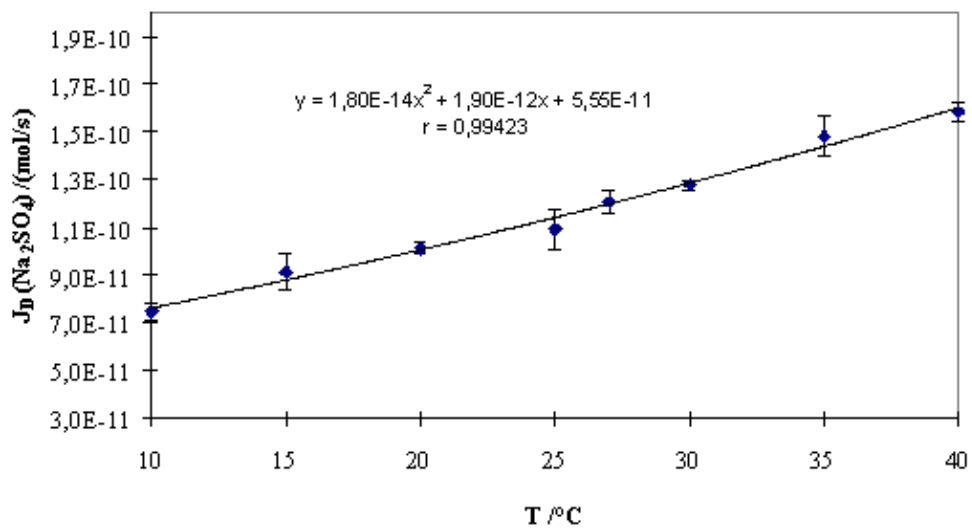


Abb. 4.4–9: Einfluß der Temperatur auf den Stoffmengenfluß (KSF (0,01)) (Natriumsulfat; $c_{unverd.} = 0,5 \text{ mol/L}$; Flußrate: 1 mL/min; Kernspurfilterfläche: $1,13 \text{ mm}^2$)

Die Temperaturabhängigkeit des konvektiven Stoffmengenflusses durch den Mikrokanal wurde ebenfalls im Bereich von 10 – 40 °C anhand photometrischer Nitratmessungen untersucht. In Abb. 4.4–10 ist zu sehen, daß der konvektive Stoffmengenfluß wie erwartet mit der Temperatur ansteigt. Die Konzentrationsänderung im betrachteten Temperaturbereich ist mit 47 % geringer als bei dem Kernspurfilter KSF (0,01).

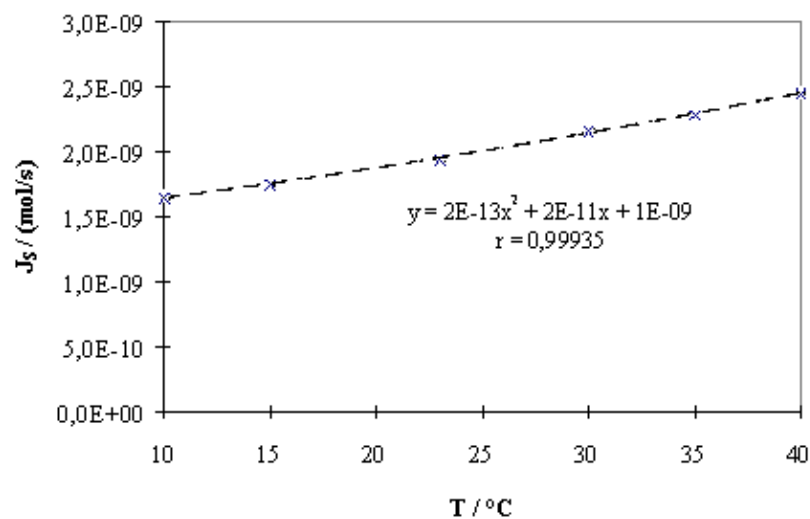


Abb. 4.4–10: Einfluß der Temperatur auf dem Stoffmengenfluß (Mikrokanal) (Natriumnitrat; $c = 1 \text{ mol/L}$; Flußrate des Akzeptorstroms: 1,33 mL/min; $\Delta p = 155 \text{ hPa}$)

[Weiter zu den Ergebnissen und der Diskussion](#)

[Zurück zum Inhaltsverzeichnis](#)

5 Ergebnisse und Diskussion

Im vorangegangenen Kapitel 4 wurden Untersuchungen zum Einfluß verschiedener Systemparameter auf den Stoffmengenfluß durch verschiedene Flußrestriktoren dargestellt. In diesem Kapitel werden die Aufklärung des zutreffenden Transportmechanismus und die theoretische Berechnung des Stoffmengenflusses getrennt für die einzelnen Flußrestriktoren diskutiert. Im Vorfeld wird die Präzision der automatischen Verdünnung mit dem Reagenzfreisetzungssystem mit der Präzision anderer Verdünnungstechniken verglichen.

5.1 Präzision der automatischen Verdünnung mit dem Reagenzfreisetzungssystem

5.1.1 Vergleich der Präzision einer automatischen Verdünnung (Reagenzfreisetzungssystem) mit einer manuellen Verdünnung (Meßkolben und Pipette)

Die relative Standardabweichung des Analytgehaltes bei der Herstellung von verdünnten Lösungen durch automatische Verdünnung setzt sich aus folgenden mit einer Meßunsicherheit behafteten Schritten zusammen [38]: Herstellung der Vorratslösung, Stoffmengenfluß durch den Flußrestriktor, Fördermenge des Akzeptorstroms und Detektion. Sind die Präzisionen der einzelnen Schritte bekannt, kann aus der gemessenen Gesamt-Präzision auf die Präzision der Mikrodosierung (Reagenzfreisetzungszelle und Pumpe) geschlossen und mit der Präzision der manuellen Verdünnung verglichen werden. Zur Berechnung der Präzision von Verdünnungen sind die Gesetze der Fortpflanzung der Meßunsicherheiten [39] zu berücksichtigen.

Als Beispiel einer automatischen Verdünnung wird im folgenden die Verdünnung einer NaCl-Lösung um den Faktor 1:40.000 mit Hilfe des Reagenzfreisetzungssystems inklusive Kernspurfilter KSF (0,01) und einer HPLC-Pumpe mit anschließender Leitfähigkeitsdetektion betrachtet. Die in eine Varianzanalyse eingehenden Punkte für eine automatische Verdünnung mit dem Reagenzfreisetzungssystem und einer manuellen Verdünnung mit Meßkolben und Kolbenhubpipette sind in Abb. 5.1-1 dargestellt.

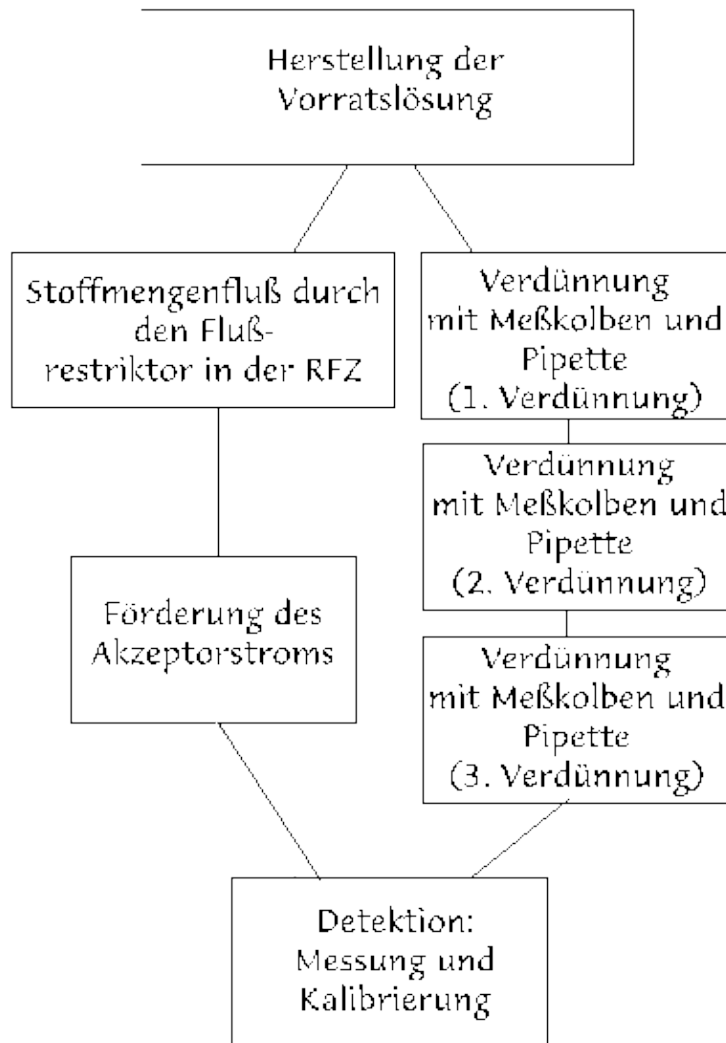


Abb. 5.1–1: In eine Varianzanalyse eingehenden Punkte für eine manuelle und eine automatische Verdünnung um den Faktor 1:40.000 im Vergleich

Die zur Berechnung der Fortpflanzung der Meßunsicherheiten wichtigen Parameter sind in Tab. 5.1–1 zusammengefaßt.

Tab. 5.1–1: Systemparameter zur Berechnung der Fortpflanzung der Meßunsicherheiten

Herstellung der Vorratslösung ($c = 80 \text{ g/L}$)	<u>Meßunsicherheit der Einwaage ($\sigma_{M, Waage}$):</u> 0,0003 g <u>Meßunsicherheit des Volumens eines Meßkolbens ($\sigma_{V, Meßkolben}$):</u> 0,1 mL, 0,04 mL (25 mL Meßkolben) <u>Meßunsicherheit des Pipettivolumens ($\sigma_{V, Pipette}$):</u> 2 μL (1000 μL Pipette Eppendorf); $3 \pm 1,5 \mu\text{L}$ (1000 μL Pipette) (Interne Überprüfung)
Detektion	<u>Leitfähigkeit ($A_{\text{Meßsignal}}$):</u> 4,70 μS ; <u>Mittelwert (\bar{x}):</u> 2 mg/L <u>Meßunsicherheit der Detektion der verdünnten Lösung ($\sigma_{\text{Meßsignal}}$):</u> 0,03 <u>Verfahrensstandardabweichung ($\sigma_{\text{Verfahren, Kalibrierfunktion}}$):</u> 0,05 $\mu\text{g/L}$

5.1.1.1 Bestimmung der Präzision bei der Herstellung der Vorratslösung

Zur Herstellung einer Natriumchlorid-Vorratslösung wurden 2,0000 g Natriumchlorid eingewogen und in einem Meßkolben mit Wasser auf 25 mL aufgefüllt. Nach Gl. 20

$$\frac{\sigma}{q} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{M_{Waage}}}{M_{Waage}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{V_{Meßkolben}}}{V_{Meßkolben}}\right)^2}$$

mit der Massenkonzentration $q = M_{Waage}/V_{Meßkolben}$ ergibt sich eine Präzision von

$$\frac{\sigma}{q} = \sqrt{\left(\frac{0,3}{2000}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{25}\right)^2} = 0,0016 = 0,16 \%$$

5.1.1.2 Bestimmung der Präzision der Detektion

Die Präzision der Detektion setzt sich aus der Meßunsicherheit der Leitfähigkeitsmessung und aus der Verfahrensstandardabweichung, ermittelt aus der Kalibrierfunktion, zusammen. Es gilt für die Präzision der gemessenen Leitfähigkeit λ nach Gl. 22

$$\frac{\sigma}{D} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{A_{Meßsignal}}}{A_{Meßsignal}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\text{Verfahrenskalibrierfunktion}}}{\bar{x}_{\text{Mittelwert, Kalibrierfunktion}}}\right)^2} \pm 2r \frac{\sigma_{A_{Meßsignal}}}{A_{Meßsignal}} \frac{\sigma_{\text{Verfahrenskalibrierfunktion}}}{\bar{x}_{\text{Mittelwert, Kalibrierfunktion}}}$$

und nach Einsetzen der Werte

$$\begin{aligned} \frac{\sigma}{D} &= \sqrt{\left(\frac{0,03}{4,70}\right)^2 + \left(\frac{0,00005}{2,00}\right)^2} \pm 2 \cdot 0,9994 \cdot \frac{0,03}{4,70} \cdot \frac{0,00005}{2,00} \\ &= 0,0064 \pm 0,0000032 = 0,64 \pm 0,000032 \%. \end{aligned}$$

Die Verfahrensstandardabweichung wurde aus acht Kalibrierfunktionen aus acht aufeinanderfolgenden Meßtagen ermittelt.

Die Präzision der Mikrodosierung ist die Summe aus der Präzision des Stoffmengenflusses durch den Flußrestriktor und die Präzision der Pumpe, die den Akzeptorstrom fördert. Daher resultiert der Relativfehler der Varianzen des Stoffmengenflusses aus der gemessenen Gesamt-Präzision von $1,8 \pm 0,8 \%$ (Tab. 4.2-1) weniger der Varianzen der Relativfehler der Einwaage (Gl. 21) und der Detektion (Gl. 23). Daraus ergibt sich eine Präzision der Mikrodosierung (RFS) von $1,0 \pm 0,8 \%$.

Zum Vergleich wird die Präzision einer manuellen Verdünnungen um denselben Verdünnungsfaktor betrachtet. Bei einer Verdünnung mit Meßkolben und einer Kolbenhubpipette tritt eine Gesamt-Präzision auf, der wie folgt berechnet wird (Gl. 24):

$$\frac{\sigma}{q} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{V_{Pipette}}}{V_{Pipette}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{V_{Meßkolben}}}{V_{Meßkolben}}\right)^2}$$

(Verdünnungsfaktor $q = V_{Pipette}/V_{Meßkolben}$)

Die Meßunsicherheit der Verdünnung wird um so kleiner, je größer die Volumina der verwendeten Geräte sind. Daher wird bei einem geforderten hohen Verdünnungsfaktor eine Verdünnung in mehrere Teilschritte zerlegt. In diesem Beispiel wird ein Verdünnungsfaktor von 1:40.000 durch eine dreifache Verdünnung unter Verwendung einer 1000 µL Kolbenhubpipette und eines 100 mL und eines 25 mL Meßkolbens erzielt.

Für eine einfache Verdünnung um den Faktor 1:100 gilt

$$\frac{\sigma}{q} = \sqrt{\left(\frac{2}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{100}\right)^2} = 0,00224 = 0,22 \%$$

und um den Faktor 1:40

$$\frac{\sigma}{q} = \sqrt{\left(\frac{2}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{25}\right)^2} = 0,00256 = 0,26 \%$$

Bei diesen Berechnungen sind die Angaben des Herstellers (Eppendorf, Hamburg) zur Präzision der verwendeten Geräte berücksichtigt. Die Überprüfung einer 1000 µL Kolbenhubpipette (Eppendorf, Hamburg) über einen Zeitraum von Mai 1996 bis September 1998 im Rahmen einer laborinternen Qualitätssicherung [40] ergab eine geringere Präzision von $3,0 \pm 1,5 \%$.

Werden diese Angaben zugrunde gelegt, ergibt sich bei einer Verdünnung um den Faktor 1:40.000 ein Gesamt-Präzision der Verdünnung von 0,7 % nach Herstellerangaben und $1,0 \pm 0,4 \%$ aus internen Überprüfungen. Die Präzision der manuellen Verdünnung um diesen Verdünnungsfaktor entspricht also der Präzision der automatische Verdünnung mit dem Reagenzfreisetzungssystem.

5.1.2 Vergleich der Präzision des Reagenzfreisetzungssystems mit anderen Verdünnungssystemen

Im Vergleich zu einigen bereits kommerziell angebotenen Verdünnungssystemen füllt das Reagenzfreisetzungssystem eine Lücke in bezug auf den Bereich des Verdünnungsfaktors und auf das Anwendungsspektrum. Im folgenden werden die Funktionsweisen einiger käuflicher Verdünnungssysteme vorgestellt und Gemeinsamkeiten und Unterschiede zum Reagenzfreisetzungssystem hervorgehoben.

5.1.2.1 Autoprep 50 (Perkin Elmer) / SIPS (Varian)

Der Autoprep 50 (Perkin Elmer) und SIPS (Sample Introduction Pump System; Varian) dienen als Ergänzung der Flammen-Atomabsorptions-Spektrometrie (F-AAS). Besonders für die F-AAS bietet sich, wie schon einleitend beschrieben, der Einsatz eines automatischen Verdünnungssystems an, da bei dieser Methode der lineare Konzentrationsbereich nur über eineinhalb bis zwei Dekaden reicht. Somit ist eine hohe Anzahl an Kalibrierlösungen mit Konzentrationen in äquidistanten Abständen notwendig, um Abweichungen von der Linearität der Kalibriergeraden zu erkennen. Verschiedene Verdünnungsschritte bei der Analyse von Proben sind außerdem häufig erforderlich, da die Konzentrationen der Analyten oft außerhalb des Meßbereichs liegen.

Das System Autoprep 50 besteht aus Magnetventilen, einer präzisen Kolbenpumpe, einer Probenschleife und einer auf das System abgestimmten Software. Die Funktionsweise beruht auf den Untersuchungen von Fang *et al.* [41]: Ein definiertes Volumen der zu verdünnenden Lösung (Probe) verdrängt einen Teil der Verdünnungsflüssigkeit in der Probenschleife, während die Waschflüssigkeit durch den Zerstäuber mit einem konstanten Volumenstrom angesaugt wird (je nach Zerstäuber 0 – 10 mL/min). Die in der Probenschleife verdünnte Lösung wird anschließend durch Umschalten der Magnetventile zur Detektionseinheit gefördert.

Das System SIPS besteht aus zwei Schlauchpumpen und einer Mischeinheit. In diesem System wird ein exaktes Volumen der zu verdünnenden Probe mit Hilfe einer Schlauchpumpe in die Verdünnungsflüssigkeit hineingefördert, die mit einer konstanten Förderrate zur Detektionseinheit gefördert wird [42].

Der kontinuierlich einstellbare Verdünnungsfaktor beider Systeme beträgt maximal 1:200 mit 0,2 – 2,0 % RSD (Autoprep 50) und 0,8 – 2,5 % RSD (SIPS).

5.1.2.2 Gilson Dilutor M 402

Der Dilutor M 402 der Firma Gilson ist ein Dosier- und Verdünnungsautomat, der flexibel zur diskreten Verdünnung von Lösungen eingesetzt werden kann. Er besteht aus Magnetventilen und einem Vorratsgefäß, in das sowohl Lösungsmittel, als auch die zu verdünnende Lösung mit Hilfe verschiedener Spritzen automatisch dosiert werden kann. Das Volumen der Spritzen variiert von 100 µL – 25 mL, wodurch ein maximaler Verdünnungsfaktor von 1:500 erreicht werden kann. Die relativen Standardabweichungen sind von dem Volumen der Spritze und dem pipettierten Volumen der zu verdünnenden Lösung abhängig und liegen laut der Angaben des Herstellers zwischen 0,15 und 0,8 %.

5.1.2.3 Reagenzfreisetzungssystem im Vergleich

Im Reagenzfreisetzungssystem wird zur Verdünnung einer Lösung neben der Reagenzfreisetzungszelle, ebenso wie in den übrigen Verdünnungssystemen, eine Pumpe zur Förderung der Verdünnungslösung (Akzeptorstrom) benötigt. Zusätzliche Magnetventile ermöglichen eine Automatisierung des Systems.

Im Vergleich zu den bisher käuflichen Verdünnungssystemen sticht das RFS dadurch hervor, daß der erreichbare Verdünnungsfaktor um das 5 bis 200fache höher und in einem größeren Bereich variierbar ist. Der hohe Verdünnungsfaktor ist in der Dosierung der zu verdünnenden Lösung durch einen Kernspurfilter oder Mikrokanal begründet. Die Variation des Verdünnungsfaktors bei dem RFS kann durch eine kontinuierliche Änderung der Fördermenge des Akzeptorstroms, eine Änderung der effektiven Kernspurfilterfläche (Wechsel der Lochschablone) oder durch eine Änderung des Flußrestriktors erfolgen. Dadurch kann für den Kernspurfilter KSF (0,01) der Bereich des Verdünnungsfaktors von 1:10.000 (Flußrate 0,5 mL/min; Durchmesser der Lochschablone 2,0 mm) bis auf 1:1.000.000 (Flußrate 10 mL/min; Durchmesser der Lochschablone 0,5 mm) ausgedehnt werden.

Durch einen Wechsel des Kernspurfilters von 0,01 µm Porendurchmesser auf 0,05 µm Porendurchmesser kann der Verdünnungsfaktor um eine Zehnerpotenz verringert werden, so daß sich ein Bereich von 1:1.000 bis 1:100.000 für die gleichen Parameter wie beim Kernspurfilter KSF (0,01) ergibt.

Durch die Verwendung von Kernspurfiltern mit einem größeren Porendurchmesser oder einer höheren Porendichte ist es möglich, den Verdünnungsfaktor weiter zu verkleinern und so in einen mit den käuflichen Verdünnungssystemen vergleichbaren Verdünnungsbereich zu gelangen. Diese Anwendung wurde in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht.

Im Gegensatz zu den Systemen Autoprep 50 und SIPS ist das RFS, wie der Dilutor M402, nicht auf eine Methode festgelegt, sondern kann flexibel in verschiedene Meßsysteme integriert werden. Im Gegensatz zum Dilutor M402 ist es mit dem RFS möglich, beliebige Volumina der gewünschten Lösung kontinuierlich herzustellen. In Tab. 5.1–2 sind die Merkmale der verschiedenen Verdünnungssysteme zusammengefaßt.

Tab. 5.1–2: Vergleich der verschiedenen Möglichkeiten der automatischen Verdünnung von Lösungen

Verdünnungssystem	Verdünnungsart	Verdünnungsfaktor	RSD / %
RFS (KSF 0,01)	kontinuierlich	1:40.000	0,2 – 1,8
Autoprep 50, Perkin Elmer, Überlingen, Deutschland	kontinuierlich	1:200 (max.)	0,2 – 2,0
SIPS, Varian, Darmstadt, Deutschland	kontinuierlich	1:200 (max.)	0,8 – 2,5
Gilson Dilutor M402, Gilson, Villiers-le-Bel, Frankreich	diskret	1:500 (max.)	0,15 – 0,8

Somit wird deutlich, daß das Reagenzfreisetzungssystem bestehend aus Kernspurfilter KSF (0,01) und HPLC-Pumpe, mit der gleichen Präzision zur Verdünnung von Lösungen eingesetzt werden kann wie andere bereits käufliche Verdünnungssysteme und wie Meßkolben und Pipette. Die Untersuchungen zu der Qualität der Kernspurfilter KSF (0,01) (Abschnitt 4.3) haben zusätzlich ergeben, daß die verwendeten Kernspurfilter eine hervorragende Homogenität aufweisen. Eine Verschlechterung der Präzision ist daher auch bei einem Wechsel des Filters nicht zu erwarten.

5.2 Stoffmengenfluß durch den Silizium-Mikrokanal

5.2.1 Allgemeines zur Verwendung von Mikrokanälen als Flußrestriktoren in der Reagenzfreisetzungszelle

Die Herstellung des verwendeten Silizium-Mikrokanals erfolgte am Fraunhofer-Institut für Festkörpertechnologie in München. Dort wird dessen Verwendung in einem miniaturisiertem Medikamenten-Dosiersystem untersucht [43]. In diesem System kommt es ebenso wie bei der Mikrodosierung mit der Reagenzfreisetzungszelle auf eine sehr präzise und zuverlässige Dosierung an.

Beim Einbau des Siliziumstäbchens mit dem eingezätzten Mikrokanal in die Reagenzfreisetzungszelle sind folgende Punkte zu beachten: Um ein Verstopfen des Mikrokanals zu vermeiden, sollte in einer staubfreien Umgebung gearbeitet werden. Weiter ist zu berücksichtigen, daß Silizium ein glasartiges zerbrechliches Material ist und das sehr dünne Siliziumstäbchen leicht beschädigt wird. Das Stäbchen sollte dicht in die Halterung für die Reagenzfreisetzungszelle eingeklebt sein, damit die Vorratslösung nicht am Stäbchen vorbei in den Akzeptorkanal gelangt. Während des Einklebens sollte darauf geachtet werden, daß kein Klebstoff auf die Öffnung oder in den Mikrokanal gerät. Der Einbau des Mikrokanals in die Reagenzfreisetzungszelle in der mechanischen Werkstatt des GKSS-Forschungszentrums fand nicht unter den optimalen staubfreien Bedingungen statt und von sieben vorrätigen Mikrokanälen konnten nur zwei zufriedenstellend eingeklebt werden.

Mit den beiden funktionstüchtigen Reagenzfreisetzungszellen konnte jeweils nur einige Meßtage gearbeitet werden, da trotz Filtrieren der Vorratslösung mit Einmal-Membranfiltern mit einer Porengröße von 0,2 µm und sorgfältiger Abdeckung des Reservoirkegels der Mikrokanal irreversibel

verstopfte. Der Mikrokanal konnte weder durch Spülen mit Wasser, um eine eventuelle Kristallisation der Vorratslösung im Mikrokanal zu entfernen, noch mit Hilfe eines starken Pressluftstroms, um eventuelle Partikel aus dem Mikrokanal zu verdrängen, gereinigt werden. Zum Vergleich: Die kleinsten mit dem Auge erkennbaren Partikel sind ca. 30 µm, Pflanzenpollen 10 – 100 µm und Algen bis zu wenige µm groß [14] und liegen somit im Bereich der Abmessungen des Mikrokanals (18·20 µm²).

Ein verbesserter Schutz des Mikrokanals vor Kontaminationen würde die Verwendung des Mikrokanals zu einem geeigneten Flußrestriktor im Reagenzfreisetzungssystem machen, wie die nachfolgende Diskussion der Untersuchungen zeigt.

5.2.2 Einfluß der Druckdifferenz auf den Stoffmengenfluß durch den Mikrokanal

Die Untersuchung der Druckabhängigkeit des Stoffmengenflusses durch den Mikrokanal hat eine lineare Abhängigkeit ergeben (Abschnitt 4.4.1). Die theoretische Annahme, daß nur ein konvektiver Stoffmengenfluß vorliegt, bestätigt sich, da kein Stoffmengenfluß bei einer Druckdifferenz von 0 hPa meßbar ist. In Abb. 5.2–1 ist der berechnete konvektive Stoffmengenfluß (Gl. 11) mit dem gemessenen Stoffmengenfluß verglichen.

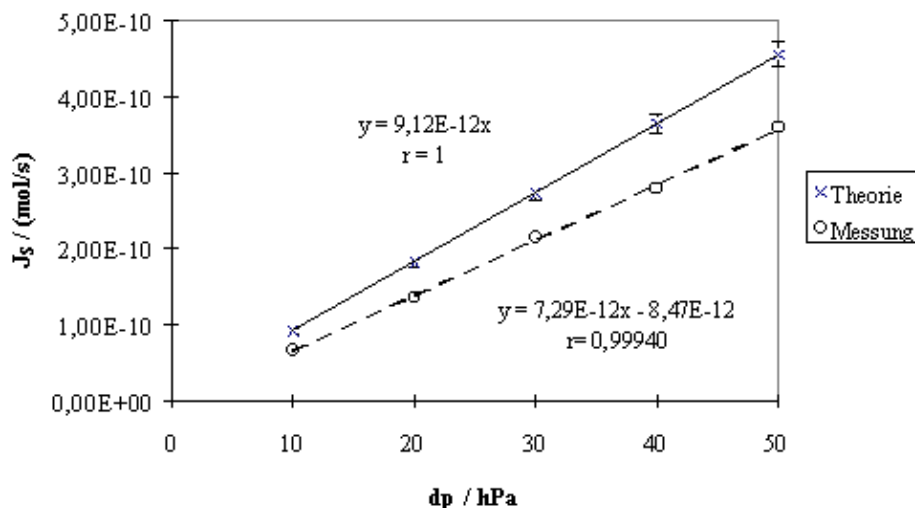


Abb. 5.2–1: Druckeinfluß: Vergleich der gemessenen mit den theoretischen Stoffmengenflüssen (Mikrokanal)

Die gemessenen Stoffmengenflüsse sind ca. 30 % geringer als die theoretischen und entsprechen den Stoffmengenflüssen durch einen Mikrokanal mit dem Kanalquerschnitt 17·19 µm² (statt 18·20 µm²). Daran ist zu erkennen, daß eine geringe Änderung des Querschnitts schon erhebliche Auswirkungen auf den Stoffmengenfluß hat. Der beobachtete kleinere Stoffmengenfluß kann aus einem Zusetzen des Mikrokanals während der Versuche und dadurch einer Verringerung des Kanalquerschnitts resultieren. Die Standardabweichungen der theoretischen Stoffmengenflüsse zeigen die Auswirkungen der Schwankungen der Kanalkantenlängen bei der Herstellung (± 1 %).

5.2.3 Einfluß der Temperatur der Vorratslösung auf den Stoffmengenfluß durch den Mikrokanal

Die Temperaturabhängigkeit des Stoffmengenflusses durch den Mikrokanal wurde mit einem zweiten Silizium–Mikrokanal untersucht. Der konvektive Stoffmengenfluß steigt mit wachsender Temperatur durch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Vorratslösung an (Abb. 3.2–6). In dem folgenden Diagramm (Abb. 5.2–2) sind der theoretische (Gl. 11) und der gemessene Einfluß der Temperatur auf den Stoffmengenfluß dargestellt.

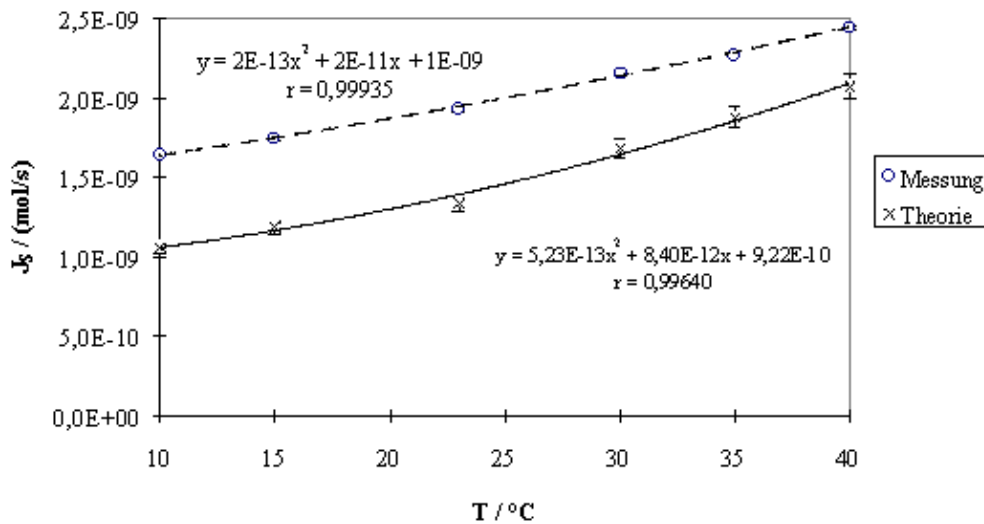


Abb. 5.2–2: Temperatureinfluß: Vergleich zwischen theoretischen und gemessenen Stoffmengenflüssen (Mikrokanal)

Die theoretischen Stoffmengenflüsse sind im Gegensatz zur vorangegangenen Untersuchung der Druckabhängigkeit bei Verwendung des neuen Mikrokanals niedriger als die gemessenen. Berechnete und gemessene Stoffmengenflüsse weisen aber den gleichen Trend mit steigender Temperatur auf. Wie schon bei der Darstellung des Druckeinflusses ist die herstellungsbedingte Schwankung der Kanalkantenlängen als Fehlerbalken an die theoretischen Stoffmengenflüsse dargestellt.

Nach diesen Untersuchungen verstopfte der letzte vorrätige Mikrokanal. Eine Weiterführung dieser Versuche erscheint nur sinnvoll, wenn die Probleme der Handhabbarkeit behoben sind, was im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt wurde.

5.3 Stoffmengenfluß durch den Kernspurfilter KSF (0,05)

Die Untersuchung der Druckabhängigkeit des Stoffmengenflusses durch den Kernspurfilter KSF (0,05) (Abb. 4.4–2) hat ergeben, daß zu dem rein diffusiven Stoffmengenfluß bei 0 hPa, ein mit ansteigendem Druck zunehmender konvektiver Stoffmengenfluß hinzukommt. In Abb. 5.3–1 sind die berechneten Stoffmengenflüsse der verdünnten Lösung mit den gemessenen verglichen.

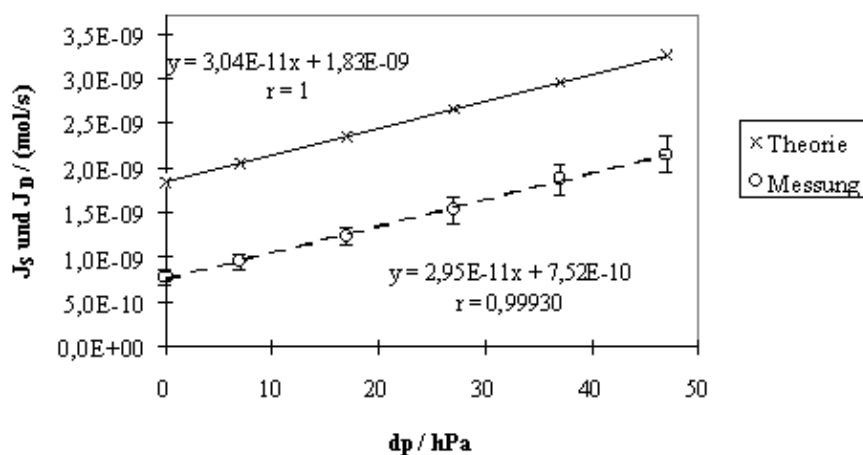


Abb. 5.3–1: Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Stoffmengenflüssen (KSF (0,05))

Der nach dem Gesetz von Hagen–Poiseuille berechnete *konvektive* Stoffmengenfluß stimmt mit dem gemessenen gut überein, wie an der Steigung der resultierenden Geraden der Abb. 5.3–1 zu erkennen ist.

Der theoretische *diffusive* Stoffmengenfluß ist dagegen doppelt so hoch wie der gemessene (*y*-Achsenabschnitte). Die Ursache für diesen Unterschied zwischen theoretischen und gemessenen diffusiven Stoffmengenflüssen konnte nicht geklärt werden. Da es für eine Anwendung des Reagenzfreisetzungssystems aber von Vorteil ist, den Stoffmengenfluß durch den Flußrestriktor berechnen zu können, ist eine Einführung eines Korrekturfaktors wünschenswert. Da der Unterschied zwischen gemessenen und theoretischen diffusiven Stoffmengenflüssen bei allen Messungen mit dem Kernspurfilter KSF (0,05) konstant ist, kann er mit Hilfe einer Zellkonstante von 2,0 ausgeglichen werden.

Die gemessene relative Standardabweichung des Stoffmengenflusses zwischen aufeinanderfolgenden Tagen von 6,8 % ist deutlich höher als bei anderen käuflichen Verdünnungssystemen und anderen Flußrestriktoren im Reagenzfreisetzungssystem (max. 2,5 %; Tab. 5.1–1 und Tab. 4.2–1). Dies hat zur Konsequenz, daß der Kernspurfilter KSF (0,05) nicht zur Herstellung von Lösungen mit exakten Analytgehalten, wie z.B. Kalibrierlösungen, verwendet werden kann. Dennoch ist er zur Herstellung von Reagenzlösungen oder Eluenten sehr gut geeignet.

5.4 Stoffmengenfluß durch den Kernspurfilter KSF (0,01)

Der Kernspurfilter KSF (0,01) ist der am besten untersuchte Flußrestriktor der vorliegenden Arbeit. Dies beruht zum einen auf der guten Handhabbarkeit der Reagenzfreisetzungszelle mit diesem Kernspurfilter, der sich als mechanisch und chemisch als sehr stabil erwiesen hat und während der folgenden Untersuchungen nicht ausgetauscht werden mußte. Zum anderen lagern sich im Gegensatz zum Mikrokanal eventuelle Kontaminationen auf dem Kernspurfilter ab, die leicht entfernt werden können und nicht die Poren verstopfen. Neben der Untersuchung der Druck-, Temperatur-, Konzentrations- und Substanzabhängigkeit des Stoffmengenflusses [44, 45] wurde der Stoffmengenfluß von Salzmischungen untersucht.

5.4.1 Einfluß der Druckdifferenz auf den Stoffmengenfluß durch den Kernspurfilter KSF (0,01)

Der Stoffmengenfluß durch den Kernspurfilter KSF (0,01) setzt sich aus einem konvektiven und einem diffusiven Anteil zusammen. Der diffusive Anteil des Stoffmengenflusses durch die Poren mit dem Durchmesser von 0,01 µm überwiegt stark und die Druckabhängigkeit des Stoffmengenflusses ist daher im Vergleich zum Kernspurfilter KSF (0,05) geringer. Abb. 5.4–1 zeigt die Druckabhängigkeit des Stoffmengenflusses im Bereich von $dp = -40$ bis $+40$ hPa. Der berechnete Stoffmengenfluß ist um den Faktor 4,6 niedriger als der gemessene. Die Ursache hierfür konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden.

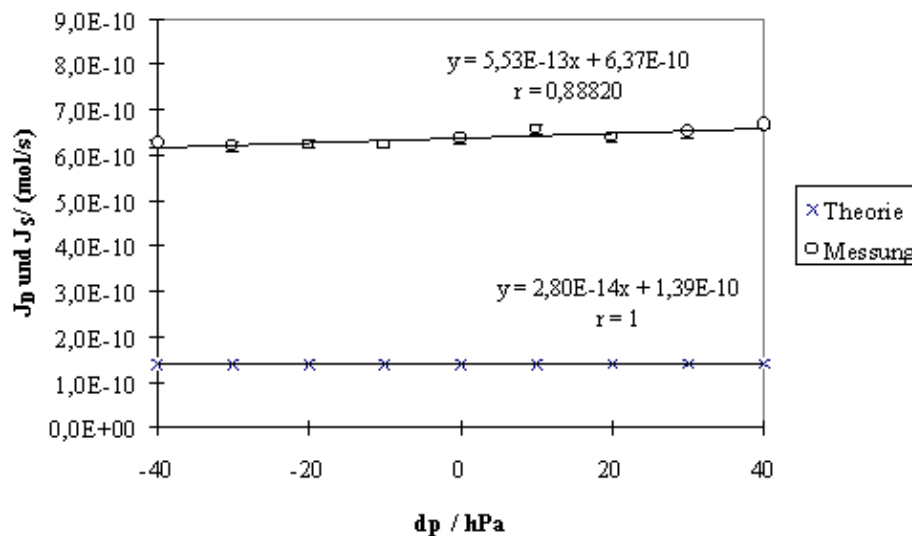


Abb. 5.4-1: Vergleich der gemessenen und der theoretischen Druckabhängigkeit des Stoffmengenflusses durch den Kernspurfilter KSF (0,01)

Um die sehr geringen konvektiven Stoffmengenflüsse besser vergleichen zu können, sind in Abb. 5.4-2 deren jeweilige berechneten und gemessenen prozentualen Anteile aufgetragen.

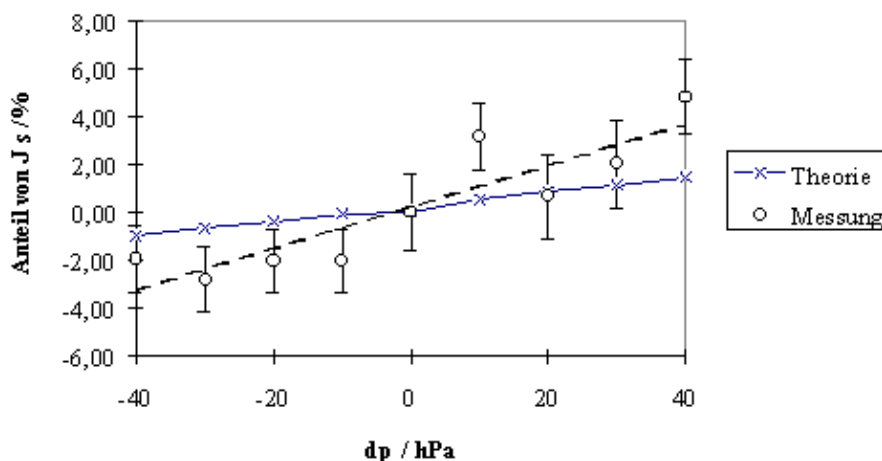


Abb. 5.4-2: Vergleich zwischen gemessenen und theoretischen Strömungsanteilen (KSF (0,01))

Trotz der sehr kleinen Druckabhängigkeit wird der Trend gut wiedergegeben. Die gemessene Druckabhängigkeit liegt dabei deutlich über der theoretisch erwarteten Abhängigkeit. Insgesamt ist aber der Einfluß der Druckdifferenz auf den Stoffmengenfluß durch die Poren dieses Kernspurfilters vernachlässigbar klein. Aus dieser Tatsache ergibt sich eine sehr gute Handhabbarkeit des Reagenzfreisetzungssystems mit diesem Flußrestriktor.

Im Unterschied zu den nachfolgenden Untersuchungen mit diesem Kernspurfilter wurde zur Untersuchung der Druckabhängigkeit des Stoffmengenflusses eine doppelte Lochschablone zur Festlegung der Kernspurfilterfläche verwendet, da diese besser stabilisiert als eine einseitige Lochschablone (siehe Abschnitt 4.4.1).

5.4.2 Einfluß der Konzentration der Vorratslösung auf den Stoffmengenfluß durch den Kernspurfilter KSF (0,01)

Für die Berechnung des diffusiven Stoffmengenflusses konzentrierter Lösungen wird der konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizient benötigt, der nur experimentell ermittelt werden kann. Abb. 5.4–3 zeigt die Diffusionskoeffizienten der untersuchten Salze aus Messungen [30–35] für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit relevanten Konzentrationsbereich ($c = 0,5$ bis $3,5$ mol/L) und die zugehörigen angepaßten Funktionsgleichungen.

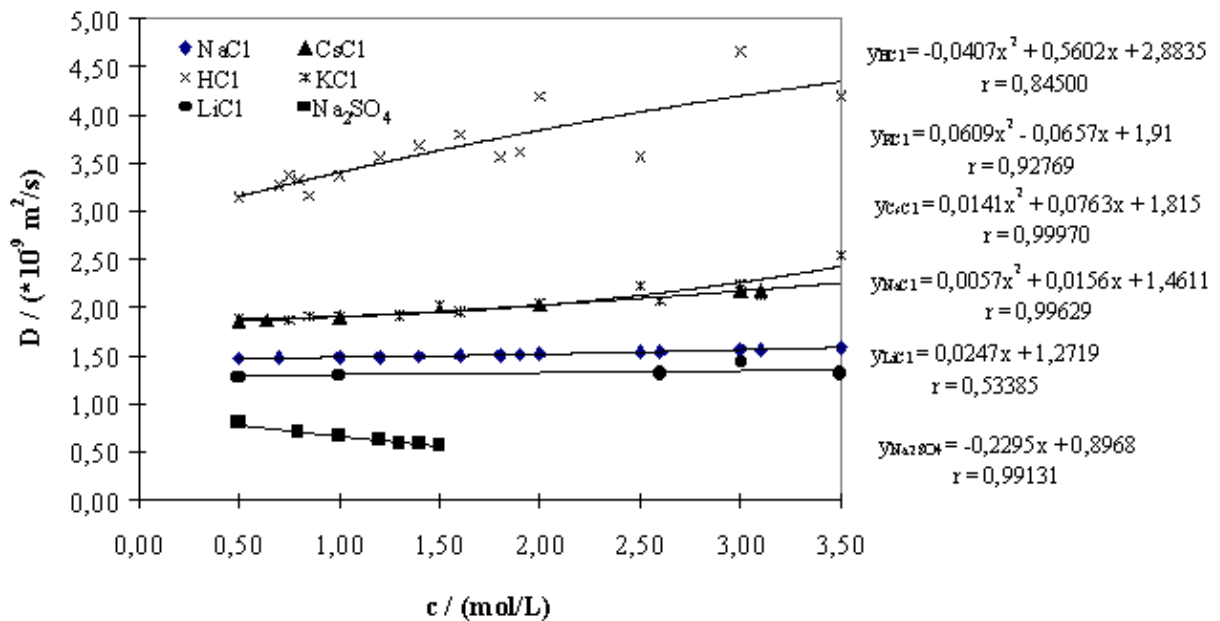


Abb. 5.4–3: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration der untersuchten Salze (Literaturangaben)

In dieser Darstellung wird deutlich, daß für die meisten der untersuchten Substanzen der Diffusionskoeffizient im Konzentrationsbereich von $c = 0,5$ bis $3,5$ mol/L näherungsweise konstant bleibt. (Er unterscheidet sich aber dennoch für Diffusionskoeffizienten unendlich verdünnte Lösungen (Abb. 3.2–9)). Ein konstanter Diffusionskoeffizient bedeutet für die Konzentrationsabhängigkeit des Stoffmengenflusses, daß dieser linear mit einer Zunahme der Konzentration ansteigt, wie die Messungen von Natriumchlorid-, Kaliumchlorid- und Lithiumchlorid-Lösungen (siehe Abb. 4.4–7) bestätigen. Diese Linearität ist aber nicht für jede Substanz gegeben, wie anhand der Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Salzsäure oder Natriumsulfat-Lösungen (Abb. 5.4–3) deutlich wird.

5.4.3 Einfluß der Substanz in der Vorratslösung auf den Stoffmengenfluß durch den Kernspurfilter KSF (0,01)

Theoretisch ist mit einem ansteigenden Diffusionskoeffizienten ein Anwachsen des diffusiven Stoffmengenflusses zu erwarten. In Abb. 5.4–4 sind die berechneten und die gemessenen Volumenflüsse gegen die Diffusionskoeffizienten (berechnet aus den Funktionsgleichungen aus Abb. 5.4–3) der untersuchten Substanzen aufgetragen.

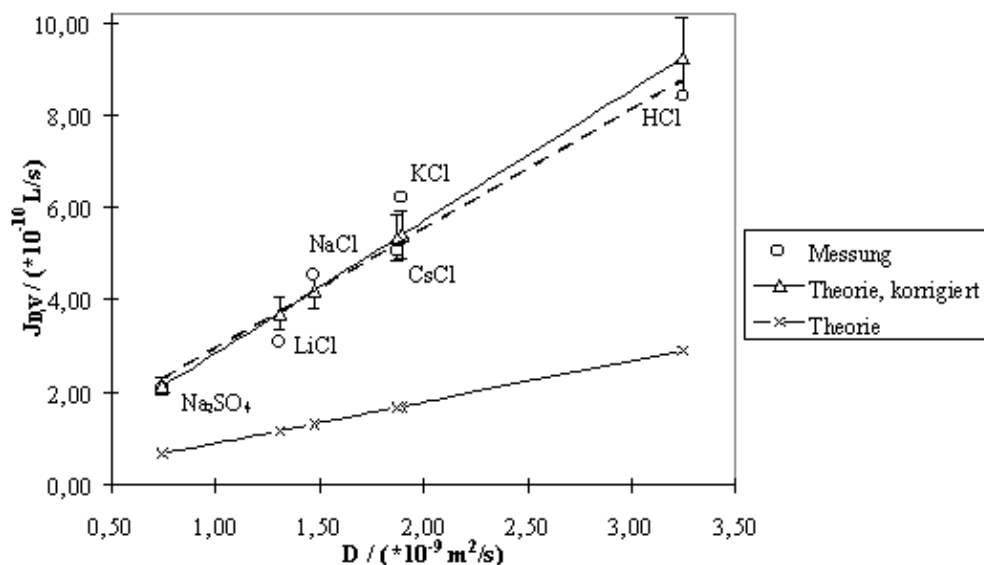


Abb. 5.4-4: Vergleich der Substanzabhängigkeit des Volumenflusses (KSF (0,01))

Sowohl der berechnete, als auch der gemessene Volumenfluß wird mit ansteigendem Diffusionskoeffizienten größer. Außerdem ist der berechnete Volumenfluß unabhängig von der Substanz um einen Faktor von $3,2 \pm 0,3$ kleiner. Ebenso wie bei den Untersuchungen des Stoffmengenflusses durch den Kernspurfilter KSF (0,05) (Abschnitt 5.3) wird dieser Wert als Zellkonstante zur Berechnung des diffusiven Stoffmengenflusses definiert. In Abb. 5.4-4 sind die mit dieser Zellkonstante korrigierten theoretischen Volumenflüsse zusätzlich eingezeichnet.

Der Fehler, der bei einer Berechnung des diffusiven Volumenflusses gemacht wird, wenn statt des konzentrationskorrigierten der Diffusionskoeffizient für unendlich verdünnte Lösungen verwendet wird, liegt bei den meisten Salzen in einem Bereich von 10 %. Nur für den Volumenfluß von Natriumsulfat-Lösung ergibt sich eine Abweichung von 70 % (Abb. 3.2-8).

Bei den Untersuchungen der Substanzabhängigkeit wurde die Kernspurfilterfläche von einer einseitigen Lochschablone bestimmt, bei den Messungen der Druckabhängigkeit wurde dagegen eine doppelte Lochschablone verwandt. Ein Vergleich zeigt, daß der Unterschied zwischen berechnetem und gemessenem Stoffmengen- bzw. Volumenfluß bei einer einseitigen Lochschablone mit 3,2 kleiner ist als bei einer doppelseitigen Lochschablone mit 4,6. Daraus läßt sich folgern, daß der Stoffmengenfluß durch den Kernspurfilter von der Art der Befestigung des Kernspurfilters beeinflusst wird, aber für die jeweilige Befestigungsart bei allen Messungen konstant ist.

5.4.4 Einfluß der Temperatur der Vorratslösung auf den Stoffmengenfluß durch den Kernspurfilter KSF (0,01)

Die Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit des Stoffmengenflusses haben ergeben, daß dieser wie erwartet mit zunehmender Temperatur ansteigt. Zur Berechnung der theoretischen Konzentration ist der temperaturabhängige Diffusionskoeffizient nötig, der nach dem in Abb. 3.2-11 dargestellten Beispiel über Daten der Viskosität berechnet werden kann (Gl. 19). Einen Vergleich zwischen dem gemessenen und dem theoretischen Temperatureinfluß auf die Konzentration von Natriumsulfat-Lösungen zeigt Abb. 5.4-5.

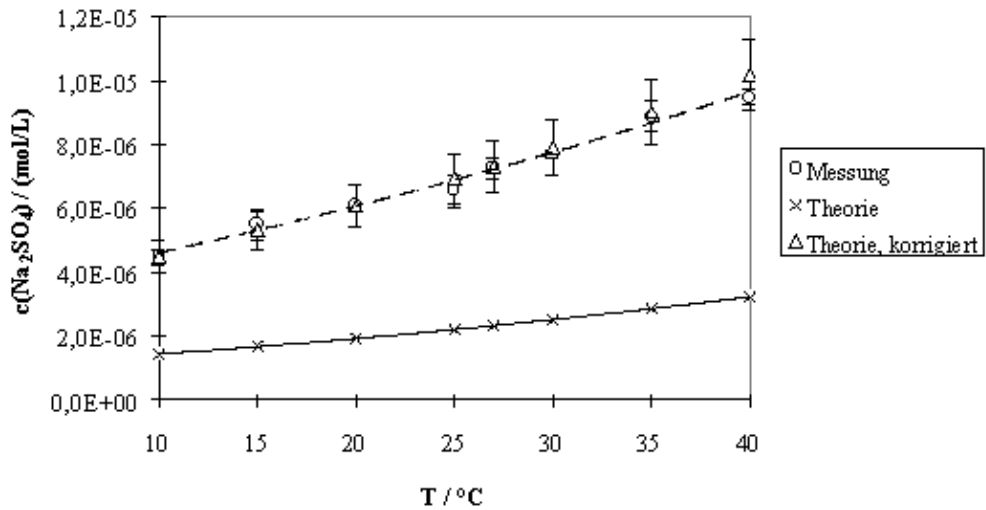


Abb. 5.4–5: Einfluß der Temperatur auf die berechnete und die gemessene Konzentration von Natriumsulfat-Lösungen (KSF (0,01))

Bei den Versuchen zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurde die Fläche des Kernspurfilters über eine einseitige Lochschablone bestimmt. Daher wurden im folgenden neben den gemessenen und den berechneten Konzentrationen die mit der Zellkonstanten $3,2 \pm 0,3$ korrigierten theoretischen Konzentrationen zum Vergleich herangezogen. Der Auftragung in Abb. 5.4–5 zufolge stimmen die theoretischen Konzentrationen ausgezeichnet mit den gemessenen Konzentrationen überein, wenn eine Korrektur mit Hilfe der Zellkonstanten durchgeführt wird.

5.4.5 Einfluß der Zusammensetzung der Vorratslösung auf den Stoffmengenfluß durch den Kernspurfilter KSF (0,01)

Der Einfluß der Zusammensetzung der Vorratslösung auf den diffusiven Stoffmengenfluß wurde anhand von Mischungen aus Natriumnitrat und Natriumchlorid untersucht. In Abb. 5.4–6 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen (Abschnitt 4.4.5) gezeigt. Zum Vergleich sind zusätzlich die Volumenflüsse von Natriumnitrat- und Natriumchlorid-Lösungen als Einzellösungen, berechnet nach den Geradengleichungen aus den Untersuchungen der Konzentrationsabhängigkeit (Abb. 4.4–7) eingezeichnet.

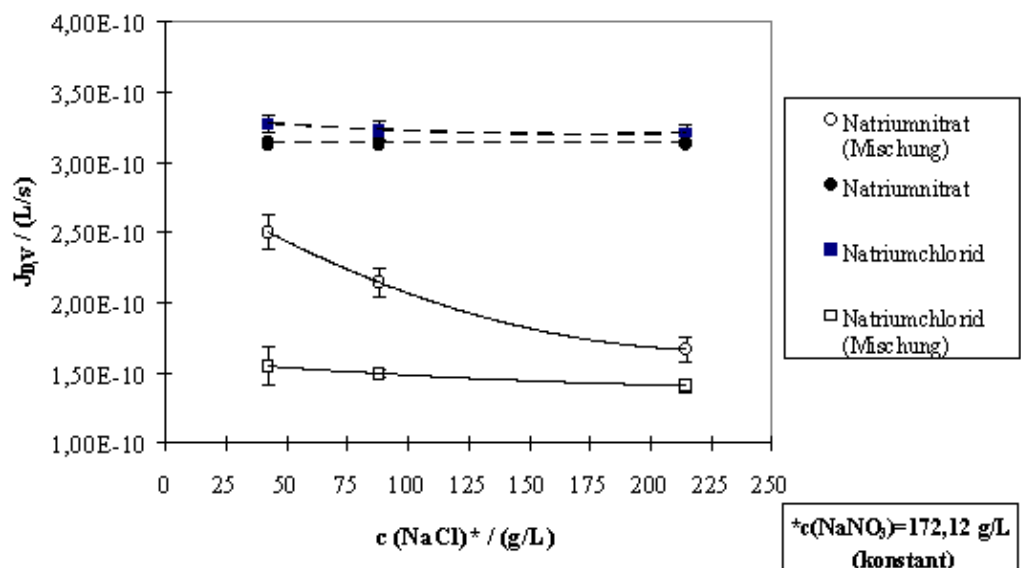


Abb. 5.4–6: Vergleich des Volumenflusses von Natriumnitrat und Natriumchlorid in Einzellösungen und in Mischungen mit verschiedenen Zusammensetzungen

Die Untersuchungen zeigen, daß bei einer konstanten Nitrat-Konzentration mit zunehmender Chlorid-Konzentration der Volumenfluß des Chlorids nahezu konstant bleibt und von Nitrat stark abnimmt. Der Volumenfluß der Einzellösungen weist dagegen entsprechend der vorangegangenen Untersuchungen nur eine sehr geringe Änderung mit zunehmender Konzentration auf. Im Vergleich zum Volumenfluß der Einzellösungen ist der von den Komponenten der Mischungen ferner deutlich geringer. Eine Übereinstimmung mit der Theorie ([36], [Abschnitt 3.2.2.4](#)), nach der die unbeweglicheren Ionen (NO_3^-) durch die Anwesenheit von beweglicheren Ionen (Cl^-) mit deren ansteigender Konzentration abgebremst werden, ist demnach gegeben. Die Aussage, daß die beweglicheren Ionen durch die Anwesenheit von unbeweglicheren Ionen beschleunigt werden, kann nicht bestätigt werden. Die Konsequenz aus der gegenseitigen Beeinflussung von Ionen in Gemischen ist, daß eine Vorhersage des Stoffmengenflusses von Mischungen durch die Flußrestriktoren nicht möglich ist. Dennoch können Mehrelement-Lösungen mit Hilfe des Reagenzfreisetzungssystems hergestellt werden: Eine Möglichkeit könnte die Hintereinanderschaltung mehrerer Reagenzfreisetzungszellen sein. Fließt durch die Reagenzfreisetzungszellen, die mit unterschiedlichen Vorratslösungen gefüllt und über Teflonschläuche miteinander verbunden sind, derselbe Akzeptorstrom, kann dieser die verschiedenen Substanzen aufnehmen. Mit dieser Möglichkeit ist eine hohe Flexibilität der Anzahl von unterschiedlichen Substanzen in der verdünnten Lösung gegeben. Eine andere Möglichkeit wäre eine platzsparendere "Multi-Reagenzfreisetzungszelle". Diese könnte derart aussehen, daß in das Oberteil der Zelle mehrere Reservoirkegel eingearbeitet sind, die mit den verschiedenen Vorratslösungen gefüllt werden. Der Akzeptorkanal im unteren Plexiglasblock (siehe [Abb. 3.1–2](#)) würde nacheinander an den Reservoirkegeln vorbeiführen. Diese Variante ist für Anwendungen in der Routineanalytik interessant, da eine "Multi-Reagenzfreisetzungszelle" mit einer der Anwendung entsprechenden Anzahl von Reservoirkegeln ausgestattet werden kann.

[Weiter zu den Anwendungsbeispielen](#)

[Zurück zum Inhaltsverzeichnis](#)

6 Anwendungen des Reagenzfreisetzungssystems

6.1 Einstellung der Systemparameter

Die vorangegangenen Untersuchungen des Stoffmengenflusses durch Kernspurfilter ermöglichen die Berechnung der zur Herstellung einer verdünnten Lösung mit vorgegebener Konzentration nötigen Systemparameter. Wie bereits unter Abschnitt 3.1.3 erwähnt, erfolgt die Regulierung der gewünschten Konzentration der verdünnten Lösung in zwei Schritten. Im ersten Schritt (Grobeinstellung) erfolgt die Festlegung des Konzentrationsbereichs mit Hilfe einiger grundsätzlicher Parameter, wie der effektiven Fläche des Kernspurfilters und der Konzentration der Vorratslösung. Die effektive Fläche des Kernspurfilters ist durch die Porendichte und Porosität des Kernspurfilters und durch die Fläche des Kernspurfilters, begrenzt durch eine Lochschablone, bestimmt. Im zweiten Schritt (Feineinstellung) ist es möglich, die gewünschte Konzentration der verdünnten Lösung durch Veränderung der Flußrate der Akzeptorlösung einzustellen. In den Abbildungen 6.1–1 (Grobeinstellung) und 6.1–2 (Feineinstellung) sind die Oberflächen zweier Excel–Arbeitsblätter wiedergegeben, mit denen diese Parameter für die Verdünnung durch einen Kernspurfilter (KSF 0,01) leicht berechnet werden können. Neben den Parametern sind die Rechenoperationen der jeweiligen Excel–Zellen angezeigt.

Im Arbeitsblatt "Grobeinstellung" wird die Konzentration der Vorratslösung berechnet. Dazu wird anhand der Kenndaten des gewünschten Kernspurfilters und der Größe der Lochschablone die effektive Kernspurfilterfläche ermittelt. Weiter gehen in die Berechnung der Konzentration der Vorratslösung, der Diffusionskoeffizient, die Flußrate des Akzeptorstroms und die gewünschte Konzentration der verdünnten Lösung ein.

Im zweiten Arbeitsblatt "Feineinstellung" wird die auf diese Weise berechnete Konzentration der Vorratslösung und der Volumenfluß automatisch übernommen. Anhand dieser Daten ist es möglich durch Eingeben der erforderlichen Konzentration der verdünnten Lösung die zugehörige Flußrate zu ermitteln. Diese Berechnung kann für einen Kernspurfilter mit dem Porendurchmesser 0,01 µm unter Berücksichtigung der aus Messungen bestimmten Zellkonstante von $3,2 \pm 0,3$ mit einer Präzision von $\pm 10 \%$ erfolgen.

Microsoft Excel - BERECHN.XLS							
File Edit View Insert Format Tools Data Window Help							
Times New Roman 10 B I U % , %0 %00							
F12							
	A	B	C	D	E	F	G
1	Berechnung der Konzentration der Vorratslösung						
2							
3	Porenradius (r_{Pore})	5,00E-09 m					$A_{\text{Pore}} = \pi * r_{\text{Pore}}^2$
4	Fläche einer Pore (A_{Pore})	7,854E-17 m ²					$A_{\text{KSF}} = \pi * r_{\text{Schablone}}^2$
5	Kernspurfilterfläche (A_{KSF})	1,131E-06 m ²					
6	Porendichte (ϵ)	6E+12 Poren/m ²					
7	Anzahl der Poren (n)	6785840					$n = \epsilon * A_{\text{KSF}}$
8	Dicke des Kernspurfilters (l)	6,00E-06 m					
9							
10	Radius der Lochschablone ($r_{\text{Schablone}}$)	6,00E-04 m					
11	Diffusionskoeffizient (D)	1,610E-09 m ² /s					
12							$J_{D,v} = (n * D * A_{\text{Pore}} * 3,2) / l$
13	Volumenfluß $J_{D,v}$	4,5763E-10 m ³ /s					
14							
15	Flußrate des Akzeptorstroms (V)	2,00 mL/min		3,33E-08 m ³ /s			
16							
17	Konzentration der verdünnten Lösung (c_{verd})	40 µmol/L		0,04 mol/m ³			
18							
19	Konzentration der Vorratslösung (c_{unverd})	2,91 mol/L					$c_{\text{unverd}} = V * c_{\text{verd}} / J$
20							

Abb. 6.1–1: Festlegung der Parameter zur Einstellung des Konzentrationsbereichs

	A	B	C	D	E	F	G
1	Berechnung der Konzentration der verdünnten Lösung in Abhängigkeit von der Flußrate						
2							
3	Konzentration der Vorratslösung (c_{unverd})	2,91	mol/L				
4	Volumenfluß $J_{D,v}$	4,58E-10	m ³ /s				
5							
6	Konzentration der verdünnten Lösung (c_{verd})	29	µmol/L	0,000029	mol/L		
7							
8							
9							
10	Flußrate des Akzeptorstroms (V)	0,95	mL/min	1,58E-05	L/s		
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							
20							
21							
22							

Abb. 6.1–2: Berechnung der Flußrate des Akzeptorstroms zur Herstellung von verdünnten Lösungen mit definierten Konzentrationen

6.2 Nutzung der Reagenzfreisetzungszelle zur on-line Kalibrierung eines Flammen-Atomabsorptions-Spektrometers

Als ein Anwendungsbeispiel wird die automatische Kalibrierung eines Flammen-Atomabsorptions-Spektrometers für Kupfernitrat-Lösungen mit Hilfe der Reagenzfreisetzungszelle (Flußrestriktor: Kernspurfilter KSF (0,01)) dargestellt. Die Kalibrierung wurde in einem akkreditierten Labor des GKSS-Forschungszentrums Geesthacht [45] durchgeführt und anschließend in die Akkreditierung aufgenommen. Abb. 6.2–1 zeigt den Versuchsaufbau.

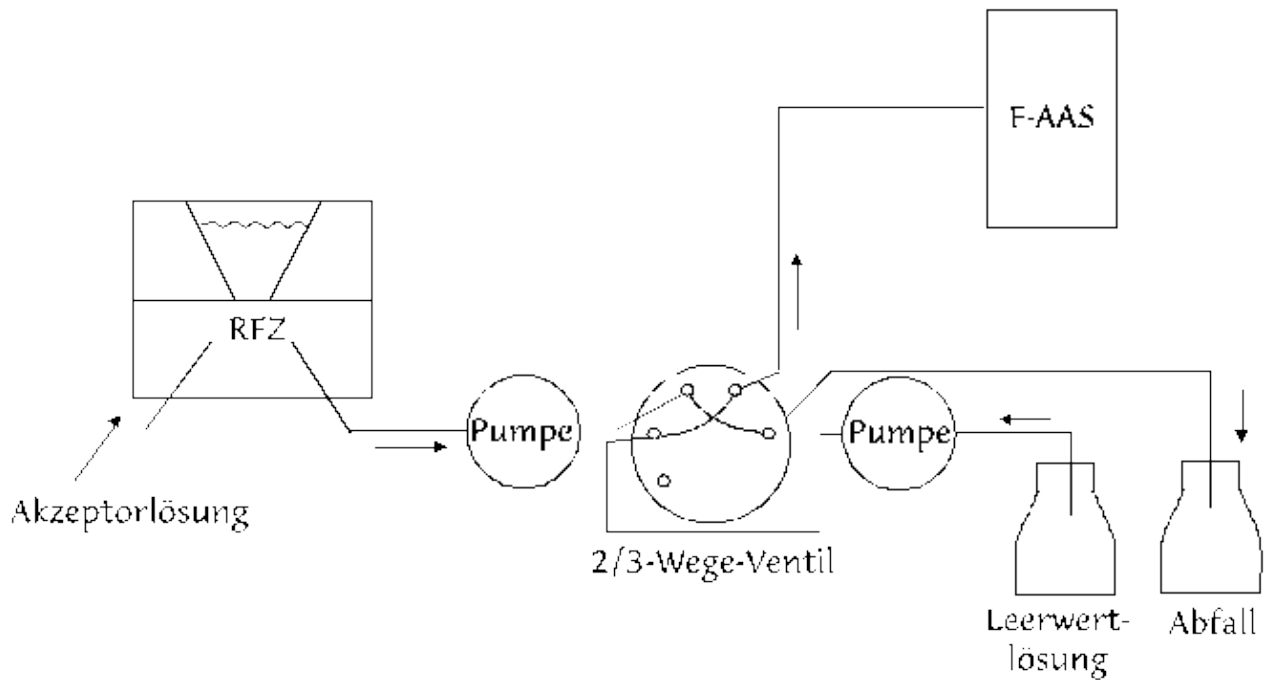


Abb. 6.2–1: Schematischer Aufbau des Systems zur on–line Kalibrierung

Die Reagenzfreisetzungszelle ist über ein computergesteuertes Fließ–Injektionssystem (FIAS 400, Perkin Elmer) an ein Flammen–Atomabsorptions–Spektrometer gekoppelt. Das FIA–System besteht aus einem 2/3–Wege–Ventil, einer Probenschleife ($V = 200 \mu\text{L}$) und zwei Schlauchpumpen. Die mit der Reagenzfreisetzungszelle verdünnte Lösung (Kalibrierlösung) und die Leerwertlösung werden jeweils mit einer Pumpe gefördert. Die Dosierung der Kalibrierlösung erfolgt über die an dem 2/3–Wege–Ventil angebrachte Probenschleife. Zum Füllen der Probenschleife wird diese mit Kalibrierlösung gespült und die Leerwertlösung währenddessen zum Spektrometer gefördert. Zur Injektion der Kalibrierlösung schaltet das Ventil um und der Inhalt der Probenschleife wird von der Leerwertlösung zum Spektrometer transportiert.

Die Schlauchverbindungen des 2/3–Wege–Ventils und die genaue Schaltung während des Füllens der Probenschleife und der Injektion der Probe in das Spektrometer sind in Abb. 6.2–2 dargestellt.

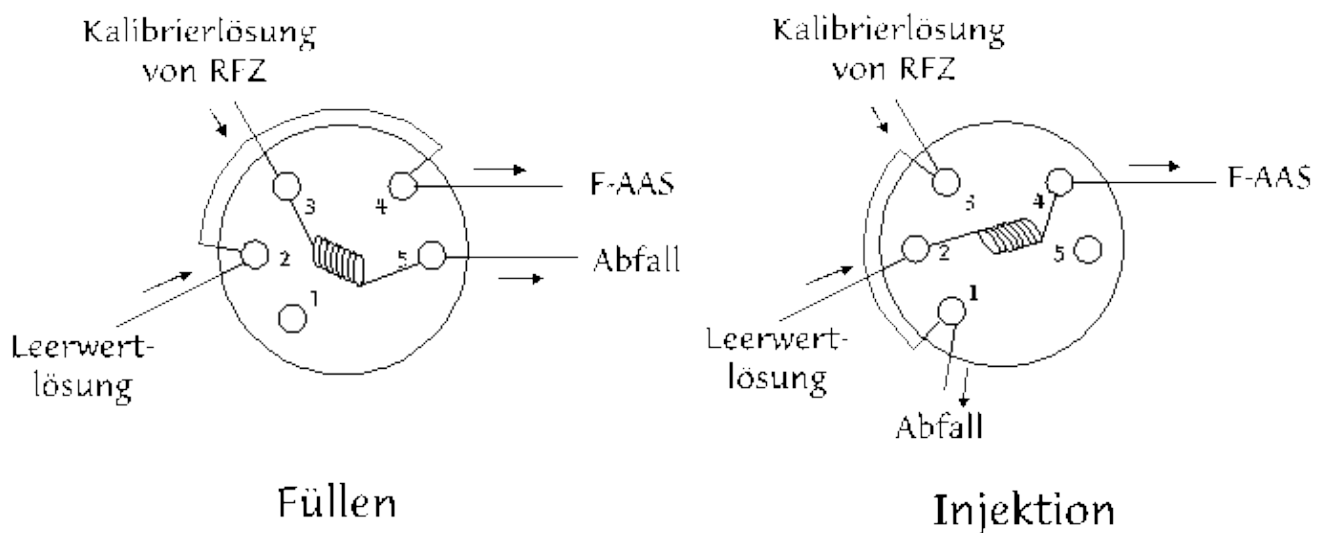


Abb. 6.2–2: Schlauchverbindungen und Ventilstellungen des 2/3–Wege–Injektionsventils

6.2.1 Vorversuche

Die Vorversuche wurden mit Hilfe von photometrischen Messungen der Nitrat-Konzentration durchgeführt und diese anschließend auf die entsprechenden Kupfer-Konzentrationen umgerechnet. Dies ist möglich, da aufgrund des Ladungsausgleichs für jedes Cu^{2+} -Kation auch zwei NO_3^- -Anionen durch die Poren des Kernspurfilters diffundieren (Elektroneutralitätsbedingung).

Zu Beginn der automatischen Kalibrierung des Flammen-Atomabsorptions-Spektrometers mit Kupfer-Kalibrierlösungen ist es notwendig, für den vorgesehenen Konzentrationsbereich von $c(\text{Cu}) = 0,25 - 2,00 \text{ mg/L}$ den Fördermengenbereich des Akzeptorstroms und die Konzentration der Kupfernitrat-Vorratslösung zu bestimmen.

Zur Einstellung des Fördermengenbereichs gehört die Auswahl des Pumpenschlauchs mit einem geeigneten Durchmesser und die Zuordnung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Pumpenköpfe zur automatischen Steuerung des FIAS-Pumpenmoduls. Um den erforderlichen Fördermengenbereich von $0,5 - 5,6 \text{ mL/min}$ zu erhalten, wurde ein Pumpenschlauch mit einem Innendurchmesser von $1,14 \text{ mm}$ gewählt (Drehzahl der Pumpenköpfe im Bereich von $14 - 109 \text{ UpM}$ (Umdrehungen pro Minute)).

Die Konzentration der Vorratslösung wurde über einen zusätzlichen Versuch ermittelt, da die für eine Berechnung des Stoffmengenflusses notwendigen Angaben zur Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Kupfernitrat-Lösungen nicht vorliegen. Die Konzentration der Kupfernitrat-Vorratslösung wurde festgelegt, indem der Stoffmengenfluß bei einer frei gewählten Konzentration von $c_{\text{unverd.}} = 1,03 \text{ mol/L}$ gemessen wurde. Aufgrund der linearen Beziehung zwischen Stoffmengenfluß und Konzentration der Vorratslösung kann leicht auf die benötigte Konzentration der Vorratslösung geschlossen werden. Diese beträgt $c_{\text{unverd.}} = 2,05 \text{ mol/L}$ für den erwünschten Konzentrationsbereich der Kalibrierung. Die bei Verwendung dieser Parameter erreichte Abhängigkeit der Konzentration der verdünnten Lösung von der Flußrate des Akzeptorstroms zeigt Abb. 6.2–3.

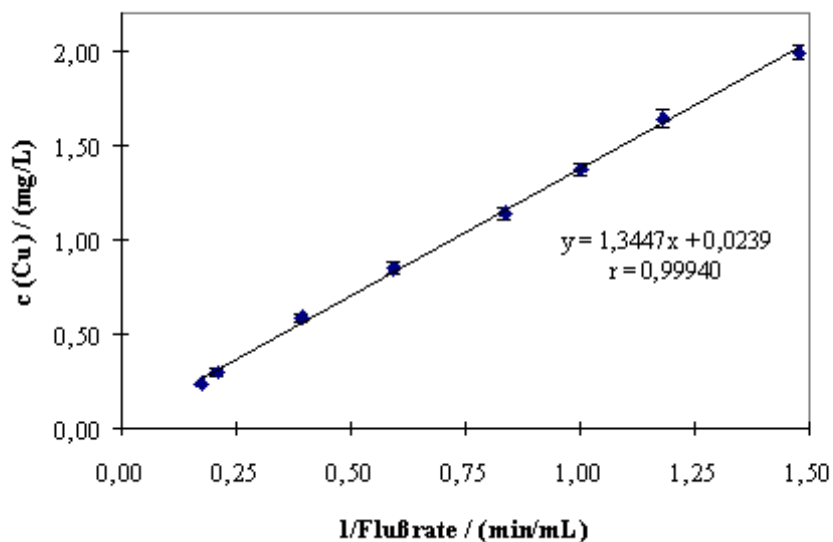


Abb. 6.2–3: Konzentration von Kupfer in Abhängigkeit von der Flußrate des Akzeptorstroms ($c_{\text{unverd.}} = 2,05 \text{ mol/L}$)

Die Umstellung von den photometrischen Messungen auf F-AAS-Messungen brachte folgende Änderungen mit sich:

Zum einen traten bei Messungen am Flammen-Atomabsorptions-Spektrometer bei niedrigen Konzentrationen Memory-Effekte auf, wenn der Akzeptorstrom wie bei den photometrischen Messungen aus Wasser bestand. Diese Verluste unterhalb einer Konzentration von $c(\text{Cu}) = 0,5 \text{ mg/L}$ konnten durch die Verwendung einer 1 %igen Salpetersäure sowohl als Leerwert-, als auch als Akzeptorlösung verhindert werden.

Zum anderen erfolgen die Messungen mit dem Atomabsorptions-Spektrometer im Gegensatz zu den photometrischen Messungen computergesteuert, wobei die Steuerung des Spektrometers und des FIA-Systems über die gleiche Software erfolgt. Acht Elementfiles (je ein Elementfile pro Kalibrierlösung), welche die Steuerung der Pumpenköpfe und die Schaltung des Mehrwegeventils beinhalten, sind dabei zu einem Multielementfile verbunden, das in Anhang 9.3 einzusehen ist.

6.2.2 On-line Kalibrierung

Zum Vergleich zwischen manueller und automatischer Kalibrierung wurden an zehn aufeinanderfolgenden Meßtagen Kalibrierfunktionen mit je acht Kalibrierpunkten in einem Arbeitsbereich von $c(\text{Cu}) = 0,25 - 2,00$ mg/L aufgenommen, indem sowohl die automatisch, als auch die manuell hergestellten Kalibrierlösungen über das FIAS-Modul in das Flammen-Atomabsorptions-Spektrometer dosiert wurden. Im Gegensatz zu den photometrischen Vorversuchen (Abb. 6.2-3) ohne Probenschleife, zeigte sich, daß sowohl für die manuelle, als auch für die automatische Kalibrierung eine Varianzinhomogenität vorliegt. Diese kann durch die Verwendung der Probenschleife erklärt werden und entspricht einem Dosierfehler von 4 – 6 %. Eine angestrebte lineare Regressionsrechnung kann nur bei Vorliegen einer Varianzhomogenität erfolgen. Diese wird generell durch eine Einengung des Arbeitsbereichs erreicht, was aber in diesem Fall nicht sinnvoll erschien. Daher wurde eine gewichtete Regression zur Auswertung der resultierenden Kalibrierfunktionen herangezogen, die unter [46] gut nachvollzogen werden kann. Die resultierenden Kalibrierfunktionen sind in den Abbildungen 6.2-4 und 6.2-5 dargestellt.

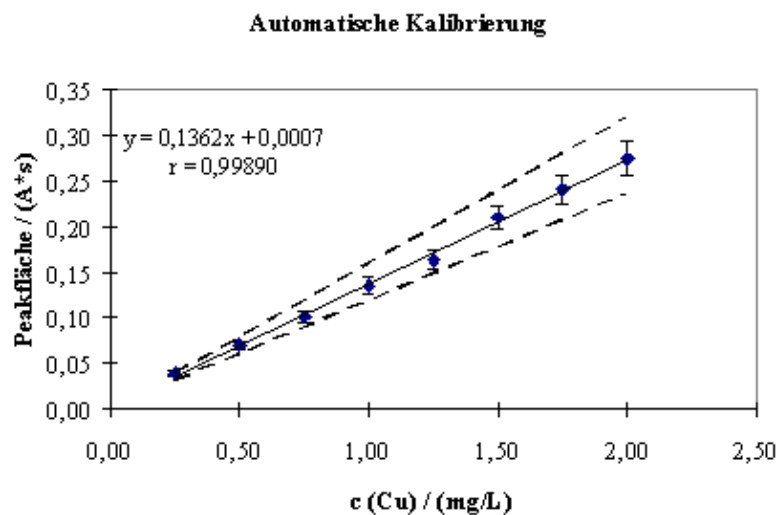


Abb. 6.2-4: Automatisch ermittelte Kalibrierfunktion und berechneter Vertrauensbereich

Manuelle Kalibrierung

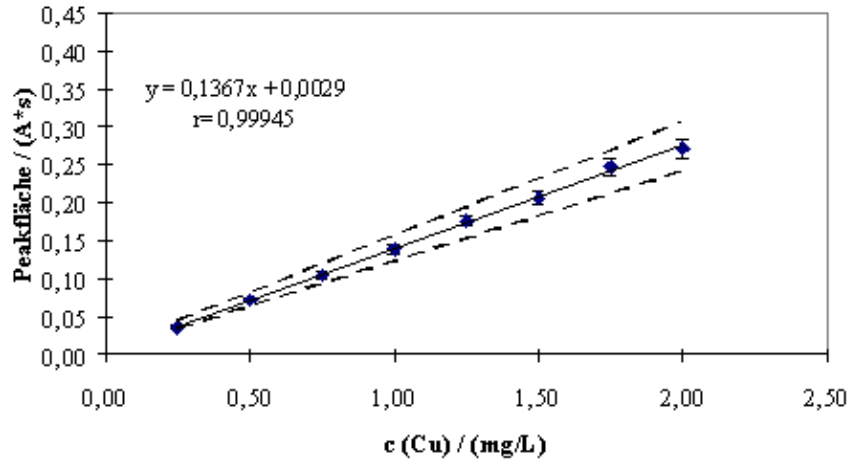


Abb. 6.2–5: Manuell ermittelte Kalibrierfunktion und berechneter Vertrauensbereich

6.2.2.1 Überprüfung der Präzision

Die Überprüfung der Präzision der automatischen und der manuellen Kalibrierung erfolgt mittels der statistischen Prüfverfahren F- und t-Test. Mit Hilfe des F-Tests werden die Standardabweichungen zwischen unterschiedlichen Serien verglichen. Dazu werden die Einzelstandardabweichungen, die Standardabweichungen zwischen den Serien und die Gesamtstandardabweichung aus den Meßdaten berechnet und über einen Prüfwert beurteilt. Die Meßdaten bestehen aus Doppelbestimmungen zehn aufeinanderfolgender Meßtage. Weiter werden die Mittelwerte der Messungen mit Hilfe des t-Tests überprüft. Es hat sich gezeigt, daß sich sowohl die Mittelwerte, als auch die Standardabweichungen der Meßdaten der automatischen und der manuellen Kalibrierung nicht signifikant unterscheiden (Tab. 6.2–1). Bei einem Prüfwert unter $P = 0,95$ (95 %) liegt ein zufälliger Unterschied, unter $P = 0,99$ (99 %) ein wahrscheinlicher und bei $P > 0,99$ (99 %) ein signifikanter Unterschied vor. P wird als Signifikanzniveau bezeichnet und gibt die relative statistische Sicherheit an.

Tab. 6.2–1: Vergleich der automatischen und der manuellen Kalibrierung anhand der Präzisionen und der Prüfwerte aus F- und t-Test

c(Cu) / (mg/L)	Präzision (automatisch) /%	Präzision (manuell) /%	F-
0,25	5,26	8,3	1
0,50	5,80	4,17	1
0,75	6,00	4,76	1
1,00	5,97	5,04	1
1,25	5,56	3,98	1

1,50	5,77	4,83	1
1,75	5,83	4,45	1
2,00	6,57	5,10	1

Prüfwerte: $F(P = 0,95; f_1 = 9; f_2 = 9) = 3,18$; $F(P = 0,99; f_1 = 9; f_2 = 9) = 5,35$
 $t(P = 0,95; f = 9) = 2,26$; $t(P = 0,99; f = 9) = 3,25$

6.2.2.2 Überprüfung der Langzeitstabilität

Zur Überprüfung der Langzeitstabilität der automatisch hergestellten Kalibrierlösung wurden an zehn aufeinanderfolgenden Tagen aus den Peakflächen der Meßsignale der höchsten Konzentration aus Doppelbestimmungen die Einzelstandardabweichungen berechnet. Diese wurden innerhalb einer Serie und zwischen den Serien miteinander verglichen. Der ermittelte Prüfwert von 1,81 ist nicht höher als der F-Wert $F(0,95; 9; 9) = 3,18$. Daher kann gesagt werden, daß die Gesamt-Präzision nicht durch den Analysenzeitraum beeinflusst wird und die Langzeitstabilität gegeben ist.

6.2.3 Qualitätssicherungs-Arbeitsanweisung

Zur on-line Kalibrierung wurde eine Qualitätssicherungs-Arbeitsanweisung unter Berücksichtigung von [47] verfaßt, die in Anhang 9.3 einzusehen ist. In dieser Arbeitsanweisung ist neben der Durchführung der Kalibrierung, Grundsätzliches zum Arbeiten mit der Reagenzfreisetzungszelle, einiges zum Thema Problemerkennung und -behebung, eine Beschreibung der Installation und Wartung der benötigten Geräte und der erstellte Multielementfile zur Steuerung des FIA-F-AAS-Systems festgehalten.

Die Untersuchungen zeigen, daß die automatische Kalibrierung mit dem Reagenzfreisetzungssystem eine sinnvolle Alternative zur manuellen Kalibrierung mit den bereits besprochenen Vorteilen wie Schnelligkeit, Reproduzierbarkeit, geringer Chemikalienbedarf und geringe Kontaminationsgefahr darstellt. Zusätzlich hat sich eine sehr gute chemische Beständigkeit des Kernspurfilters gegen Säuren (Akzeptorstrom) gezeigt.

6.3 Ermittlung des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Reagenzfreisetzungszelle

Unter Anwendung der bisher ermittelten Gesetzmäßigkeiten ist es mit Hilfe des Reagenzfreisetzungssystems möglich, für verschiedensten Substanzen den Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration zu ermitteln.

Für Natriumnitrat-Lösungen liegen keine Literaturangaben konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten vor. Anhand dieser Substanz wird der Diffusionskoeffizient aus Untersuchungen des Stoffmengenflusses bei verschiedenen konzentrierten Vorratslösungen berechnet. Dieser experimentell ermittelte Diffusionskoeffizient wird mit dem für unendlich verdünnte Lösungen D^0 und dem nach Gordon (Gl. 19) korrigierten verglichen. Abb. 6.3-6 zeigt diesen Vergleich für

Natriumnitrat-Lösungen im Konzentrationsbereich von $c = 0,7 - 3,1$ mol/L.

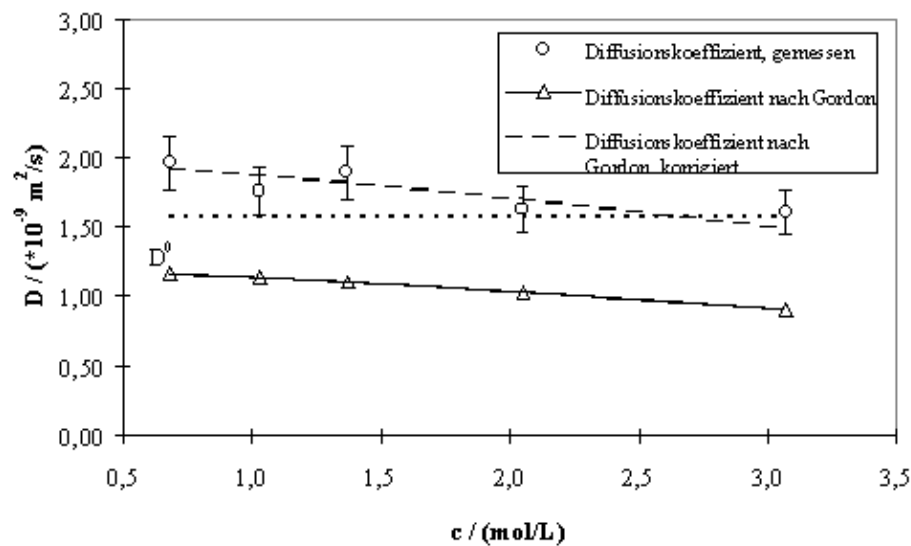


Abb. 6.3–6: Natriumnitrat: Vergleich zwischen dem mit Hilfe der RFZ ermittelten Diffusionskoeffizienten, dem Diffusionskoeffizienten für unendlich verdünnte Lösungen D^0 und dem Diffusionskoeffizienten nach Gordon (Gl. 18)

Die gemessenen Diffusionskoeffizienten stimmen sehr gut mit D^0 überein. Die nach Gordon berechneten Diffusionskoeffizienten für Natriumnitrat-Lösungen sind kleiner als die gemessenen Diffusionskoeffizienten. Dies wurde im Vorfeld auch für die übrigen in der vorliegenden Arbeit verwendeten Substanzen festgestellt (Abb. 3.2–8). Eine Erhöhung der nach Gordon berechneten Diffusionskoeffizienten um 65 % (gestrichelte Linie) zeigt die gute Übereinstimmung des Trends der Änderung des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration zwischen gemessenen und berechneten korrigierten Diffusionskoeffizienten (Gordon).

6.4 On-line Eluenten-Herstellung für die Ionenchromatographie

Weitere Anwendungsmöglichkeiten für das Reagenzfreisetzungssystem stellen die Herstellung einer Reaktionslösung oder die on-line Eluenten-Herstellung, z.B. für die Ionenchromatographie, dar. Für diese Anwendungen ist eine Langzeitstabilität des Stoffmengenflusses von besonderer Wichtigkeit. Daher wurde der Stoffmengenfluß durch die Poren eines Kernspurfilters KSF (0,01) über einen Zeitraum von nahezu vier Wochen (25 d = 600 h) gemessen ohne die Vorratslösung auszuwechseln oder das System zu stoppen. Die Messungen erfolgten an einem Meßsystem aus HPLC-Pumpe und Leitfähigkeitsdetektor, da die Stabilität der Flußrate einer Kolbenpumpe über den vorgesehenen längeren Zeitraum besser ist als die einer Schlauchpumpe. Da der Leitfähigkeitsdetektor beim verwendeten Aufbau des Meßsystems nicht neu kalibriert werden kann ohne das System zu beeinflussen, wurde die Konzentration der verdünnten Lösung durch zusätzliche photometrische Messungen an einem täglich neu kalibrierten Photometer überprüft. Mittels eines Probennehmers wurden zu diesem Zweck je sechs Proben der verdünnten Lösung pro Tag gesammelt. Die gemittelten Konzentrationen aus Messungen der einzelnen Tage und eine Ausgleichsfunktion über den gesamten Zeitraum sind in Abb. 6.4–1 dargestellt.

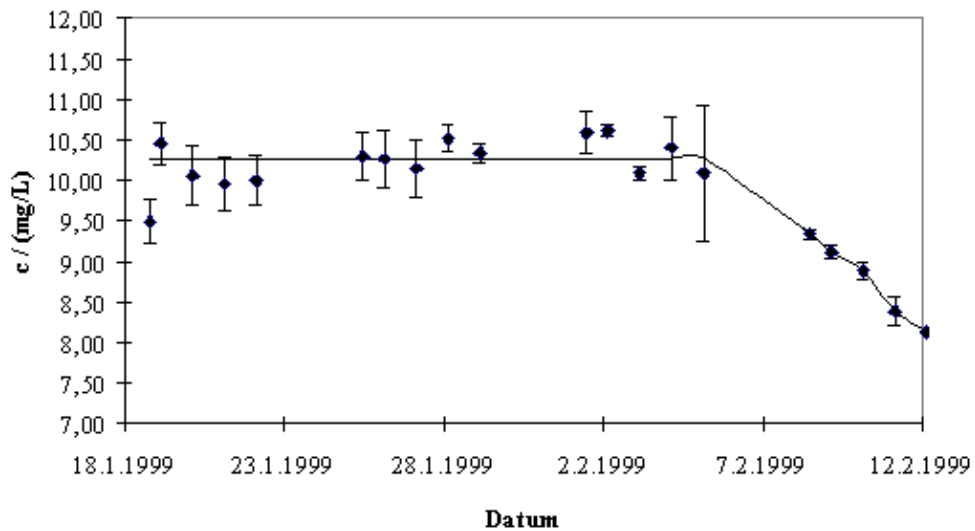


Abb. 6.4–1: Langzeitversuch zur Konstanz des Stoffmengenflusses (Meßparameter: Natriumnitrat $c_{unverd} = 85,00 \text{ g/L}$; Flußrate des Akzeptorstroms = $0,5 \text{ mL/min}$, Kernspurfilterfläche = $1,13 \text{ mm}^2$)

Die Konzentration der verdünnten Lösung schwankt über einen Zeitraum von 17 Tagen um einen Mittelwert von $c = 10,27 \text{ mg/L}$ mit einer durchschnittlichen Standardabweichung von $2,45 \%$. Nach 17 Tagen ist die Vorratslösung zu theoretisch 38% (= 126 mg NaNO_3 , oder $1,5 \text{ mL}$ der Vorratslösung) verbraucht. Der sprunghafte Abfall des Stoffmengenflusses nach dieser Zeit kann nicht erklärt werden, der Versuch wurde aber aus zeitlichen Gründen nicht wiederholt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen dennoch die gute Langzeitkonstanz der Reagenzfreisetzung. Somit ist die Reagenzfreisetzungszelle hervorragend zur Herstellung von Eluenten- und Reaktionslösungen geeignet. Hier kommt besonders zur Geltung, daß die mit der Reagenzfreisetzungszelle verdünnten Lösungen erst zum Zeitpunkt des Bedarfs hergestellt werden und keinen Alterungsprozessen unterliegen.

[Weiter zur Zusammenfassung](#)

[Zurück zum Inhaltsverzeichnis](#)

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Verwendbarkeit und die Handhabbarkeit eines Reagenzfreisetzungssystems für den Einsatz in der Routineanalytik wesentlich verbessert. Ausgangspunkt waren bereits vorliegende Untersuchungen mit einer Celluloseacetat-Membran als Flußrestriktor. Zwar lagen experimentelle Ergebnisse zur Abhängigkeit der Konzentration der verdünnten Lösung von verschiedenen Systemparametern vor, eine theoretische Abschätzung des Stoffmengenflusses konnte aber aufgrund von Schwankungen der Membrankennwerten nicht erfolgen. Zusätzlich bildete die verwendete Membran leicht Risse und mußte häufig ausgewechselt werden, wodurch sich die Handhabbarkeit der Reagenzfreisetzungszelle verschlechterte.

Daher wurden sowohl die geltenden Transportmechanismen und damit die Möglichkeit der theoretischen Abschätzung des Verdünnungsfaktors ermittelt, als auch die Handhabbarkeit der Reagenzfreisetzungszelle verbessert. Dazu wurde die Celluloseacetat-Membran gegen chemisch und mechanisch sehr robuste Kernspurfilter aus Polycarbonat ausgetauscht. Wichtige Parameter zur theoretischen Abschätzung des Stoffmengenflusses wie Porendurchmesser, -dicke und -länge sind exakt definiert. Kernspurfilter werden mit unterschiedlichen Porengrößen zwischen 0,01 μm und 12 μm angeboten. Welche Porendurchmesser für den Einsatz in der Reagenzfreisetzungszelle geeignet sind und von welchen Parametern der Stofftransport der Vorratslösung durch diese Poren abhängt, wurde untersucht.

Die Abhängigkeit des Stoffmengenflusses durch den Kernspurfilter mit der Porengröße 0,01 μm von verschiedenen Parametern, wie Druck, Temperatur, Substanz, Konzentration und die Präzision des Stofftransportes wurde am intensivsten untersucht, da sich der Stoffmengenfluß durch diesen Flußrestriktor am reproduzierbarsten erwiesen hat. Dies beruht darauf, daß der Stofftransport durch diese Poren annähernd vollständig diffusiv und somit druckunabhängig ist. Weiter wurde die Möglichkeit der Verwendung von Kernspurfiltern mit der Porengröße 0,05 μm , deren Stofftransport sich als eine Kombination aus diffusivem und konvektivem Stoffmengenfluß erwiesen hat, und eines Mikrokanals (Kantenlängen: 18-20 μm^2) aus Silizium mit ausschließlich konvektivem Stoffmengenfluß überprüft. Die erreichbaren Verdünnungsfaktoren mit den Kernspurfilter mit 0,01 μm Porendurchmesser und mit dem Mikrokanal liegen zwischen 1:10.000 – 1:1.000.000, mit dem Kernspurfilter mit 0,05 μm Porendurchmesser zwischen 1:1.000 – 1:100.000.

Ob ein diffusiver oder ein konvektiver Stoffmengenfluß vorliegt, hängt von den Radien der Poren des Kernspurfilters bzw. den Kantenlängen des Mikrokanals ab. Je kleiner der Radius/die Kantenlänge ist, desto höher ist der Anteil des diffusiven Stoffmengenflusses, der mit Hilfe des 1. Fickschen Gesetzes berechnet werden kann. Mit zunehmendem Porenradius nimmt der diffusive Anteil mit r in der zweiten Potenz zu, der konvektive Anteil aber mit r in der vierten Potenz, so daß dieser mit ansteigendem Porenradius schnell überwiegt. Ein konvektiver Stoffmengenfluß durch runde Kanäle wird mit Hilfe des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes (Kernspurfilter) oder einer entsprechenden Gleichung für Kanäle mit einer rechteckigen Querschnittsform (Mikrokanal) berechnet. Bei diffusivem und konvektivem Stofftransport muß zur Berechnung des Stoffmengenflusses der Radius und die Länge der Poren/des Mikrokanals, die Anzahl der Poren und die Konzentration und Viskosität der Vorratslösung bekannt sein. Neben diesen Parametern ist der Diffusionskoeffizient für die Berechnung des diffusiven Stoffmengenflusses nötig.

Viskosität und Diffusionskoeffizient werden durch die Temperatur, die Substanz und die Konzentration der Vorratslösung beeinflusst. Die Viskosität von Lösungen kann zwar nicht berechnet, aber dennoch exakt gemessen werden und ist für verschiedenste Lösungen in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur ausführlich in Tabellenwerken

zusammengefaßt. Dagegen gibt es nur wenige Angaben zur Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten.

Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit des diffusiven Stoffmengenflusses ist eine Korrektur des Diffusionskoeffizienten notwendig. Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Stoffmengenflüssen hat die Korrektur des Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Viskosität der Vorratslösungen ergeben (Stokes-Einstein Gleichung). Die Temperaturabhängigkeit des Stoffmengenflusses kann für Untersuchungen in klimatisierten Laborräumen vernachlässigt werden. Beim Einsatz in Feldversuchen, wofür sich die Reagenzfreisetzungszelle wegen ihrer handlichen Größe und ihres geringen Gewichts sehr gut eignet, sollte sie in den meist nicht klimatisierten Meßcontainern thermostatisiert werden.

Die gemessene Substanzabhängigkeit des diffusiven Stoffmengenflusses für Salzlösungen von NaCl, LiCl, KCl, CsCl, HCl und Na₂SO₄ stimmt mit der berechneten sehr gut überein. Liegen keine konzentrationsabhängigen Daten des Diffusionskoeffizienten vor, liefert der Diffusionskoeffizient für unendlich verdünnte Lösungen für die meisten Salzlösungen eine gute Näherung mit einem Fehler von unter 10 %.

Der konvektive Stoffmengenfluß kann für die Kernspurfilter mit 0,05 µm Porendurchmesser exakt berechnet werden. Der gemessene diffusive Stoffmengenfluß durch die Poren mit den Durchmessern 0,05 und 0,01 µm dagegen weicht jeweils um einen konstanten Faktor, einer Zellkonstanten, von dem berechneten ab. Der Wert der Zellkonstanten ändert sich, wenn der Kernspurfilter statt mit einer einfachen in einer doppelten Lochschablone in die Reagenzfreisetzungszelle eingebaut wird. Weitere Untersuchungen könnten diese Abweichung zwischen berechnetem und gemessenem Stoffmengenfluß klären und beseitigen. Da es sich bei der Zellkonstante um einen Faktor handelt, kann diese in der Praxis anhand einer Messung unter Standardbedingungen einmalig bestimmt und für die jeweiligen Substanzen übernommen werden.

Untersuchungen des diffusiven Stoffmengenflusses von Salzmischungen zeigen eine gegenseitige Beeinflussung der Ionen. Da für die vielfältigen Zusammensetzungsmöglichkeiten von gemischten Lösungen ein Tabellenwerk der entsprechenden, nicht berechenbaren Diffusionskoeffizienten und Viskositäten der jeweiligen Salze unrealisierbar ist, ist auch eine Berechnung des diffusiven und auch des konvektiven Stoffmengenflusses nicht möglich. Das Hintereinanderschalten mehrerer Reagenzfreisetzungszellen mit den zu mischenden Komponenten oder die Verwendung einer platzsparenden "Multi-Reagenzfreisetzungszelle", die mehrere Reservoirkegel für die jeweiligen Vorratslösungen besitzt, stellen eine mögliche Alternative dar.

Die durch einen Druckgradienten verursachte Strömung der Vorratslösung durch den Mikrokanal oder die Poren des Kernspurfilters hat zur Folge, daß neben der Flußrate der Akzeptorlösung und der Größe der effektiven Kernspurfilterfläche die angelegte Druckdifferenz ein weiterer Parameter zur Variation des Verdünnungsfaktors ist. Der erreichte Verdünnungsfaktor durch den Mikrokanal ist mit dem durch den Kernspurfilter mit 0,01 µm Porendurchmesser vergleichbar, wobei der Stoffmengenfluß durch den Kernspurfilter auf Diffusion und durch den Mikrokanal auf Konvektion beruht. Die Abmessungen des Kanals (18·20 µm²) bewirken allerdings eine hohe Anfälligkeit gegen Verstopfen durch kleine Partikel oder Kristallisation der Vorratslösung. Der gemessene konvektive Stoffmengenfluß durch den Mikrokanal weicht für die beiden untersuchten Kanäle unterschiedlich von dem berechneten Stoffmengenfluß (30 – 60 %) ab. Eine Verbesserung der Handhabung des Mikrokanals sowohl beim Einbau in die Reagenzfreisetzungszelle als auch während der Messungen, steht aus.

Für die Präzision der Verdünnung mit dem Reagenzfreisetzungssystem ist die Genauigkeit der verwendeten Pumpe von Bedeutung, wobei besonders Kolben- und Schlauchpumpen geeignet sind. Die Präzisionen der Verdünnung durch das Reagenzfreisetzungssystem, durch bereits käufliche Verdünnungssysteme und durch Meßkolben und Pipette sind vergleichbar.

Sie liegt für den Kernspurfilter mit 0,01 µm Porendurchmesser und den Mikrokanal unter 2 %. Für den Kernspurfilter mit 0,05 µm Porendurchmesser beträgt sie dagegen 6,8 %. Somit ist dieser Kernspurfilter nicht zur Herstellung von Lösungen mit exakten Gehalten (z.B. Kalibrierlösungen) verwendbar, aber für verschiedene andere Anwendungsgebiete, wie z.B. die Herstellung von Eluenten und von Reaktionslösungen, bei denen Schwankungen der Konzentration der verdünnten Lösung in dieser Größenordnung keinen negativen Einfluß auf das Analysenverfahren hat.

Neben den Untersuchungen zur Abschätzung des Stoffmengenflusses durch die verschiedenen Flußrestriktoren wurden drei Anwendungsbeispiele des Kernspurfilters mit 0,01 µm Porendurchmesser vorgestellt, welche die Vielseitigkeit und Robustheit des Reagenzfreisetzungssystems zeigen. Im ersten Anwendungsbeispiel wird die Reagenzfreisetzungszelle für eine Kupfer-on-line Kalibrierung an ein Flammen-Atomabsorptions-Spektrometer über ein FIA-System gekoppelt. Ein Vergleich der automatischen Kalibrierung mit Kalibrierfunktionen aus manuell hergestellten Kalibrierlösungen zeigt, daß die Reagenzfreisetzungszelle ohne Einbußen der Präzision zur Kalibrierung geeignet ist. Das zweite Anwendungsbeispiel zeigt, daß es mit Hilfe der Messungen des Stoffmengenflusses möglich ist, den konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten für Lösungen zu bestimmen. In Anlehnung an diese Versuche sollte es auch möglich sein, den Diffusionskoeffizienten für verschiedene Temperaturen oder die unterschiedlichsten Substanzen zu ermitteln. Im dritten Anwendungsbeispiel wird die Langzeitstabilität des Reagenzfreisetzungssystems anhand Herstellung einer Natriumnitrat-Lösungen als Beispiel für eine Eluenten-Herstellung mit einer festgelegten Konzentration über einen Zeitraum von 25 Tagen gezeigt.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Stoffmengenfluß von wäßrigen neutralen und sauren Salzlösungen im Konzentrationsbereich von mg/L bis µg/L untersucht. Der Schwerpunkt lag auf der Klärung des Transportmechanismus. Die Ausdehnung auf die Herstellung von Lösungen mit Konzentrationen im Ultraspurenbereich ist durch eine Änderung der effektiven Kernspurfilterfläche und der Flußrate der Akzeptorlösung möglich. Weiter besteht die Möglichkeit der Verdünnung von Lösungen organischer Substanzen in den entsprechenden Lösungsmitteln. Gegebenenfalls sollten Kernspurfilter aus Polyester statt aus Polycarbonat verwendet werden, die gegen viele organische Lösungsmittel robuster sind. Bisher werden aber Kernspurfilter aus diesem Material nur bis zu einem Porendurchmesser von 0,05 µm angeboten, wodurch der erzielbare Verdünnungsbereich eingeschränkt ist. Zusätzlich können die Vorteile der Reagenzfreisetzungszelle zur Herstellung von Lösungen mit luft- oder lichtinstabilen Komponenten, wie z.B. wasserlöslichen Vitaminen, genutzt werden.

[Weiter zum Literaturverzeichnis](#)

[Zurück zum Inhaltsverzeichnis](#)

8 Literaturverzeichnis

1. Albus, H.E.; Neidhart, B.: Patentanmeldung Nr. 197 15 322.4 (D); 98 106 094.0 (EU) "Anordnung zur Freisetzung von Reagenzien"

[zurück \(Einleitung\)](#)

[zurück \(Grundlagen\)](#)

2. Albus, H.E.: Entwicklung und Charakterisierung von membrankontrollierten Reagenzfreisetzungssystemen zur Herstellung von Kalibrierlösungen; Dissertation, Philipps-Universität Marburg, (1996)

[zurück \(Einleitung\)](#)

[zurück \(Problemstellung\)](#)

[zurück \(Grundlagen\)](#)

3. Novic, M.; Berregi, I.; Rios, A.; Varacel, M.: A new sample-injection/sample dilution system for the flow injection analytical technique; *Analyt. Chim. Acta*, **381**, 287–295 (1999)

[zurück \(Einleitung\)](#)

4. García, L.I.; Viñas, P.; Campillo, N.; Hernández Cordoba, M.: Use of submicroliter-volume samples for extending the dynamic range of flow-injection flame atomic absorption spectrometry; *Analyt. Chim. Acta* **308**, 85–95 (1995)

[zurück \(Einleitung\)](#)

5. El Azouzi, H.; Pérez-Jórdan, M.Y.; Salvador, A.; de la Guardia, M.: Extension of the dynamic range of flame atomic absorption spectrometry using flow injection analysis with variable volume dilution chambers; *Spectrochimica Acta Part B*, **51**, 1747–1752 (1996)

[zurück \(Einleitung\)](#)

6. Tyson, J.F.: Flow Injection Atomic Spectrometry, *Spectrochimica Acta Rev.*, **14/3**, 169ff (1991)

[zurück \(Einleitung\)](#)

7. DIN EN ISO 10304–1:1995: Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie; Teil 1: Verfahren für gering belastete Wässer

[zurück \(Einleitung\)](#)

[zurück \(Stofftransport\)](#)

[zurück \(Experimente\)](#)

8. Coja, C.: Entwicklung und Untersuchung von Methoden zur Immobilisierung und Freisetzung von Substanzen für die Herstellung von Schwermetallstandard- und Reagenzlösungen, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, (1994)

[zurück \(Einleitung\)](#)

9. Krapp, M.; Neidhart, B.: Solid diluted calibrants – a new concept for the preparation of standard solutions. Part I: Principles and application to Cr (VI), *Fresenius J. Anal. Chem.*, **364**, 15–21 (1999)

[zurück \(Einleitung\)](#)

10. Domininghaus, H.: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften; 4. überarb. Aufl.; VDI-Verlag Düsseldorf (1992)

zurück (Grundlagen)

11. Prestel, H.; Taglauer, A.; Gahr, A.; Nießner, R. (Institut für Wasserchemie der TU München): Detektion von wassergelösten Schwermetallen mittels laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie, Poster Anakon, Konstanz, 7.–10. April 1999

zurück (Grundlagen)

12. Gahr, A.; Prestel, H.; Nießner, R. (Institut für Wasserchemie der TU München): Detektion von OH–Radikalen mit spektroskopischen Methoden zur Überwachung von oxidativen Wasseraufbereitungsprozessen, Poster Anakon, Konstanz, 7.–10. April 1999

zurück (Grundlagen)

13. Rautenbach, R.: Membrantrennverfahren: Ultrafiltration und Umkehrosiose; 1. Aufl. – Frankfurt am Main; Berlin; München, Salle & Sauerländer (1981)

zurück (Stofftransport)

14. Rippberger, S.: Mikrofiltration mit Membranen: Grundlagen, Verfahren, Anwendungen; 1. Aufl. – Weinheim; New York; Basel; Cambridge, VCH (1992)

zurück (Stofftransport)

zurück (Ergebnisse und Diskussion)

15. Staudé, E.: Membranen und Membranprozesse; 1. Aufl. – Weinheim; New York; Basel; Cambridge, VCH (1992)

zurück (Stofftransport)

16. Spurk, J.H.: Strömungslehre: Einführung in die Theorie der Strömungen; 2. Aufl. – Berlin, Heidelberg, New York; Springer Verlag, Seite 181ff. (1989)

zurück (Stofftransport)

17. Mulder, M.: Basic Principles of Membrane Technology; 1. Aufl. – Dordrecht; Kluwer Academic Publishers, 1996

zurück (Stofftransport)

18. Handbook of Chemistry and Physics; 79th Edition – CRC Press 1998–1999, S. 8–57ff.

zurück (Stofftransport)

19. Atkins, P.W.: Physikalische Chemie; 2. Aufl. – Weinheim; New York; Basel; Cambridge, VCH (1996)

zurück (Stofftransport)

20. Handbook of Chemistry and Physics; 79th Edition – CRC Press, S. F–37ff. (1998–1999)

zurück (Stofftransport)

21. Landolt–Börnstein; Zahlenwerte und Funktionen, Teil 5a; 6. Aufl. – Berlin, Heidelberg, New York, Springer Verlag, S. 312ff. (1969)

22. Tanaka, M.: Viscosities of concentrated aqueous solutions of sodium chloride, sodium bromide, and sodium nitrate; Nippon Kagaku Zasshi, **83**, 639 (1962) aus: Lobo, V. M. M.; Queresma, J. L.:

Handbook of electrolyte solutions; –Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1989)

23. Reid, R.R.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E.: The properties of gases and liquids – 4th Edition – New York; Hamburg; London; Paris; Tokyo, McGraw–Hill Book Company

zurück (Stofftransport)

24. Lobo, V.M.M.; Queresma, J.L.: Handbook of electrolyte solutions; – Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1989)

zurück (Stofftransport)

25. D'Ans Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker; 3. Aufl.; Band 1 – Berlin; Heidelberg; New York, Springer Verlag (1967)

zurück (Stofftransport)

26. James, A.M.: Chemical and physical data, 1st Edition – Auckland, New York, Tokyo, Maximilian press (1992)

zurück (Stofftransport)

27. Barrow, G.M.: Physikalische Chemie, Gesamtausgabe 6. Aufl. – Wien; Bohmann; Braunschweig; Wiesbaden, Vieweg, Teil II, S. 290ff., (1984)

zurück (Stofftransport)

28. Handbook of Chemistry and Physics; 79th Edition, CRC Press; Seite 5–97ff. (1998–1999)

zurück (Stofftransport)

29. Vitagliano, V.; Lyons, P.A.: Diffusion coefficients for aqueous solutions of sodium chloride and barium chloride; J. Am. Chem. Soc., **78**, 1549 (1956) aus: Lobo, V.M.M.; Queresma, J.L.: Handbook of electrolyte solutions; –Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1989)

30. Haase, R.; Richter, J.: Phenomenological coefficients for electrical conduction and diffusion in concentrated electrolyte solutions; Z. Naturforsch., **22**, 1761 (1967) aus: Lobo, V.M.M.; Queresma, J.L.: Handbook of electrolyte solutions; –Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1989)

zurück (Stofftransport)

zurück (Ergebnisse und Diskussion)

31. Rard, J. A.; Miller, D. G.: The mutual diffusion coefficients of NaCl–H₂O and CaCl₂–H₂O at 25 °C from Rayleigh interferometry; J. Soc. Chem., **8**, 701 (1979) aus: Lobo, V.M.M.; Queresma, J.L.: Handbook of electrolyte solutions; –Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1989)

32. James, W.A.; Hollingshead, E.A.; Gordon, A.R.: The differential diffusion constants of hydrochlorid and sulphuric acids; J. Chem. Phys., **7**, 89 (1939) aus: Lobo, V.M.M.; Queresma, J.L.: Handbook of electrolyte solutions; –Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1989)

33. Stokes, R.H.: The diffusion coefficients of eight uni–univalent electrolytes in aqueous solution at 25 °C; J. Am. Chem. Soc., **72**, 2243 (1950) aus: Lobo, V.M.M.; Queresma, J.L.: Handbook of electrolyte solutions; –Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1989)

34. Gosting, L.J.: A study of the diffusion of potassium chloride in water at 25 °C with the Gouy interference method; J. Am. Chem. Soc., **72**, 4418 (1950) aus: Lobo, V.M.M.; Queresma, J.L.: Handbook of electrolyte solutions; –Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1989)

35. Vinograd, J.R.; McBain, J.W.: Diffusion of Electrolytes and of Ions in their Mixtures; J. Am. Chem. Soc., **63**, 2008 (1941)

zurück (Stofftransport)

36. Caramazza, R.: Measurement of activity coefficient and transference number in aqueous NaCl [C. A. trans. from Ital.] Gazz. Chim. Ital., **90**, 1839 (1960) aus: Lobo, V.M.M.; Queresma, J.L.: Handbook of electrolyte solutions; –Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1989)

zurück (Stofftransport)

zurück (Ergebnisse und Diskussion)

37. Doerffel, K.: Statistik in der Analytischen Chemie; 5., erw. und überarb. Aufl. – Leipzig, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1990)

38. Eurachem Guide: "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement", Version: 6, Laboratory of the Government Chemist, Queens Road; Teddington; Middlesex TW 11 OLY, UK (1995)

39. Bahlmann, E.; Otten, S.: Kontrollkarten Interne Qualitätssicherung; Prüflaboratorium für Atomabsorptionsspektrometrie; GKSS–Forschungszentrum Geesthacht (1996–1998)

zurück (Ergebnisse und Diskussion)

40. Fang, Z.; Welz, B.; Sperling, M.: Expansion of Dynamic Range of Flame Atomic Absorption Spectrometry by an Efficient Flow Injection Dilution System Based on Dispersion of Microliter–Volume Samples, Anal. Chem., **65**, 1682 (1993)

zurück (Ergebnisse und Diskussion)

41. Frary, B.D.: Multipoint calibration from one standard solution and automatic dilution of overrange samples for flame atomic absorption spectrometry; Analyst, **123**, 233 (1998)

zurück (Ergebnisse und Diskussion)

42. Richter, M.; Woias, P.; Weiß, D.: Microchannels for applications in liquid dosing and flow–rate measurement, sensors and actuators, **A 62**, 480–483 (1997)

zurück (Ergebnisse und Diskussion)

43. Rzepka, S.; Neidhart, B.: Transport processes through track–etch membrane filters in a reagent delivery cell, Fresenius J. Anal. Chem; angenommen:19. Oktober 1999

zurück (Ergebnisse und Diskussion)

44. Rzepka, S.; Neidhart, B.: Membrankontrollierte Reagenzfreisetzung mit Kernspurfiltern – Einfluß systembestimmender Parameter–, Poster Anakon, Konstanz, 7.–10. April 1999

45. Rzepka, S.; Neidhart, B.: Membrankontrollierte Reagenzfreisetzung zur automatischen Herstellung von Kalibrierlösungen; Poster Analytica, München, 21.–24. April 1998

zurück (Ergebnisse und Diskussion)

zurück (Anwendung)

46. Garden, J.S.; Mitchell, D.G., Mills, W.N.: Nonconstant Variance Regression Techniques for Calibration–Curve–Based Analysis; Anal. Chem., **52**, 2310–2315 (1980)

zurück (Anwendung)

47. Otten, S.; Qualitätssicherungs–Arbeitsanweisung. Erstellung neuer Prüfverfahren für die Atomabsorptions–Spektrometrie; GKSS–Forschungszentrum, Geesthacht; August 1997

[zurück \(Anwendung\)](#)

[Weiter zum Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole und der verwendeten Geräte und –parameter](#)

[Zurück zum Inhaltsverzeichnis](#)

9 Anhang

9.1 Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

\dot{V}	Flußrate des Akzeptorstroms	$L \cdot s^{-1}$
η	dynamische Viskosität	$kg \cdot (m \cdot s)^{-1}$
λ	Leitfähigkeit	μS
ε	Porendichte	$Poren \cdot cm^{-2}$
ν	kinematische Viskosität	$m^2 \cdot s^{-1}$
μ	chemisches Potential	$J \cdot mol^{-1}$
a	Aktivität	$mol \cdot L^{-1}$
AKSF	Kernspurfilterfläche	cm^2
APore	Fläche einer Pore	cm^2
b1; b2	kürzere ; längere Kantenlänge (Mikrokanal)	m
cUnverd.	Konzentration der Vorratslösung	$mol \cdot L^{-1}$
cVerd.	Konzentration der verdünnten Lösung	$mol \cdot L^{-1}$
D	Diffusionskoeffizient	$m^2 \cdot s^{-1}$
Δc	Änderung der Konzentration	$mol \cdot L^{-1}$
Δp	Druckdifferenz	Pa ($kg \cdot (m \cdot s^2)^{-1}$)
F	Faraday–Konstante	96500 C $\cdot mol^{-1}$
J_D	diffusive Stoffmengenflußdichte	$mol \cdot (s \cdot m^2)^{-1}$
J_S	konvektive Stoffmengenflußdichte	$mol \cdot (s \cdot m^2)^{-1}$
J_{D,v}	diffusive Volumenflußdichte	$m^3 \cdot (s \cdot m^2)^{-1}$
J_{S,v}	konvektive Volumenflußdichte	$m^3 \cdot (s \cdot m^2)^{-1}$
k	Boltzmannkonstante	1,380662 $\cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$
l oder x	Porenlänge / Kanallänge	m
m	Molalität	mol/kg
R	allgemeine Gaskonstante	8,314 J $\cdot (mol \cdot K)^{-1}$
r	Porenradius / Kantenlänge	m
r_i	hydrodynamischer Radius	m
T	Temperatur	°C
u	typ. Strömungsgeschwindigkeit	m $\cdot h^{-1}$

V	Volumen	m³
γ	Aktivitätskoeffizient	
v	Ladungszahl	
AOX	absorbierbare organisch gebundene Halogene	
f	Freiheitsgrade	
F–AAS	Flammen–Atomabsorptionsspektrometrie	
FIA	Flow–Injection–Analysis	
FIAS	Fließinjektionssystem	
HPLC	Hochleistungs–Flüssigkeits–Chromatographie	
k.A.	keine Angaben	
KSF (0,01)	Kernspurfilter mit mit einer Dicke von 6 µm; Porendurchmesser von 0,01 µm und einer Porosität von 6*10 ⁸ Poren/cm ²	
KSF (0,05)	Kernspurfilter mit mit einer Dicke von 6 µm; Porendurchmesser von 0,05 µm und einer Porosität von 6*10 ⁹ Poren/cm ²	
n	Anzahl der Poren des Kernspurfilters	
n	Anzahl der Meßwerte	
P	Signifikanzniveau	
PEEK	Polyetheretherketon	
q	Verdünnungsfaktor	
qM	Massenkonzentration	
r	Korrelationskoeffizient	
RFS	Reagenzfreisetzungssystem	
RFZ	Reagenzfreisetzungszelle	
s oder RSD	Relative Standardabweichung	
σ	Standardabweichung in der Grundgesamtheit	

9.2 Verwendete Geräte und Geräteparameter

– Jasco–HPLC–Pumpe: PU–980; Jasco Labor– und Datentechnik GmbH (Groß–Umstadt, Deutschland) (Spezifikationen nach Herstellerangaben: Präzision der Flußrate: < 0,1 % RSD im Bereich von 0,2 – 5 mL/min; Genauigkeit der Flußrate: ± 2 % der eingestellten Flußrate, aber mindestens ± 10 µL/min; Zeitprogrammierung: Je 10 Files mit je 64 Schritten möglich; Volumen eines Kolbenhubs: 40 µL)

– Gilson Schlauchpumpe Minipuls 3; ABIMED Analysetechnik GmbH (Langenfeld, Deutschland) (Spezifikationen nach Herstellerangaben: 10 Edelstahlrollen; Drehzahl: 0,01 – 48 UpM; Gleichlaufstabilität: < 0,5 % Abweichung unabhängig von Spannung, Belastung oder Temperatur)

– Taumelkolben–Dosierpumpe RHV00 CKC; Anderson GmbH & Co. KG (Dortmund, Deutschland) (Spezifikationen nach Herstellerangaben: mediumberührte Teile aus Keramik, PVDF und Teflon; Genauigkeit der Flußrate: 1 % und besser; Volumen eines Kolbenhubs: 0 – 100 µL)

– Kernspurfilter Infiltec POLYCON (Speyer, Deutschland) aus Polycarbonat: Porengröße: $0,01 \mu\text{m} \pm 0 \% - -20 \%$; Porendichte $6 \cdot 10^8 \text{Poren} / \text{cm}^2 \pm 5 \%$; Dicke: $6 \mu\text{m} \pm 5 \%$; Porengröße: $0,05 \mu\text{m}$; Porendichte $6 \cdot 10^9 \text{Poren} / \text{cm}^2 \pm 5 \%$; Dicke: $6 \mu\text{m}$

– Blasenfalle Trace Trap, Trace Analysensysteme GmbH; (Braunschweig, Deutschland); 2-Kanal-Version, POM/Plexiglas

Konduktometrische Messungen

Millipore–Waters Leitfähigkeitsdetektor Waters 430 für HPLC (Eschborn, Deutschland);

Meßparameter: Temperaturkontrolle: an; Range: $10 \mu\text{S}$; Gain: 0,1; (LiCl ($c=1,03; 1,37+2,05 \text{ mol/L}$): Range: $10 \mu\text{S}$; Gain 0,02)

Photometrische Messungen:

Shimadzu UV – Photometer UV–1601 PC (Duisburg, Deutschland); Meßparameter: 220nm; Schichtdicke: 1 cm

F–AAS Messungen

– Flammen–Atomabsorptions–Spektrometer 4100 mit Autosampler AS–90 850, Perkin Elmer und Drucker Epson (Überlingen, Deutschland)

– Hochleistungszerstäuber mit Tantalkapillare und integrierter Prallkugel aus Zirkon, Perkin Elmer (Überlingen, Deutschland)

– FIAS 400 Pumpenmodul, Perkin Elmer (Überlingen, Deutschland)

Meßparameter: Wellenlänge: 324,8nm; Spaltbreite: 0,7; Brenngas:Luft (3,8 L/min) / Acetylen (1,1 L/min)

Ionenchromatographie–System

– Gerätetyp: Dionex 2000i mit Suppressorsystem, Säulentyp: AG3 + AS3, Detektionsart: Leitfähigkeit (Idstein, Deutschland);

Meßparameter: Eluent: Natriumcarbonat ($c=0,024 \text{ mol/L}$) / Natriumhydrogencarbonat ($c=0,003 \text{ mol/L}$); Flußrate: 2,8 mL/min; Kalibrierparameter: 5–Punkt–Kalibrierung, Auswertung über Peakfläche; Injektionsvolumen $100 \mu\text{L}$

Temperaturabhängigkeit

– Peltier–Kolonnenhermostat für HPLC und GCP; Jetstream 2; WO Industrial Electronics (Wien, Österreich)

Temperaturbereich: $5 - 85 \text{ }^\circ\text{C}$; Temperaturgenauigkeit: $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$; Temperaturstabilität: $\pm 0,15 \text{ }^\circ\text{C}$

– Wasserbad mit Thermostat: Lauda, Typ B (Königshofen, Deutschland)

– Temperaturmeßgerät: testo 720 und Temperaturfühler Pt 100, Tauchfühler und Luftfühler (Lenzkirch, Deutschland), Meßbereich: $-100 \dots +800 \text{ }^\circ\text{C}$; Gerätegenauigkeit: $< \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; Systemgenauigkeit: $< \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$

– Fraktionssammler Fraction Collector FRAC – 200, Firma Pharmacia (Uppsala, Schweden)

[Weiter zur Qualitätssicherungs–Arbeitsanweisung](#)

[Zurück zum Inhaltsverzeichnis](#)

9.3 Qualitätssicherungs–Arbeitsanweisung: On–line Kalibrierung eines Flammen –Atomabsorptions–Spektrometers gekoppelt mit FIAS und Reagenzfreisetzungszelle

Inhaltsverzeichnis

1 Allgemeines

2 Grundlagen des Verfahrens

3 Anwendungsbereich

4 Geräte

5 Chemikalien und Lösungen

6 Installation der Geräte

6.1 Installation der Reagenzfreisetzungszelle

6.2 Schlauchverbindungen des FIAS–Pumpenmoduls

6.3 Schlauchverbindungen des Injektionsventils

7 Arbeiten mit der Reagenzfreisetzungszelle

8 Durchführung der Kalibrierung

9 Problemerkennung und Behebung

10 Qualitätssicherung

10.1 Vorversuche

10.2 Überprüfung der Präzision

10.3 Langzeitstabilität

10.4 Qualitätsregelkarten

11 Wartung

12 Mitgeltende Unterlagen

13 Hersteller und Service

14 Bedienpersonal

15 Anhang

15.1 Multielementfile RFZ.IMU bestehend aus den Elementfiles 1 – 8

15.2 Kontrolldatenblatt: On–line Kalibrierung

15.3 Kontrolldatenblatt: Flußrate

1 Allgemeines

Die manuelle Herstellung von Kalibrierlösungen mit Pipetten und Meßkolben ist gekennzeichnet durch sich ständig wiederholende, monotone Arbeitsschritte, die zuverlässig und präzise ausgeführt werden müssen. Mit Hilfe des hier dargestellten Reagenzfreisetzungssystems ist es möglich, die Herstellung von Kalibrierlösungen ohne

Verdünnungsfehler und ohne große Abfallmengen, wie es bei der manuellen Herstellung der Fall wäre, zu automatisieren.

2 Grundlagen des Verfahrens

Mit Hilfe eines Kernspurfilters als Trennelement gelangt der Analyt aus einer hochkonzentrierten Vorratslösung, die in einem Reservoirkegel vorliegt – durch Diffusions- und Volumenstromprozesse – in einen vorbeifließenden Akzeptorstrom (Trägerstrom). Die aktive Fläche des Kernspurfilters wird über eine Lochschablone mit einem definierten Durchmesser eingestellt. Auf diese Weise wird der Arbeitsbereich der Kalibrierung durch die aktive Fläche des Kernspurfilters, die Konzentration der Vorratslösung und die Flußrate des Trägerstroms festgelegt.

3 Anwendungsbereich

Diese Standardarbeitsanweisung gilt für die on-line Kalibrierung von Kupfer in der Flammen-Atomabsorptions-Spektrometrie gekoppelt mit Fließ-Injektions-Analysen-System (FIAS) und Reagenzfreisetzungszelle für den Arbeitsbereich 0,25 – 2,00 mg/L Kupfer in Wässern und verdünnten Säurelösungen.

4 Geräte

- ◆ Flammen-Atomabsorptions-Spektrometer 4100 mit Autosampler AS-90 850, Perkin Elmer und Drucker Epson
- ◆ Hochleistungszerstäuber mit Tantalkapillare und integrierter Prallkugel aus Zirkondioxid, Perkin Elmer
- ◆ FIAS 400 Pumpenmodul, Perkin Elmer
- ◆ Reagenzfreisetzungszelle: Lochschablone \varnothing 1,2 mm; Kernspurfilter aus Polycarbonat der Firma Infiltec; Porengröße 0,01 μm ; Porendichte 6×10^8 Poren/ cm^2

5 Chemikalien und Lösungen

- ◆ Kupfernitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$), pro analysi, Fa. Merck
- ◆ Salpetersäure, 65%ig suprapur, Fa. Merck
- ◆ Kupfernitrat-Vorratslösung, $c(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 2,05 \text{ mol/L}$
- ◆ Salpetersäure, 1%ig als Leerwertlösung
- ◆ Salpetersäure, 1%ig als Trägerlösung

6 Installation der Geräte

6.1 Installation der Reagenzfreisetzungszelle

An Ein- und Auslaß der Reagenzfreisetzungszelle werden Teflonschläuche (Innendurchmesser 1,0 mm) angeschlossen. Diese werden über zwei Dreiwegehähne so miteinander verbunden, wie es in Abb. 1 dargestellt ist. Die Schaltung der Dreiwegehähne wird in Abb. 2 und 3 veranschaulicht.

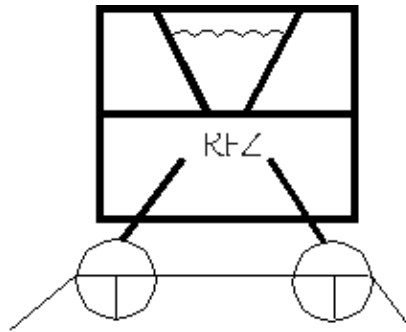


Abb. 1 : Reagenzfreisetzungszelle (RFZ)

Vor der Messung werden die beiden Dreiwegehähne so geschaltet, daß der Trägerstrom an der Zelle vorbeigeleitet wird:

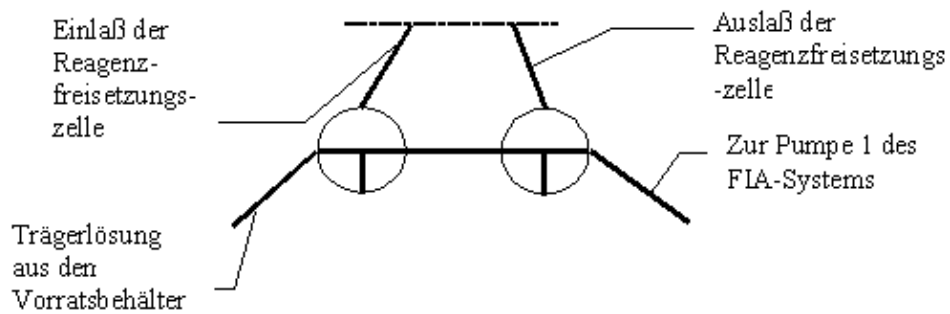


Abb. 2: Stellung der Dreiwegehähne vor der Messung

Während der Messung werden die beiden Dreiwegehähne so geschaltet, daß der Trägerstrom durch die Zelle geleitet wird:

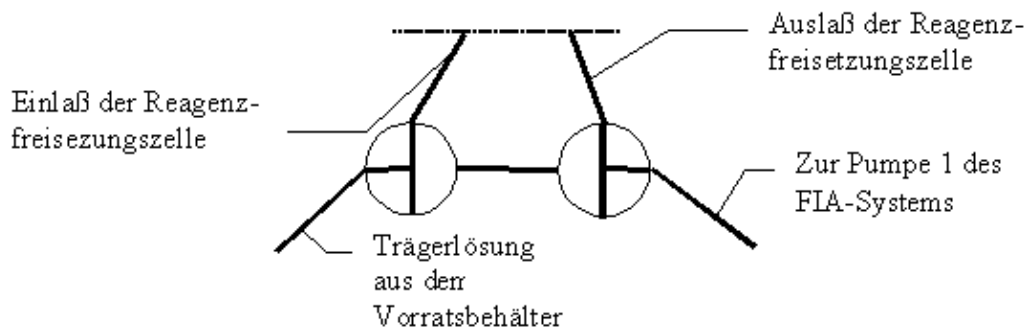


Abb. 3: Stellung der Dreiwegehähne während der Messung

6.2 Schlauchverbindungen des FIAS-Pumpenmoduls

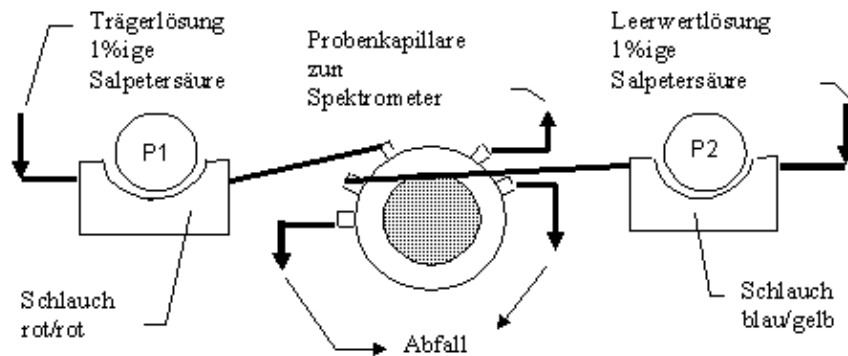


Abb. 4: Schlauchverbindungen des FIAS-Pumpenmoduls

6.3 Schlauchverbindungen des Injektionsventils

In Abb. 5 ist die Schlauchverbindungen des FIAS-2/3-Wege-Injektionsventils und die Stellungen des Ventils zum Befüllen der Probenschleife und zur Injektion der Probe in die Flamme dargestellt. Die Schaltung des Ventils ist rechnergesteuert, wie in Anhang 15.1 aufgeführt.

FÜLLEN

Die Probenschleife wird über die Anschlüsse 3 und 5 mit Trägerlösung gespült, während die Leerwertlösung über die Anschlüsse 2 und 4 kontinuierlich zur Flamme geleitet wird.

INJEKTION

Die mit Probe gefüllte Probenschleife wird über die Anschlüsse 2 und 4 mit Leerwertlösung durchspült und so die Probe zum Detektor transportiert. Die Trägerlösung wird über die Anschlüsse 3 und 1 zum Abfall geleitet.

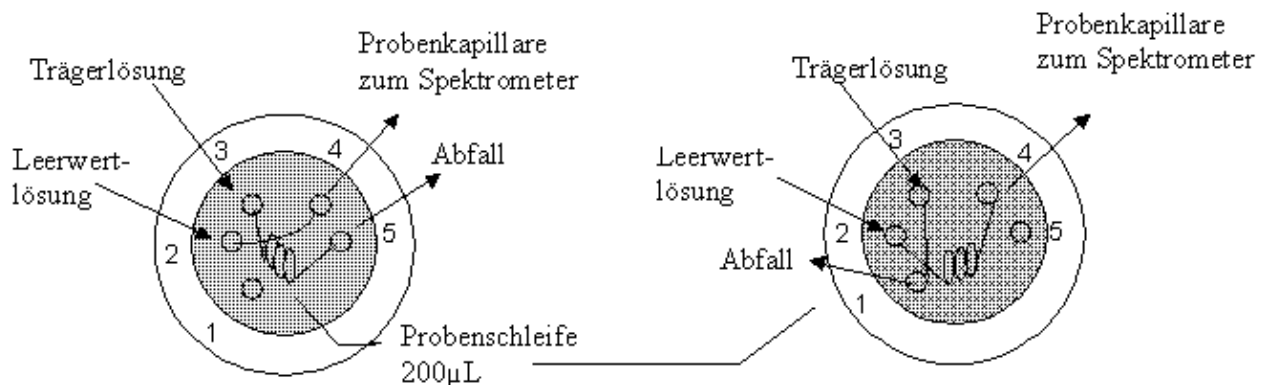


Abb. 5: Schlauchverbindungen des FIAS-2/3-Wege-Injektionsventils

7 Arbeiten mit der Reagenzfreisetzungszelle

Bei dem Arbeiten mit der Reagenzfreisetzungszelle ist folgendes zu beachten:

1) Die Reagenzfreisetzungszelle darf grundsätzlich nur mit **täglich** sorgfältig entgastem Millipore-Wasser und daraus hergestellten Lösungen betrieben werden. Vorhandene Luft bildet Blasen, die sich in Ecken und Hohlräumen festsetzen und die Freisetzung erheblich stören. Bei Wasser reicht es nicht mit Ultraschall zu entgasen, sondern es muß zusätzlich

Unterdruck angelegt werden.

2) Nur klare Lösungen verwenden. Falls Lösungen eine Trübung aufweisen, mit einem Membranfilter Porengröße 0,45 µm filtrieren.

3) 3 mL Vorratslösung sorgfältig mit einer Pipette in den Reservoirkegel füllen, ohne daß der Kernspurfilter beschädigt wird.

4) Da die freigesetzten Stoffmengen stark von den Flußraten abhängen, ist es notwendig, diese zu Beginn einer Kalibrierung für eine Flußrate (Speed: 55 rpm) mittels Doppelbestimmung zu kontrollieren und gegebenenfalls nachzuregulieren.

8 Durchführung der Kalibrierung

1) 1 L Millipore-Wasser für die Reagenzfreisetzung 15 min im Ultraschallbad unter Anlegen von Unterdruck (Wasserstrahlvakuum) entgasen.

2) FIAS-Modul und F-AAS, wie in den entsprechenden Handbüchern beschrieben, einschalten und Multielementfile "RFZ.IMU" (Anhang 15.1) starten. Da die verwendete Software solche Anwendungen nicht vorsieht, muß zusätzlich eine imaginäre Probe in den ID-Weight-File eingetragen werden.

3) Den Teflonschlauch, der zur RFZ führt, in das entgaste Wasser hängen und die Pumpe einschalten. Dabei sollten die beiden Dreiwegehähne (Abb. 2) so geschaltet sein, daß die Trägerlösung an der Zelle vorbei geführt wird und eventuelle Luftblasen aus dem System entfernt werden können.

4) Pumpe ausschalten und die Dreiwegehähne so schalten, daß die Trägerlösung durch die RFZ geleitet wird (Abb. 3) und die Flußrate einregeln. Zum Einregeln der Flußrate an der Feststellschraube des Kassettenspanners der Schlauchpumpe drehen.

5) Multielementfile RFZ.IMU starten.

6) Zum Messen von Proben die beiden Dreiwegehähne wie in Abb. 2 dargestellt schalten und Elementfile FIAS2.IEL starten.

9 Problemerkennung und Behebung

Tab. 1: Fehlersuche

Problem	Ursache(n)	Abhilfe
Absinkendes Meßsignal	Ablagerungen verdecken einen Teil der Poren des Kernspurfilters. Der Analyt kann nicht ungehindert durch den Filter strömen.	Vorratslösung aus dem Reservoirkegel entfernen, und den Filter mit Millipore-Wasser spülen. Anschließend den Reservoirkegel mit neuer Vorratslösung befüllen.
Die Steigung der Kalibriergeraden liegt außerhalb der Kontrollgrenzen	1. Bildung von Luftblasen im Schlauchsystem 2. Geringere Flußrate durch	<u>zu 1.</u> : Trägerlösung entgasen und die Luftblasen aus dem Schlauchsystem entfernen.

	<p>abgenutzte Pumpenschläuche</p> <p>3. Kristallisation der Vorratslösung am Rand der Schablone der Reagenzfreisetzungszelle.</p>	<p><u>zu 2.:</u> Pumpenschläuche wechseln.</p> <p><u>zu 3.:</u> Kristalle mit Millipore-Wasser von der Lochschablone der Reagenzfreisetzungszelle spülen. Den Reservoirkegel mit Millipore-Wasser füllen und das gesamte System mit einer Flußrate von 2 mL/min 2 h spülen.</p>
Hohe Unpräzision der Kalibriergeraden	Starken Schwankungen der Meßwerte werden durch Luftblasen im Schlauch hervorgerufen.	Lösungsmittel erneut entgasen und Luftblasen entfernen.
Kein Meßsignal	<p>1. Defekte in den Kabel- und Schlauchverbindungen.</p> <p>2. Luftblase unter der Lochschablone blockiert den Fluß des Analyten.</p>	<p><u>zu 1.:</u> Kabel- und Schlauchverbindungen prüfen.</p> <p><u>zu 2.:</u> Vorratslösung aus dem Reservoir entfernen, Reagenzfreisetzungszelle aus der Halterung nehmen und bei laufender Pumpe mit der umgedrehten Zelle auf eine feste Unterlage klopfen.</p>

[Weiter](#)

[Zurück zum Inhaltsverzeichnis](#)

10 Qualitätssicherung

10.1 Vorversuche

Zu Beginn der Messungen mußten in Vorversuchen die einzustellende Drehzahl des Pumpenkopfs (Schlauch: Tygon; Innendurchmesser: 1,14 mm; Farbcode: rot/rot) die entsprechenden Flußrate zugeordnet werden (Abb. 6).

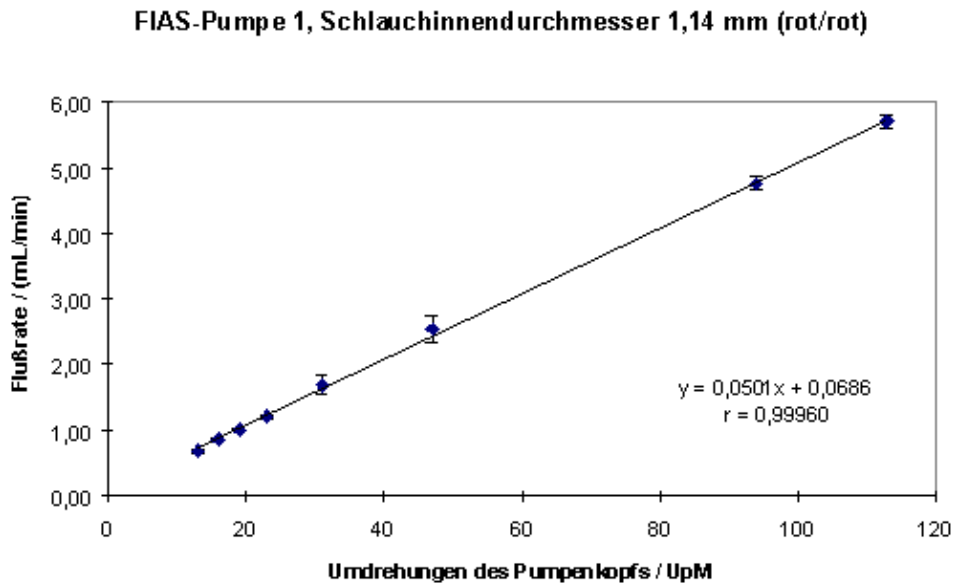


Abb. 6: Zuordnung Umdrehung pro Minute des Pumpenkopfs – Flußrate

In einem zweiten Schritt wurde die Freisetzung von Kupfernitrat (Kupfernitrat-Vorratslösung; $c = 1,03 \text{ mol/L}$) photometrisch ($\lambda = 230 \text{ nm}$) ohne Nutzung der Probenschleife wiederholt gemessen ($n = 13$) (Abb. 7) und die optimale Konzentration der Kupfernitrat-Vorratslösung ermittelt (Abb. 8).

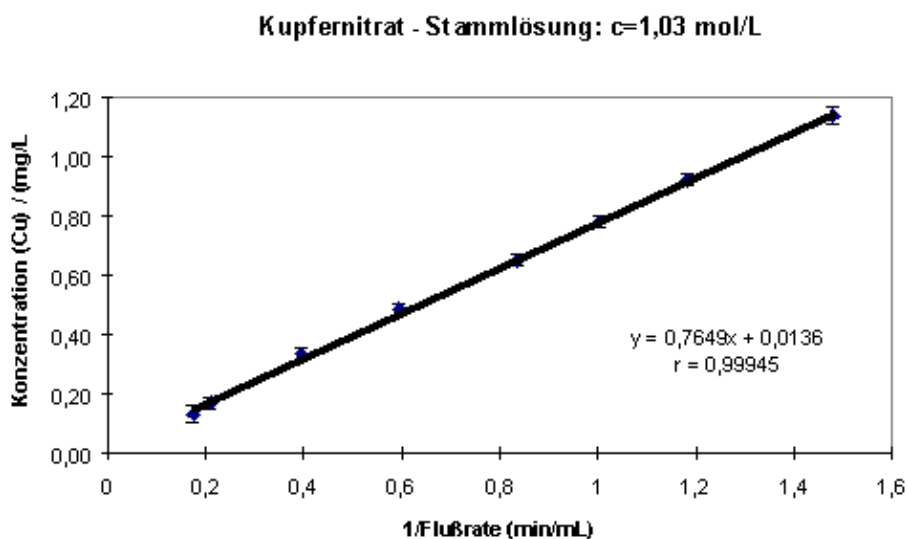


Abb. 7: Freisetzungverhalten von Kupfernitrat ($c=1,03 \text{ mol/L}$) in Abhängigkeit von

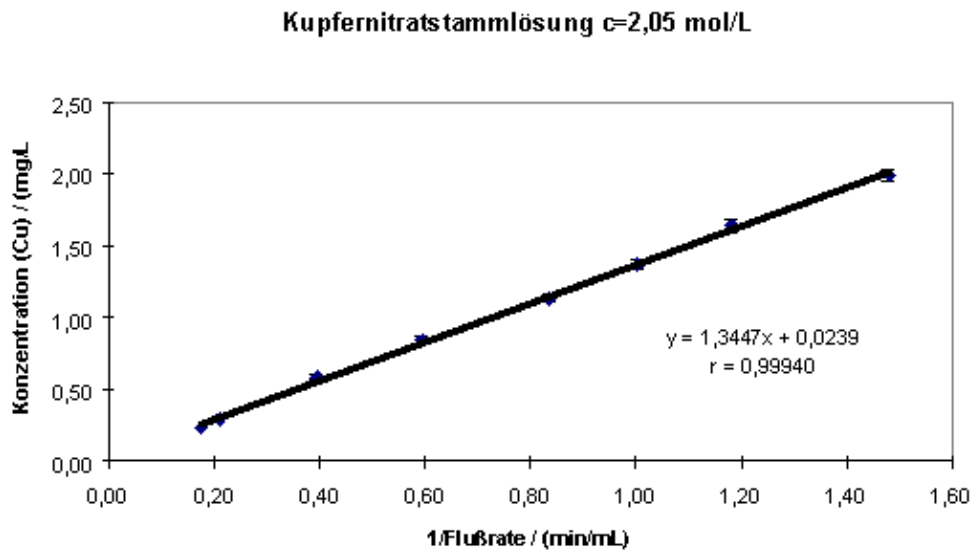


Abb. 8: Freisetzungsverhalten von Kupfernitrat ($c = 2,05 \text{ mol/L}$) in Abhängigkeit von $1/\text{Flußrate}$

10.2 Überprüfung der Präzision

Zur Überprüfung der Präzision der Messungen an dem Flammen-Atomabsorptions-Spektrometer wurden die in den Vorversuchen ermittelten Parameter zur Einstellung der Flußrate und der Konzentration der Kupfernitrat-Vorratslösung gewählt und die automatische Kalibrierung mit Hilfe der Reagenzfreisetzungszelle wiederholt ($n=10$). Die Werte für die höchste Konzentration (2 mg Kupfer /L) werden mit der manuellen Kalibrierung, bei der die Standardlösungen mit Meßkolben und Pipetten hergestellt werden, verglichen.

Mit Hilfe des F- und des t-Testes wird bewiesen, daß sich die Standardabweichungen und Mittelwerte der beiden Meßreihen nicht signifikant unterscheiden (Tab. 2).

Tab. 2: Vergleich automatische und manuelle Kalibrierung

c(Cu)/ (mg/L)	Peakflächen/ (A·s) (automatisch) (n=10)	s (n=10)	Präzision	Peakflächen/ (A·s) (manuell) (n=10)	s (n=10)	Präzision	Prüfwerte F-Test*	Prüfwerte t-Test*
0,25	0,038	0,002	5,26	0,036	0,003	8,3	1,27	2,20
0,50	0,069	0,004	5,80	0,072	0,003	4,17	1,75	1,71
0,75	0,100	0,006	6,00	0,105	0,005	4,76	1,41	1,95

1,00	0,134	0,008	5,97	0,139	0,007	5,04	1,28	1,73
1,25	0,162	0,009	5,56	0,176	0,007	3,98	1,23	3,74
1,50	0,208	0,012	5,77	0,207	0,010	4,83	1,36	0,14
1,75	0,240	0,014	5,83	0,247	0,011	4,45	1,34	1,28
2,00	0,274	0,018	6,57	0,272	0,014	5,1	1,28	0,25

* Vergleich:

$F(P=0,95; f_1=9; f_2=9) = 3,18$; $F(P=0,99; f_1=9; f_2=9) = 5,35$

$t(P=0,95; f=9) = 2,26$; $t(P=0,99; f=9) = 3,25$; $t(P=0,999; f=9) = 4,78$

Es zeigt sich, daß im Gegensatz zu den photometrischen Messungen der Vorversuche, sowohl bei der automatischen als auch bei der manuellen Kalibrierung des Flammen-Atomabsorptions-Spektrometers keine Varianzhomogenität vorliegt, was durch die Nutzung der Probenschleife des FIA-Systems begründet ist. In Tab. 3 und in den Abb. 9 und 10 sind die Ergebnisse dargestellt.

Die Varianzinhomogenität resultiert aus einem Dosierfehler der Probenschleife (200 µL). Die Abweichungen liegen bei jedem Meßwert zwischen 4 und 6% (entspricht 8 – 12 µL).

Aufgrund der Varianzinhomogenität konnte keine lineare Regressionsrechnung erfolgen. Da es nicht sinnvoll schien, den Arbeitsbereich einzuengen, wurde zur Auswertung die gewichtete Regression angewandt [7].

Tab. 3 : Daten zur automatischen und manuellen Kalibrierung

c (Cu) / (mg/L)	Mittelwert der Peakflächen / (A·s) (automatisch)	SD / (A·s) (automatisch)	Mittelwert der Peakflächen / (A·s) (manuell)	SD / (A·s) (manuell)
0,25	0,038	0,003	0,036	0,002
0,50	0,070	0,004	0,072	0,003
0,75	0,101	0,006	0,105	0,005
1,00	0,135	0,009	0,139	0,006
1,25	0,163	0,010	0,176	0,007
1,50	0,210	0,013	0,207	0,010
1,75	0,241	0,016	0,247	0,011
2,00	0,274	0,019	0,272	0,013

Automatische Kalibrierung

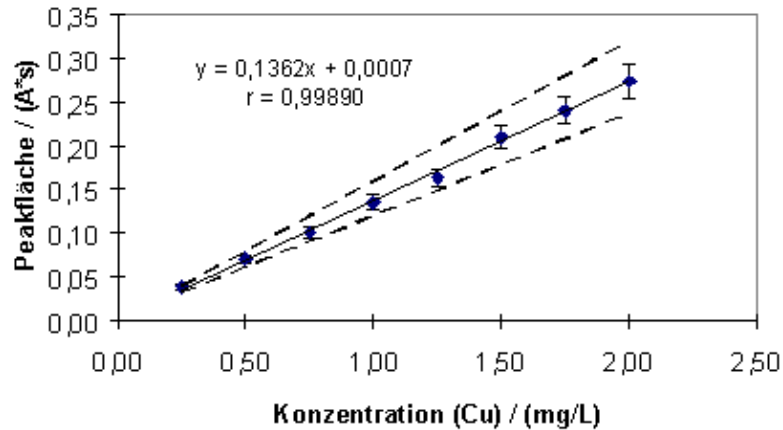


Abb. 9: Automatisch ermittelte Kalibrierfunktion

Verfahrenskennndaten (gewichtete Regression):

Steigung: $b = 0,139 \text{ (A}\cdot\text{s)/(mg/L)}$

Achsenabschnitt: $a = 0,003 \text{ (A}\cdot\text{s)}$

Reststandardabweichung: $s_y = 0,008 \text{ (A}\cdot\text{s)}$

Verfahrensstandardabweichung: $s_{x_0} = 0,055 \text{ mg/L}$

Verfahrensvariationskoeffizient: $V_{x_0} = 3,37 \%$

Manuelle Kalibrierung

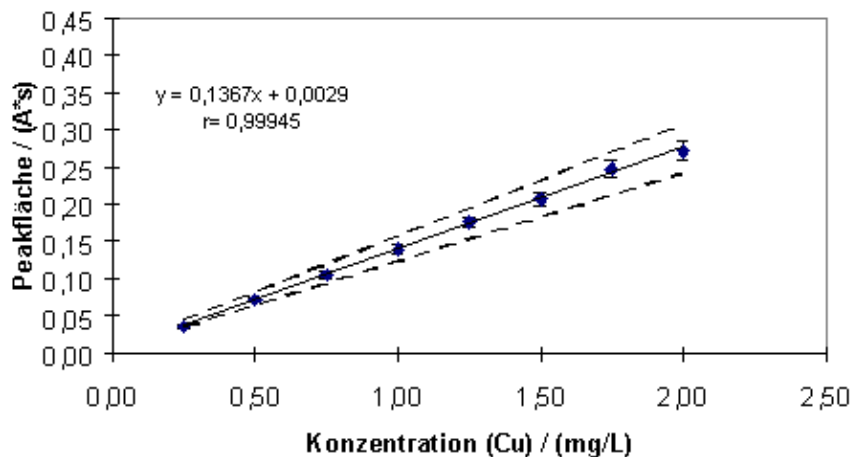


Abb. 10: Manuell ermittelte Kalibrierfunktion

Verfahrenskennndaten (gewichtete Regression):

Steigung: $b = 0,134 \text{ (A}\cdot\text{s)/(mg/L)}$

Achsenabschnitt: $a = 0,005 \text{ (A}\cdot\text{s)}$

Reststandardabweichung: $s_y = 0,003 \text{ (A}\cdot\text{s)}$

Verfahrensstandardabweichung: $s_{x_0} = 0,026 \text{ mg/L}$

Verfahrensvariationskoeffizient: $V_{x_0} = 1,62 \%$

10.3 Langzeitstabilität

Um die Langzeitstabilität des Gesamtverfahrens zu beurteilen, wurden an 10 aufeinanderfolgenden Arbeitstagen Kalibrierfunktionen mit je 8 Kalibrierpunkten im Arbeitsbereich von 0,25 – 2,00 mg Kupfer/L je zwei mal gemessen. In Tab. 4 sind die Werte für die Peakflächen der höchsten Konzentration und die Einzelstandardabweichungen eingetragen.

Tab. 4: Langzeitstabilität

Tag	Mittelwert Peakfläche (automatisch)	Einzelstandardabweichung (s _i)
23.2.98	0,248	0,015
25.2.98	0,267	0,018
26.2.98	0,276	0,016
2.3.98	0,255	0,011
3.3.98	0,289	0,002
4.3.98	0,299	0,018
5.3.98	0,291	0,014
Mittelwert	0,275	0,013

Standardabweichung innerhalb der Serien s_w : **0,014**

Standardabweichung zwischen den Serien s_b : **0,019**

Totale Standardabweichung s_t : **0,017**

Prüfwert: 1,81

Vergleich mit dem **F-Wert: (F(f_b,f_w,95%): 3,18**

Da der Prüfwert nicht größer ist als $(F(f_b, f_w, 95\%) = 3,18$ wird die Gesamt-Unpräzision nicht durch den Analysenzeitpunkt beeinflusst. Eine Drift der Analysenergebnisse liegt nicht vor. Daher ist es nicht notwendig zu Beginn einer jeden Analysenserie eine Kalibrierfunktion zu ermitteln.

10.4 Qualitätsregelkarten

Es wird ein Gerätebuch angelegt, in der folgende Punkte dokumentiert werden:

In einem Kontrolldatenblatt werden Ordinatenabschnitt und Steigung der erfolgten Kalibrierung erfaßt. Diese Kontrolldaten werden in einer Vorperiode von ca. 20 Analysen ermittelt. In einem weiteren Kontrolldatenblatt wird die Funktionstüchtigkeit der Transportschläuche überprüft. Zusätzlich werden durchgeführte Reparaturen notiert. Im Anhang 15.2 und 15.3 sind Formblätter für diese Kontrolldatenblätter abgelegt.

11 **Wartung**

Das Leitungssystem für den Flüssigkeitstransport ist weitgehend wartungsfrei. Für einen störungsfreien Betrieb sollten allerdings folgende Wartungsarbeiten durchgeführt werden:

1) Dichtigkeit der Schlauchverbindungen

Undichte Schlauchverbindungen stellen ein Sicherheitsrisiko dar und beeinträchtigen die Analyseergebnisse.

2) Sauberkeit und Knickstellen aller verwendeten Schläuche

Verschmutzte Schläuche mit Knickstelle austauschen.

3) Entlastung der Schläuche

Bei längeren Arbeitspausen (> 10 min) sollten die Kassettenspanner der Schlauchpumpe zur Entlastung der Schläuche seitlich ausgeklappt werden.

4) Vermeidung von Kontaminationen

Täglich nach Analysenende sollte das System mit entionisiertem Wasser gespült werden.

12 Mitgeltende Unterlagen

[1] DIN 38406–E7

[2] DIN 32645

[3] Gerätehandbuch 4100 Atomabsorptions–Spektrophotometer, Perkin Elmer

[4] Gerätehandbuch FIAS–Fließ–Injektions–Analysen–System für die Atomabsorptions–Spektrometrie, Perkin Elmer

[5] H. Albus: Entwicklung und Charakterisierung von membrankontrollierten Reagenzfreisetzung–Systemen zur Herstellung von Kalibrierlösungen; Dissertation, Philipps–Universität Marburg; Tectum Verlag 1996

[6] S. Otten, Qualitätssicherungsarbeitsanweisung: Erstellung neuer Prüfverfahren für die Atomabsorptionsspektrometrie; GKSS–Forschungszentrum, Geesthacht; August 1997

[7] J. S. Garden, D. G. Mitchell, W. N. Mills; Anal. Chem. 1980, 52, 2310–2315: Nonconstant Variance Regression Techniques for Calibration–Curve–Based Analysis

13 Hersteller und Service

Perkin Elmer

Bodenseewerk Perkin–Elmer GmbH

Cuxhavener Straße 386

21149 Hamburg

Tel.: 040/70100–230; Fax.:040/70100–250

14 Bedienpersonal

Fachpersonal Messung

Laborleiter

15 Anhang

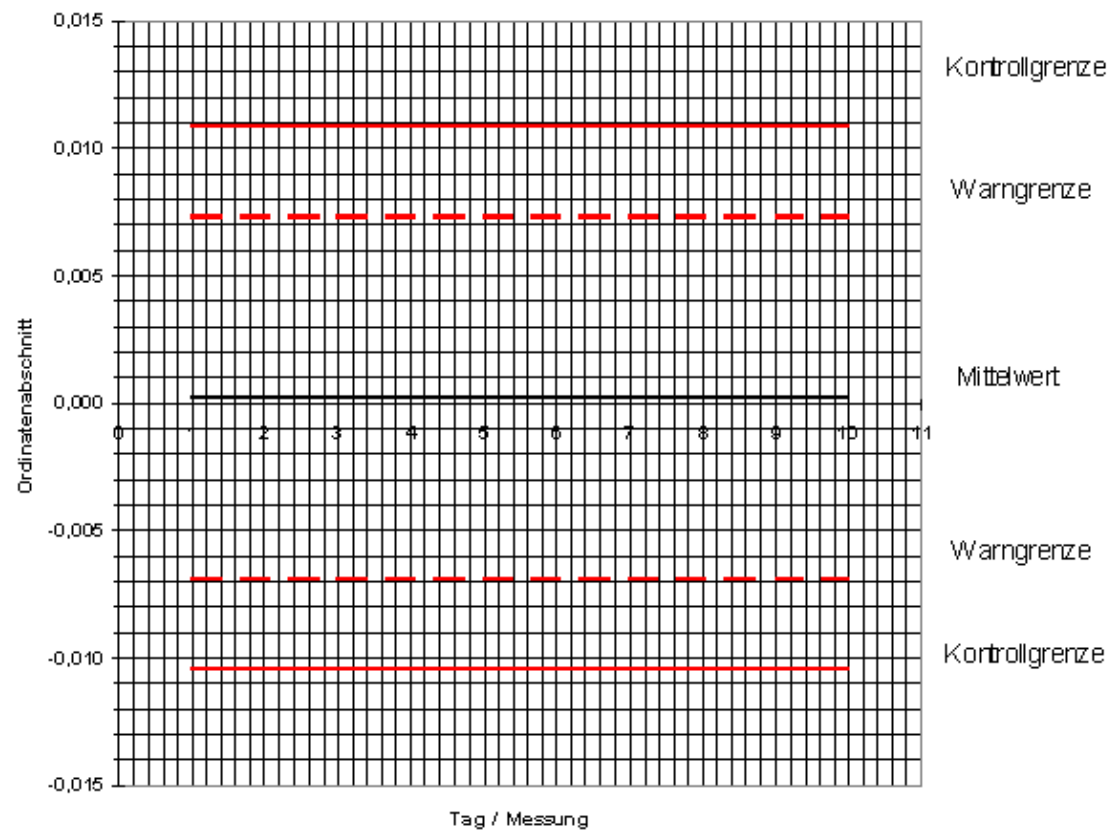
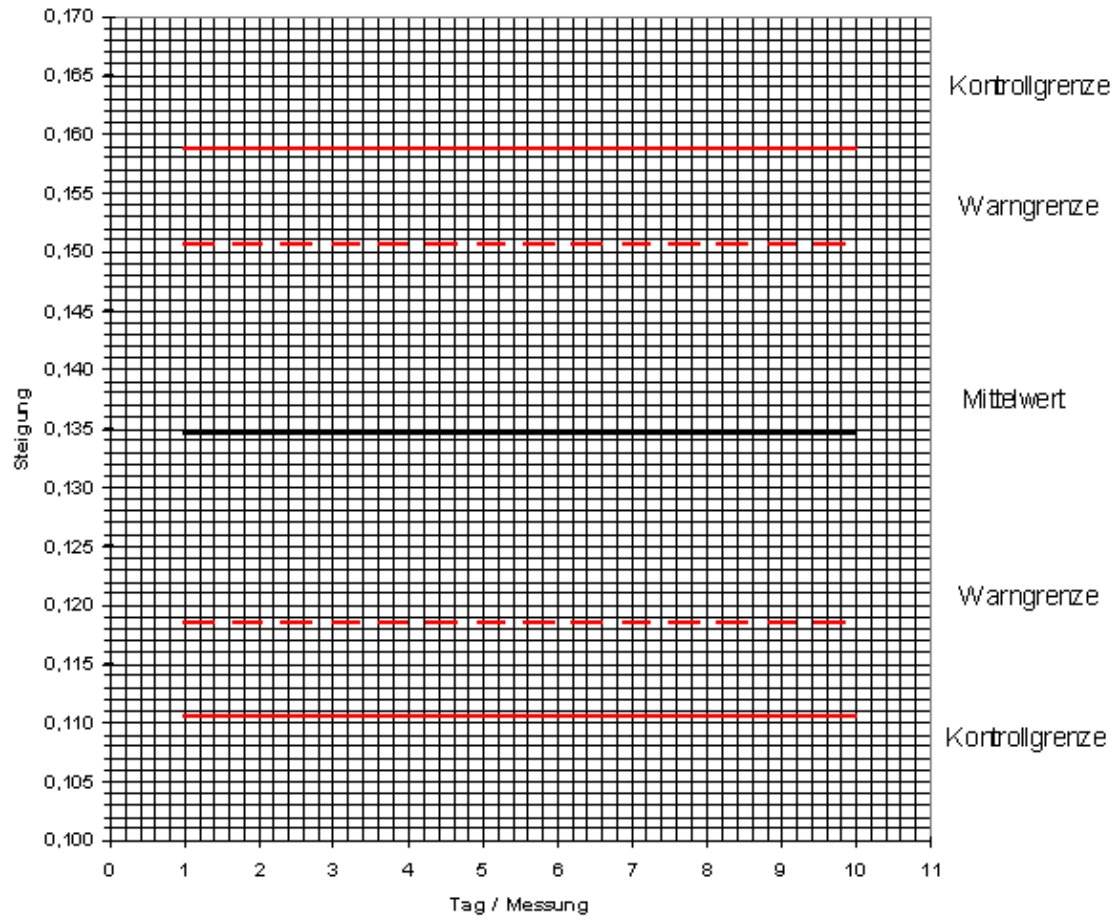
15.1 Multielementfile RFZ.IMU bestehend aus den Elementfiles 1 – 8:

Mit diesem Programm werden die Flußraten der Trägerlösung durch die Reagenzfreisetzungszelle verändert und die Probenschleife wird mit der Probenlösung durchgespült (Pumpe 1). Das Volumen, mit dem die Probenschleife durchgespült wird, bleibt immer gleich (5 mL). Die Flußrate der Leerwertlösung (Pumpe 2) bleibt konstant.

Tab. 5: Multielementfile RFZ.IMU

Elementfile	Step number	Time /(s)	Pump 1/(rpm)	Pump 2 /(rpm)	Valve	Read
1	Prefill	99	109	100	fill	
	1	99	109	100	fill	
	2	99	109	100	fill	
	3	99	109	100	fill	
	4	15	109	120	inject	on
	5	2	55	100	fill	
2	Prefill	99	55	100	fill	
	1	99	55	100	fill	
	2	15	55	120	inject	on
	3	2	36	100	fill	
3	Prefill	99	36	100	fill	
	1	71	36	100	fill	
	2	15	36	120	inject	on
	3	2	27	100	fill	
4	Prefill	99	27	100	fill	
	1	99	27	100	fill	
	2	30	27	100	fill	
	3	15	27	120	inject	on
	4	2	22	100	fill	
5	Prefill	99	22	100	fill	
	1	99	22	100	fill	
	2	70	22	100	fill	
	3	15	22	120	inject	on
	4	2	18	100	fill	
6	Prefill	99	18	100	fill	
	1	99	18	100	fill	
	2	99	18	100	fill	
	3	40	18	100	fill	
	4	15	18	120	inject	on
	5	2	16	100	fill	

Kontrollkarte Steigung und Ordinatenabschnitt



15.3 Kontrolldatenblatt Flußrate

FIAS 400–Pumpenmodul, Perkin–Elmer

Schlauch:

Farbcode der Schlauchreiter: rot/rot

Innendurchmesser: 1,14 mm

Material: Tygon® (Ethylen–Vinylacetat);(beständig gegen wäßrige Lösungen mit einem Säure– / Basengehalt von maximal 2 mol/L))

Sollwert: $2,93 \pm 0,02$ mL/min

Tab. 7: Kontrolldatenblatt Flußrate

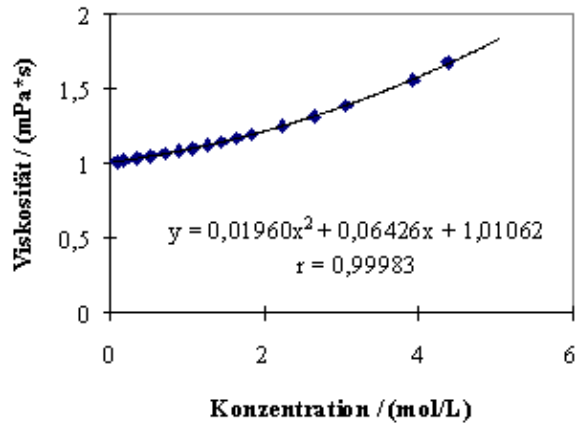
Speed / (UpM)	Flußrate / (mL/min)	Unterschrift	Anmerkungen	Datum
55				
55				
55				
55				
55				
55				
55				
55				
55				
55				

[Weiter zu den Viskositäten der verwendeten Lösungen](#)

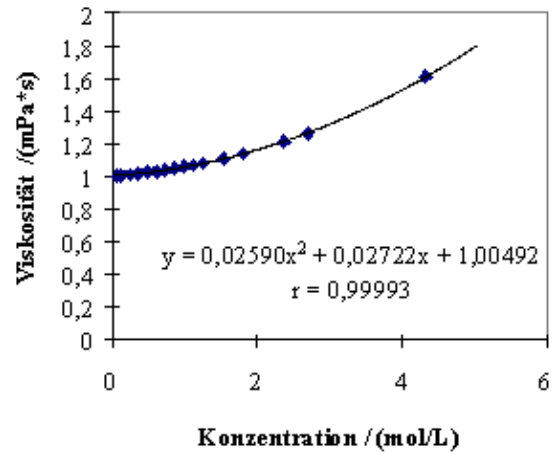
[Zurück zum Inhaltsverzeichnis](#)

9.4 Viskositäten der verwendeten Lösungen

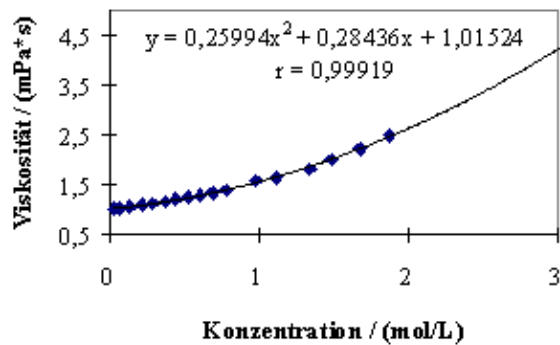
Natriumchlorid



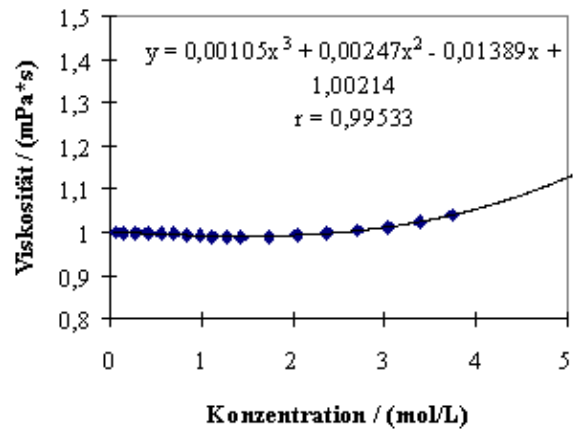
Natriumnitrat



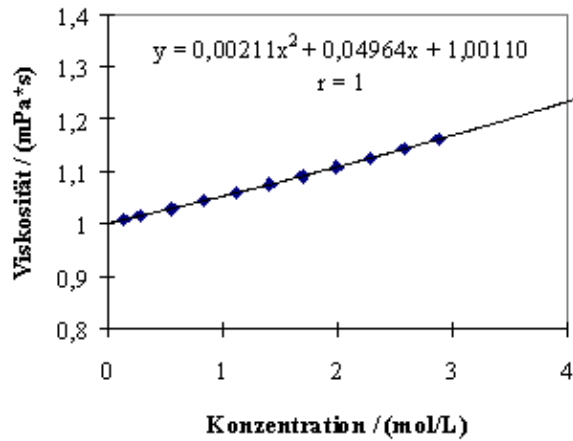
Natriumsulfat



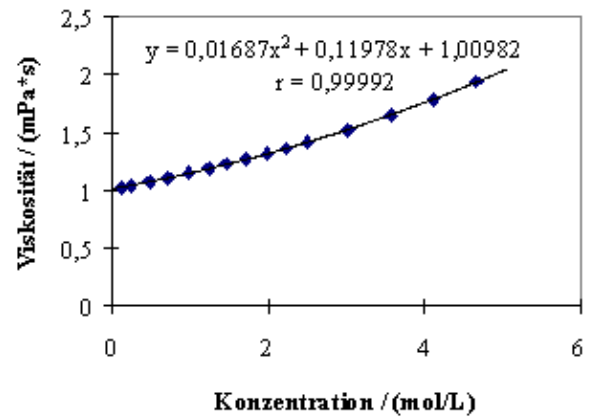
Kaliumchlorid



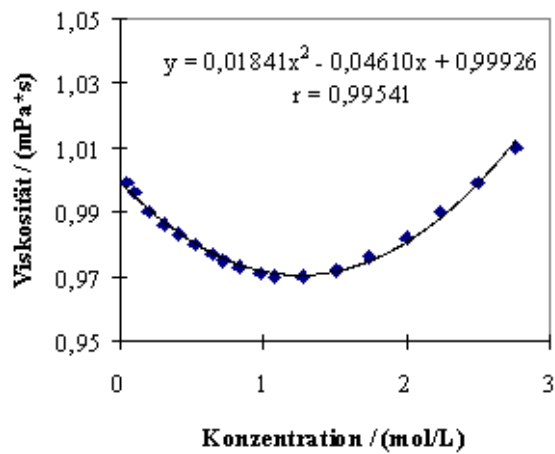
Salzsäure



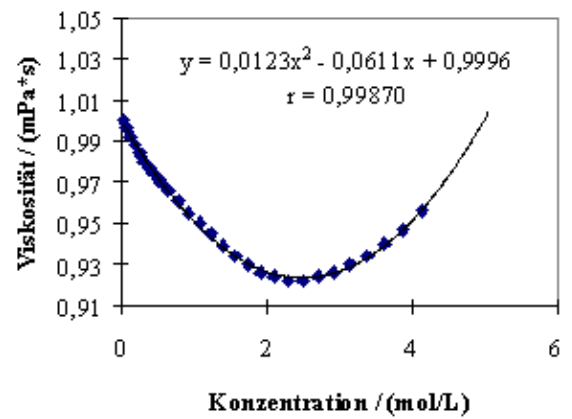
Lithiumchlorid



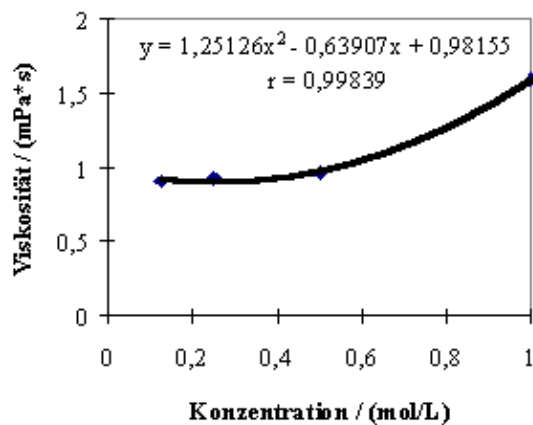
Kaliumnitrat



Cäsiumchlorid



Kupfernitrat



[Zurück zum Inhaltsverzeichnis](#)