

Application Bulletin



Von Interesse für:
Spurenanalytik, Umweltanalytik

Nr. 147/1 d

Simultane Spurenbestimmung von 7 Metallionen in "Electronic-grade" Materialien mit Hilfe der inversen Voltammetrie

Zusammenfassung

Die Metalle Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb und Zn werden im Sub-ppb-Bereich (Bestimmungsgrenze 0.05 µg/L) mittels inverser Voltammetrie bestimmt. Bei Cd, Cu, Pb und Zn kommt die DP-ASV-Methode, bei Co, Ni und Fe die DP-CSV-Methode (Dimethylglyoxim- resp. Brenzkatechinkomplexe) zur Anwendung.

Mit dem VA-Processor und dem Probenwechsler ist es möglich, die genannten Metallionen in einer Lösung automatisch zu bestimmen. Die Methode wurde speziell für die Spurenanalyse bei der Herstellung von Halbleiterchips auf Siliziumbasis ausgearbeitet. Selbstverständlich kann sie auch in der Umweltanalytik erfolgreich eingesetzt werden.

Geräte

- ▶ VA-Processor 646 mit VA-Stand 647 und je nach Ausbaustufe VA-Probenwechsler 675 und Multi-Dosimaten 665.

Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien müssen mindestens den Reinheitsgrad puriss p.a. aufweisen. Die Lösungen werden in Reinstwasser ($\leq 0.1 \mu\text{S/cm}$ 20°C) angesetzt.

▶ Azetatpuffer

pH = 4.6 mit $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 \text{ mol/L}$ und $c(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol/L}$.

▶ Ammonchloridpuffer

26 mL $w(\text{HCl}) = 0.32$ und 44 mL $w(\text{NH}_3) = 0.25$ werden mit Reinstwasser auf 100 mL aufgefüllt.

▶ Catechol-Lösung: $c(\text{Catechol}) = 1 \text{ mol/L}$

5.5 g Brenzkatechin werden in 50 mL sauerstofffreiem Reinstwasser unter Einblasen von Stickstoff gelöst. Die Lösung muss dunkel und verschlossen aufbewahrt werden. Je nach Reinheitsgrad des verwendeten Brenzkatechins ist die Lösung 1 Tag bis 3 Wochen haltbar (vor Gebrauch 1 h stehen lassen).

▶ Pipes-Puffer: $c(\text{Pipes}) = 1 \text{ mol/L}$

6.047 g Piperazin-1,4-bis-2-Ethansulfonsäure werden mit 1 mL $w(\text{NaOH}) = 0.3$ und wenig Reinstwasser gemischt. Man stellt den pH-Wert der Lösung mit $w(\text{NH}_3) = 0.25$ auf 8.0 und füllt mit Reinstwasser auf 20 mL auf.

▶ Dimethylglyoxim in Triethanolamin

Man mischt während ca. 1 h 0.5 g Dimethylglyoxim in 100 mL Triethanolamin/Reinstwasser 1:1 auf dem Magnetrührer. Anschliessend wird durch ein Faltenfilter von den ungelösten Bestandteilen abfiltriert und die klare Lösung in dunkler Flasche aufbewahrt.

▶ Standardlösungen

Schwächere Lösungen als $\rho(\text{Me}) = 100 \text{ mg/L}$ werden in Kunststoffflaschen aufbewahrt und sollen wöchentlich wie folgt hergestellt werden: Die konzentrierte Standardlösung wird mit Reinstwasser verdünnt und mit 0.4 mL/100 mL HNO_3 konz. angesäuert.

Simultane Spurenbestimmung von 7 Metallionen in "Electronic-grade" Materialien mit Hilfe der inversen Voltammetrie

Probenvorbereitung

- ▶ Auf den Chip wird 1 Tropfen $w(\text{HF}) = 0.4$ (40%) gegeben und durch Erwärmen abgeraucht. Es entsteht ein weisser, pulverförmiger Rückstand. Dieser wird in einem Tropfen konz. Salpetersäure gelöst und mit Reinstwasser ins Polarographiergefäss gespült. Mit den gleichen Chemikalien wird eine Blindprobe angesetzt.

Aufbau der Methode

- ▶ In einem ersten Schritt werden die Metalle Zn, Pb, Cd und Cu bei einem pH = 5.0 nach der DP-ASV-Methode gleichzeitig bestimmt.
- ▶ Der zweite Schritt enthält die Eisenbestimmung in Pipes-Puffer als Catechol-Complex. Die Bestimmung erfolgt bei pH = 7.0...7.2 nach der DP-CSV-Methode.
- ▶ Zum Schluss erfolgt die Co- und Ni-Bestimmung als Dimethylglyoximkomplex in $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Puffer bei pH = 9.1.

Bestimmung

- ▶ Die Probelösung wird mit 50 μL Azetatpuffer versetzt und der pH-Wert mit $w(\text{NH}_3) = 0.1$ auf 5.0 gestellt. Man bestimmt nun Zn, Cd, Pb und Cu mit je einer Replikation und zwei Standard-Additionen (PAGE 3, Linien 1...10).
- ▶ Nun gibt man 100 μL Catechol-Lösung und 300 μL Pipes-Puffer zu. Das Fe wird ebenfalls mit einer Replikation und zwei Standard-Additionen bestimmt (PAGE 3, Linien 11...19). Der pH-Wert der Lösung sollte 7.0 bis 7.2 betragen.
- ▶ Anschliessend bringt man den pH-Wert durch Zugabe von 500 μL Ammoniumchloridpuffer auf 9.1...9.2. Nach Zugabe von 100 μL Triethanolamin-/Dimethylglyoximlösung erfolgt die Bestimmung des Co und Ni mit einer Replikation und zwei Standardadditionen (PAGE 3, Linien 20...27). In dieser Form dauert eine Bestimmung ca. 100 min.

▶ **Abb. 1**
Aufbau der Methode auf PAGE 3.

Zn,Cd,Pb,Cu,Fe,Ni und Co im sub-ppb-Bereich METHOD 4 PAGE 3
MPL 1 EL.TYFE NME OPERATION SEQUENCE

OPERATIONS/PARAMETERS		OPERATIONS/PARAMETERS	
1	PURGE ;STIR ;CADDL ; 300 s	8a	U.END -210 mV
2	PURGE ;STIR ; 30 s	8b	U.STEP 4 mV
3	OPURGE ;CREP ; 10 s		SM.RATE 6.6 mV/ s
4	HMDE ;STIR ;MEAS ; 120 s	9	SMP 3 ; 61 s
4a	M.MODE DFN 50 mV	9a	U.END 200 mV
4b	T.STEP 600 ms	9b	U.STEP 4 mV
4c	U.SET -1.100 V		SM.RATE 6.6 mV/ s
5	OSTIR ; 10 s	10	PEP 1 ;BEEP ;ADD1J2 ;
6	SMP 0 ; 53 s	11	BEEP ;PURGE ;STIR ; 30 s
6a	U.END -250 mV	12	HOLD ;CADDL ;
6b	U.STEP 4 mV	13	PURGE ;STIR ; 30 s
	SM.RATE 6.6 mV/ s	14	OPURGE ;CREP ; 10 s
7	SMP 1 ; 45 s	15	HMDE ;STIR ;MEAS ; 120 s
7a	U.END -450 mV	15a	M.MODE DFN -50 mV
7b	U.STEP 4 mV	15b	T.STEP 600 ms
	SM.RATE 6.6 mV/ s	15c	U.SET -250 mV
8	SMP 2 ; 36 s	16	OSTIR ; 15 s

Zn,Cd,Pb,Cu,Fe,Ni und Co im sub-ppb-Bereich METHOD 4 PAGE 3
MPL 1 EL.TYFE NME OPERATION SEQUENCE

OPERATIONS/PARAMETERS		OPERATIONS/PARAMETERS	
17	SMP 4 ; 60 s	25	SMP 5 ; 60 s
17a	U.END -650 mV	25a	U.END -1.000 V
17b	U.STEP 4 mV	25b	U.STEP 2 mV
	SM.RATE 6.6 mV/ s		SM.RATE 3.3 mV/ s
18	PEP 1 ;BEEP ;ADD2J2 ;	26	SMP 6 ; 37 s
19	BEEP ;PURGE ;STIR ; 30 s	26a	U.END -1.250 V
20	HOLD ;CADDL ;	26b	U.STEP 4 mV
21	PURGE ;STIR ; 30 s		SM.RATE 6.6 mV/ s
22	OPURGE ;CREP ;	27	PEP 1 ;BEEP ;ADD3J2 ;
23	HMDE ;STIR ;MEAS ; 30 s	28	ONEAS ;BEEP ;END ;
23a	M.MODE DFN -75 mV		
23b	T.STEP 600 ms		
23c	U.SET -200 mV		
24	OSTIR ;MEAS ; 10 s		
24a	M.MODE DFN -75 mV		
24b	T.STEP 600 ms		
24c	U.SET -300 mV		

Simultane Spurenbestimmung von 7 Metallionen in "Electronic-grade" Materialien mit Hilfe der inversen Voltammetrie

Bestimmung (Fortsetzung)

► Für die Automation mit dem Probenwechsler werden zusätzlich die folgenden Geräte benötigt:

Sieben Dosimate mit den Lösungen:

1. Dosimat für die Aufstockung von Zn, Cd, Pb und Cu
2. Dosimat für die Aufstockung von Fe
3. Dosimat für die Aufstockung von Co und Ni
4. Dosimat für die Zugabe der Catechol-Lösung (Braunglas)

Die Dosimate 1...4 werden über PAGE 4 angesteuert (2.665.0010).

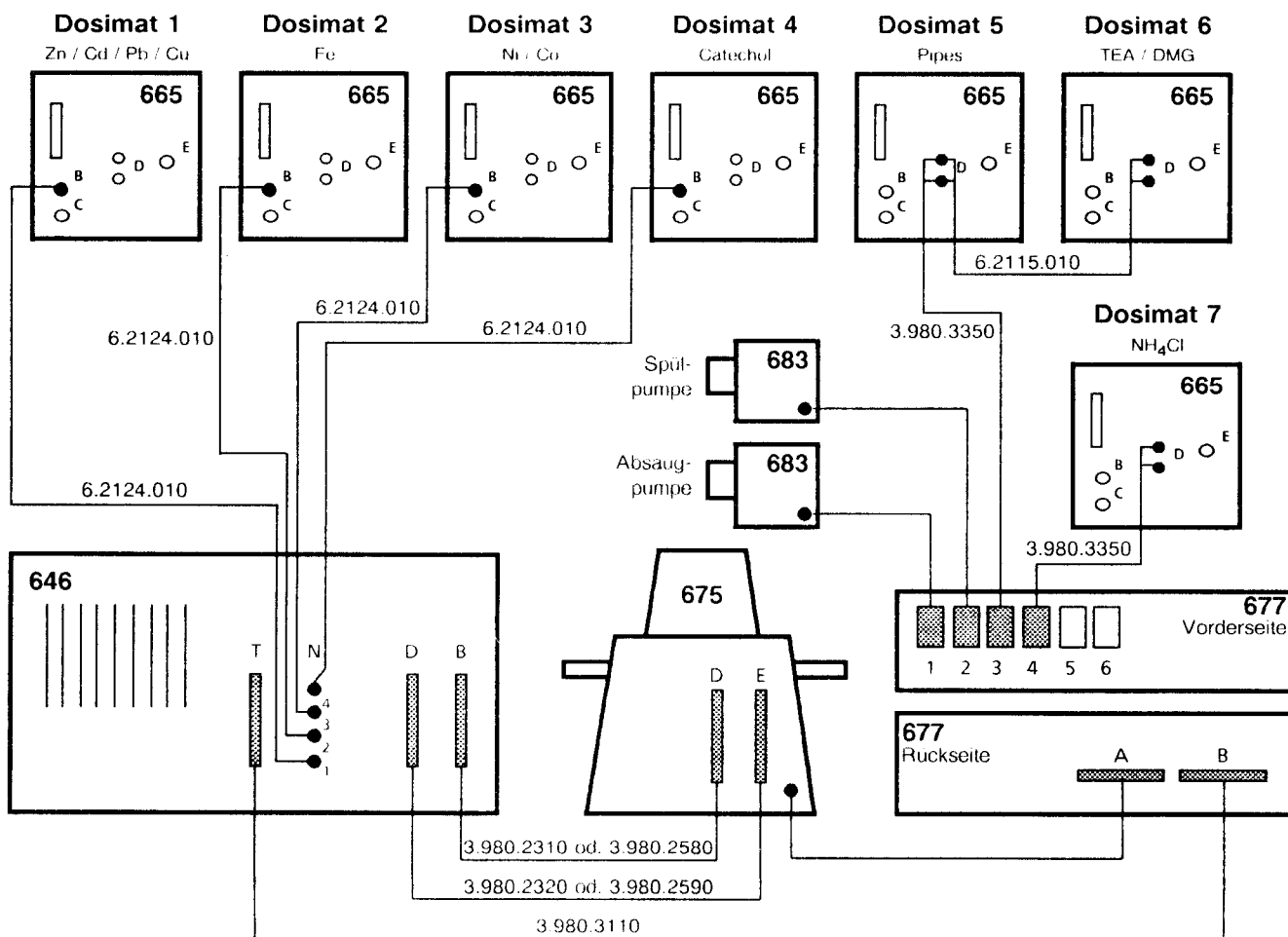
5. Dosimat für die Zugabe von Pipes-Puffer
6. Dosimat für die Zugabe von Triethanolamin/Dimethylglyoxim
7. Dosimat für die Zugabe von Ammonchloridpuffer

Die Dosimate 5...7 werden (wie die zwei Pump Units 683 – Absaugen und Spülen Polargraphiergefäß:Elektroden) über die Drive Unit 677 gesteuert. Dabei wird das zu dosierende Volumen in der Bürette gespeichert und die Zugabe durch einen Steuerimpuls ausgelöst. Für die Verbindung der Drive Unit 677 mit den Dosimate 665 sind zwei Spezialkabel 3.980.3350 und ein Kabel 6.2115.010 notwendig. Die Pufferlösungen mit Ammoniumchlorid und Triethanolamin werden demzufolge gleichzeitig zugegeben.

► Ferner werden benötigt:

- 3 × 6.182.010 Kapillarschlauch für die drei Hilfsdosimate
- 1 × A.403.009 Stopfen
(3 Löcher mit $\varnothing = 1.5 \text{ mm}$ müssen selbst gebohrt werden).

Abb. 2 Zusammenschaltung der Geräte mit den Kabelverbindungen



Simultane Spurenbestimmung von 7 Metallionen in "Electronic-grade" Materialien mit Hilfe der inversen Voltammetrie

Abbildungen

Die folgenden Abbildungen ergeben einen Überblick über die Bestimmung der 7 Elemente am Probenwechsler:

Abb. 3 PAGE 2 des VA-Processors 646.

Zu beachten sind besonders die Positionen 7...11.

1	Zn,Cd,Pb,Cu,Fe,Ni,Co mit Probenwechsler	METHOD 5 PAGE 2
2	MPL 1 EL.TYPE MME	GEN.SPECIFICATIONS
PARAMETERS		
3	IR.MODE N	
4	SPEED 5	
5	D.SIZE 7	
6	N.DROPS 5	
RECOGNITION		
7	SPIKE THRESH 5	
8	H.THRESH 2	
9	U.TOL 7	
10	W.TOL 9	
11	ASYM.TOL 8	

Abb. 4 PAGE 3, jetzt für das Arbeiten mit dem Probenwechsler vollständig ausgefüllt (35 Positionen)

Zn,Cd,Pb,Cu,Fe,Ni,Co mit Probenwechsler	METHOD 5 PAGE 3
MPL 1 EL.TYPE MME	OPERATION SEQUENCE
OPERATIONS/PARAMETERS	
1 PURGE ;STIR ;CAODL ; 30 s	8a U.END -210 mV
2 PURGE ;STIR ; 60 s	8b U.STEP 4 mV
3 ØPURGE ;(REP ; 10 s	SW.RATE 6.6 mV/ s
4 HMDE ;STIR ;MEAS ; 120 s	9 SWP 3 ; 61 s
4a M.MODE DPN 50 mV	9a U.END 200 mV
4b T.STEP 600 ms	9b U.STEP 4 mV
4c U.SET -1.109 V	SW.RATE 6.6 mV/ s
5 ØSTIR ; 10 s	10 REP > 1 ;BEEP ;ADD1J2 ;
6 SWP 0 ; 53 s	11 PURGE ;STIR ;DOS4 ; 120 s
6a U.END -750 mV	12 CTRL 3 ;ØCTRL3 ;PURGE ; 60.0 s
6b U.STEP 4 mV	13 PURGE ;STIR ;CAODL ; 60 s
SW.RATE 6.6 mV/ s	14 PURGE ;STIR ; 120 s
7 SWP 1 ; 45 s	15 ØPURGE ;(REP ; 10 s
7a U.END -450 mV	16 HMDE ;STIR ;MEAS ; 120 s
7b U.STEP 4 mV	16a M.MODE DPN -50 mV
SW.RATE 6.6 mV/ s	16b T.STEP 600 ms
8 SWP 2 ; 36 s	16c U.SET -250 mV
Zn,Cd,Pb,Cu,Fe,Ni,Co mit Probenwechsler	METHOD 5 PAGE 3
MPL 1 EL.TYPE MME	OPERATION SEQUENCE
OPERATIONS/PARAMETERS	
17 ØSTIR ; 15 s	25c U.SET -800 mV
18 SWP 4 ; 60 s	26 SWP 5 ; 63 s
18a U.END -650 mV	26a U.END -1.010 V
18b U.STEP 4 mV	26b U.STEP 2 mV
SW.RATE 6.6 mV/ s	SW.RATE 3.3 mV/ s
19 REP > 1 ;BEEP ;ADD2J2 ;	27 SWP 6 ; 36 s
20 CTRL 4 ;ØCTRL4 ; 20.0 s	27a U.END -1.250 V
21 PURGE ;STIR ;CAODL ; 120 s	27b U.STEP 4 mV
22 PURGE ;STIR ; 120 s	SW.RATE 6.6 mV/ s
23 ØPURGE ;(REP ; 10 s	28 REP > 1 ;ØBEEP ;ADD3J2 ;
24 HMDE ;STIR ;MEAS ; 30 s	29 ØMEAS ;STIR ;CTRL 1 ; 12.0 s
24a M.MODE DPN -30 mV	30 (REP ;
24b T.STEP 600 ms	31 ØCTRL1 ;CTRL 2 ; 20.0 s
24c U.SET -700 mV	32 ØCTRL2 ;CTRL 1 ;REP > 3 ; 40.0 s
25 ØSTIR ;MEAS ; 10 s	33 ØCTRL1 ;ØSTIR ;
25a M.MODE DPN -30 mV	34 CHANGE ;PURGE ;STIR ;
25b T.STEP 600 ms	35 BEEP ;END ;

Simultane Spurenbestimmung von 7 Metallionen in "Electronic-grade" Materialien mit Hilfe der inversen Voltammetrie

Abbildungen
(Fortsetzung)

Abb. 5 PAGE 4. Beachten Sie bitte, dass minimal 80 µL dosiert werden. Es sollten nur Bürettenzylinder von 1 mL und 5 mL verwendet werden.

Zn,Cd,Pb,Cu,Fe,Ni,Co mit Probenwechsler				METHOD 5 PAGE 4	
MPL 1	EL.TYPE MME			ALLOCATIONS	
a	b	c	d	e	f
SOLUTE	U.VERIF	DOS	V.SOLN	m.CONC	m.BLANK
Subst	Ux	Soln	c, v	rho.x	bx
1 Zn	-998 mV	1	c 80 uL	500.0 ug/L	0.000 g
2 Cd	-560 mV	1	c 80 uL	100.0 ug/L	0.000 g
3 Pb	-340 mV	1	c 80 uL	1.000 mg/L	0.000 g
4 Cu	30 mV	1	c 80 uL	100.0 ug/L	0.000 g
5 Fe	-450 mV	2	c 100 uL	500.0 ug/L	0.000 g
6 Ni	-934 mV	3	c 100 uL	1.000 mg/L	0.000 g
7 Co	-1.100 V	3	c 100 uL	40.00 ug/L	0.000 g
8 Catech		4	c 100 uL	110.0 g/L	0.000 g
9 SUPP.ELEC	c(HNO 3)=0.01 mol/L				
10 V.MEAS	20.000 mL				
11 ALIQUOT	1.000				
12 DATE	87-01-12				
13 TIME	11:09				

Abb. 6 PAGE 5

Zn,Cd,Pb,Cu,Fe,Ni,Co mit Probenwechsler				METHOD 5 PAGE 5	
MPL 1	EL.TYPE MME			DATA OUTPUT	
SEGNT	a	b	c	d	e
	Y.AXIS/L	Y.AXIS/R	X.AXIS/DIV		
1 SMP 0	0.00 A	300 nA	100 mV		
2 SMP 1	0.00 A	25.0 nA	100 mV		
3 SMP 2	0.00 A	160 nA	100 mV		
4 SMP 3	0.00 A	160 nA	100 mV		
5 SMP 4	0.00 A	-160 nA	100 mV		
6 SMP 5	0.00 A	-400 nA	50.0 mV		
7 SMP 6	-6.00 nA	-20.0 nA	100 mV		
8					
9 RECORD	FR	SXXX			
10					
11 SEND					
12					

Abb. 7 PAGE 6 mit den Berechnungsgrundlagen

Zn,Cd,Pb,Cu,Fe,Ni,Co mit Probenwechsler				METHOD 5 PAGE 6	
MPL 1	EL.TYPE MME			RES.CALCULATION	
ANALYTE	a	b	c	d	
	EVAL	R.QUANT	R.UNIT	SIGNIF.DIG	
1 Zn	N	rho(Zn)	ug/L	4	
2 Cd	N	rho(Cd)	ug/L	4	
3 Pb	N	rho(Pb)	ug/L	4	
4 Cu	N	rho(Cu)	ug/L	4	
5 Fe	N	rho(Fe)	ug/L	4	
6 Ni	N	rho(Ni)	ug/L	4	
7 Co	N	rho(Co)	ug/L	4	
8					
11 Zn	A	(EV.QUANT + ADDEND)	* FACTOR	/ DIVISOR	
12 Cd	A	0.00000	1.00000 E+ 6	1.00000	
13 Pb	A	0.00000	1.00000 E+ 6	1.00000	
14 Cu	A	0.00000	1.00000 E+ 6	1.00000	
15 Fe	A	0.00000	1.00000 E+ 6	1.00000	
16 Ni	A	0.00000	1.00000 E+ 6	1.00000	
17 Co	A	0.00000	1.00000 E+ 6	1.00000	
18					

Simultane Spurenbestimmung von 7 Metallionen in "Electronic-grade" Materialien mit Hilfe der inversen Voltammetrie

Abbildungen
(Fortsetzung)

Abb. 8 Resultatblock einer Blindwertbestimmung

METROHM 646 VA-PROCESSOR (5.646.5041)
 Zn,Cd,Pb,Cu,Fe,Ni,Co mit Probenwechsler METHOD 5
 MPL 1 EL.TYPE MME

SUPP.ELEC c(HNO₃)=0.01 mol/L
 V.MEAS 20.000 mL
 ALIQUOT 1.000

REMARK Halbleiter - Analytik
 7 Elemente in einer Methode; Blindw.HNO₃ 0.01m/L

NAME Wittmann
 RUN# -1

ANALYTE	L R S	U.SUBST	EV.VALUE	DELTA	m.ANALYTE
Zn	A0 0 0	-962 mV	101.5 nA		
	A0 1 0	-966 mV	104.4 nA		
	A1 0 0	-966 mV	124.0 nA		
	A1 1 0	-966 mV	124.0 nA	21.05 nA	
	A2 0 0	-966 mV	150.3 nA		
	A2 1 0	-966 mV	156.9 nA	29.55 nA	
	m.STD	40.00 ng	SLOPE	1.580 ug/uA	
Cd	A0 0 1	-551 mV	! 792.4 pA		
	A0 1 1	-544 mV	! 816.3 pA		
	A1 0 1	-545 mV	3.575 nA		
	A1 1 1	-544 mV	3.575 nA	2.751 nA	
	A2 0 1	-545 mV	6.649 nA		
	A2 1 1	-545 mV	6.898 nA	3.218 nA	
	m.STD	8.000 ng	SLOPE	2.600 ug/uA	
Pb	A0 0 2	-351 mV	41.50 nA		
	A0 1 2	-352 mV	43.90 nA		
	A1 0 2	-351 mV	60.84 nA		
	A1 1 2	-351 mV	61.67 nA	18.55 nA	
	A2 0 2	-351 mV	78.20 nA		
	A2 1 2	-351 mV	81.18 nA	18.43 nA	
	m.STD	80.00 ng	SLOPE	4.325 ug/uA	
Cu	A0 0 3	15 mV	25.33 nA		
	A0 1 3	15 mV	27.07 nA		
	A1 0 3	7.3 mV	35.17 nA		
	A1 1 3	6.7 mV	34.64 nA	8.705 nA	
	A2 0 3	6.7 mV	43.63 nA		
	A2 1 3	5.9 mV	44.21 nA	9.018 nA	
	m.STD	8.000 ng	SLOPE	902.7 ng/uA	
Fe	A0 0 4	-451 mV	16.42 nA		
	A0 1 4	-454 mV	16.51 nA		
	A1 0 4	-451 mV	24.87 nA		
	A1 1 4	-452 mV	24.71 nA	8.325 nA	
	A2 0 4	-445 mV	32.59 nA		
	A2 1 4	-446 mV	33.53 nA	8.275 nA	
	m.STD	50.00 ng	SLOPE	6.023 ug/uA	
Ni	A0 0 5	-948 mV	105.3 nA		
	A0 1 5	-948 mV	109.5 nA		
	A1 0 5	-948 mV	114.9 nA		
	A1 1 5	-948 mV	137.3 nA	18.67 nA	
	A2 0 5	-947 mV	136.3 nA		
	A2 1 5	-947 mV	159.7 nA	21.94 nA	
	m.STD	100.0 ng	SLOPE	4.923 ug/uA	
Co	A0 0 6	-1.089 V	3.047 nA		
	A0 1 6	-1.089 V	3.454 nA		
	A1 0 6	-1.087 V	6.766 nA		
	A1 1 6	-1.087 V	8.159 nA	4.207 nA	
	A2 0 6	-1.086 V	11.32 nA		
	A2 1 6	-1.085 V	13.43 nA	4.916 nA	
	m.STD	4.000 ng	SLOPE	876.8 ng/uA	

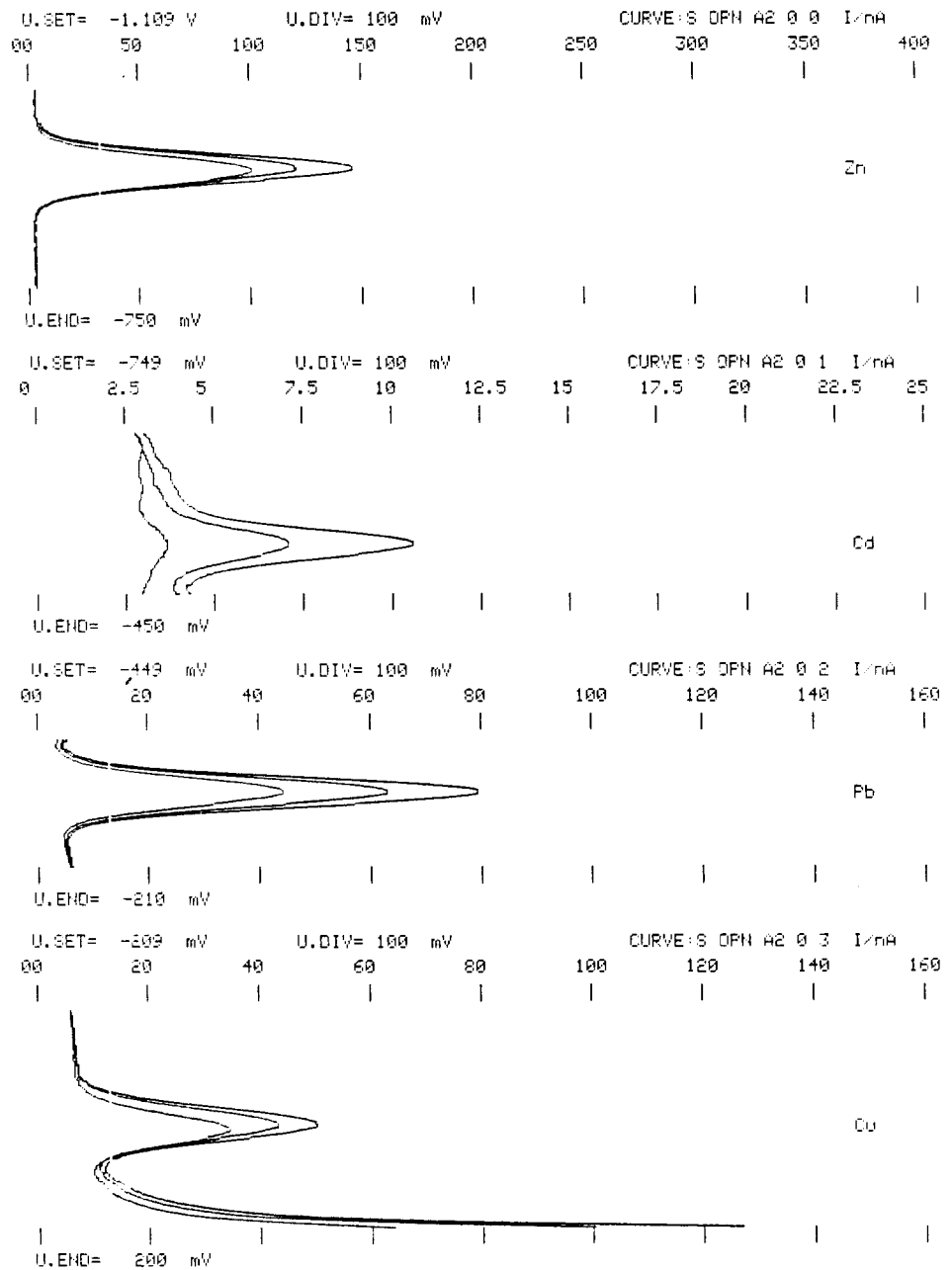
Simultane Spurenbestimmung von 7 Metallionen in "Electronic-grade" Materialien mit Hilfe der inversen Voltammetrie

Abbildungen
(Fortsetzung)

rho(Zn)	=	8.829	ug/L
rho(Ni)	=	-----	ug/L
rho(Co)	=	-----	ug/L
rho(Cd)	=	! 97.36 E- 3	ug/L
rho(Fe)	=	-----	ug/L
rho(Pb)	=	9.242	ug/L
rho(Cu)	=	1.180	ug/L
rho(Cd)	=	-----	ug/L
rho(Pb)	=	-----	ug/L
rho(Fe)	=	4.962	ug/L
rho(Zn)	=	-----	ug/L
rho(Ni)	=	26.31	ug/L
rho(Co)	=	.1375	ug/L

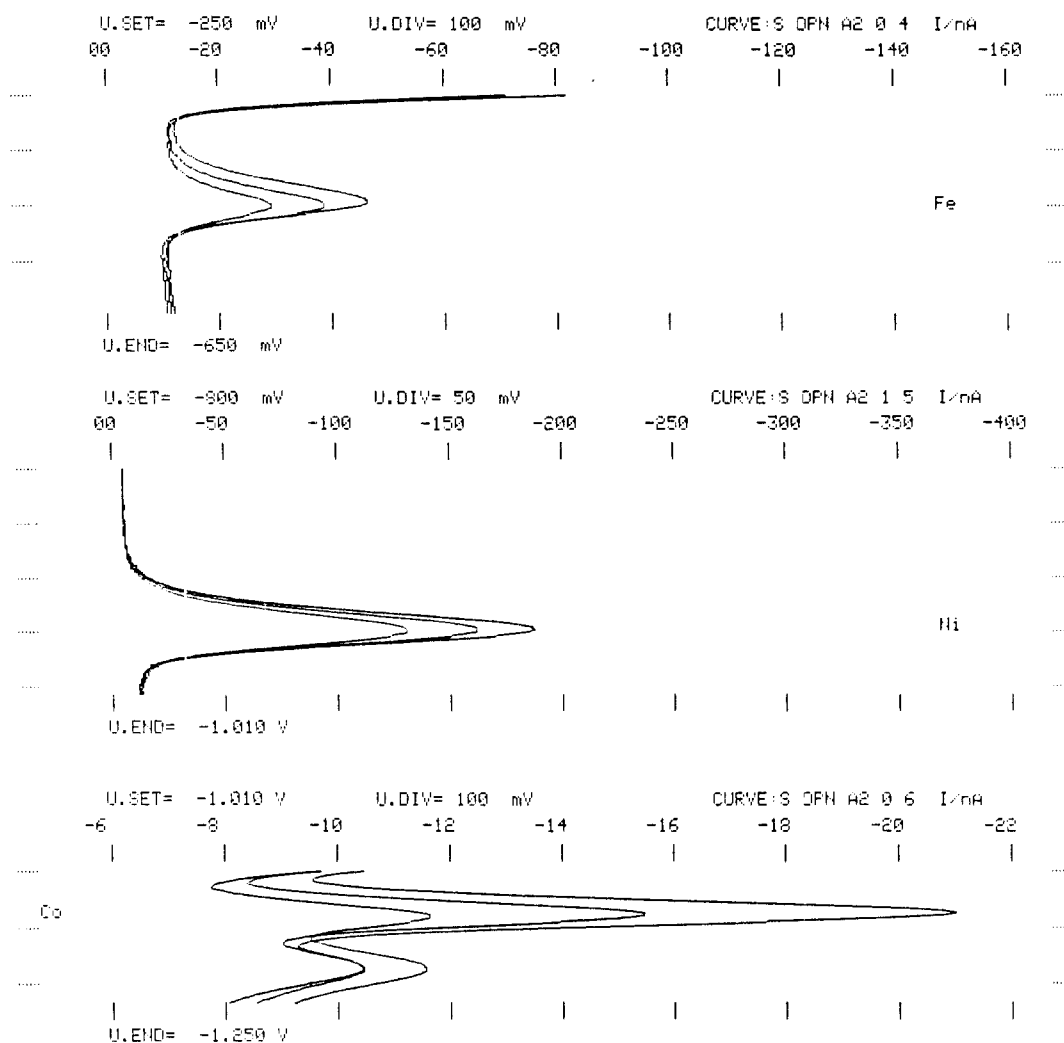
SMPL.V.m 20.0000 mL IDENT Test mit Probenw.
DATE 87-01-09 TIME 12:37

Abb. 9 zeigt die zu Abbildung 8 gehörenden Voltammogramme



Simultane Spurenbestimmung von 7 Metallionen in "Electronic-grade" Materialien mit Hilfe der inversen Voltammetrie

Abbildungen (Fortsetzung)



Bemerkungen

- ▶ Die Elektroden und Polarographiergefässe werden in $w(\text{HNO}_3) = 0.08$ (8%) aufbewahrt und auch mit dieser Lösung gespült.
- ▶ Die Zugabe von Triethanolamin erhöht die Empfindlichkeit der Co-Bestimmung. Gleichzeitig unterdrückt sie eventuell auftretende Störungen durch grössere Zn-Gehalte. Der Ni-Peak wird etwas gedämpft.
- ▶ Bei den Aufstockungen wird das Peakpotential des Eisen-Catechol-Komplexes leicht verschoben. Dies rührt von der sauren Aufstocklösung her. Mit dieser Verschiebung, die abhängig vom pH-Wert ist, können auch Störungen von grösseren Mengen Cu beseitigt werden. (Cu bildet ebenfalls Catechol-Komplexe, mit Peakpotentialen um -250 mV. Für die Eisenkomplexe gilt folgende Abhängigkeit: pH = 6.9 -0.40 V // pH = 7.2: -0.45 V.)
- ▶ Pipes ist beschränkt haltbar. Nach zwei Jahren hatte sich bei uns die Substanz in der angebrochenen Chemikalienflasche zersetzt und ist dadurch unbrauchbar geworden. Pipes selbst ergibt ebenfalls einen Peak, der zudem bei demjenigen des Eisen-Catechol-Komplexes liegt. Da dieser Peak aber klein und flach ist, kann er als Blindwert auf PAGE 4 abgezogen werden (z.B. 2 ng/20 mL).
Werden Puffer aus zersetztem Pipes hergestellt, erscheint der Grundpeak steil und gross. Der Blindwert wird um den Faktor 10 erhöht und eine Auswertung des Eisens verunmöglichlicht (Abb. 10 und 11).

Simultane Spurenbestimmung von 7 Metallionen in "Electronic-grade" Materialien mit Hilfe der inversen Voltammetrie

Bemerkungen
(Fortsetzung)

Abb. 10

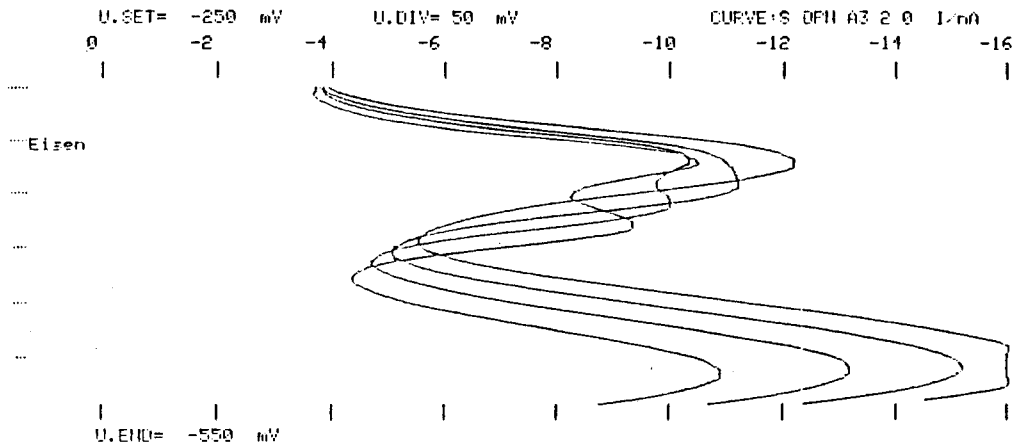
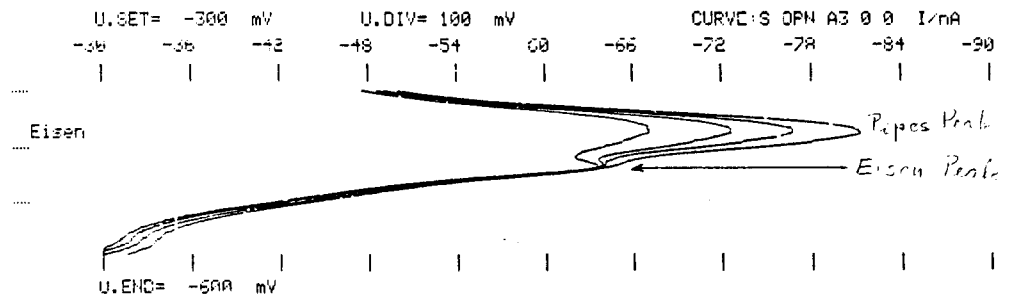
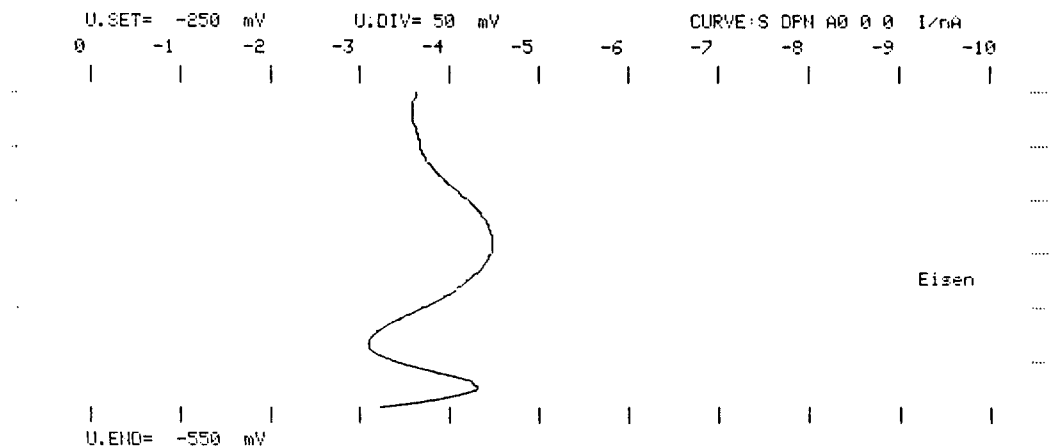


Abb. 11



- ▶ Um die Qualität des Pipes zu überprüfen, kann die folgende Methode gute Hilfe leisten: 20 mL Reinstwasser werden mit 100 µL Pipes-Puffer versetzt, mit Stickstoff entlüftet und ein Voltammogramm gemäss der Eisenbestimmung (ohne Catechol-Zusatz) aufgenommen. **Abb. 12** zeigt einen guten, **Abb. 13** einen schlechten, zersetzten Pipes-Puffer.

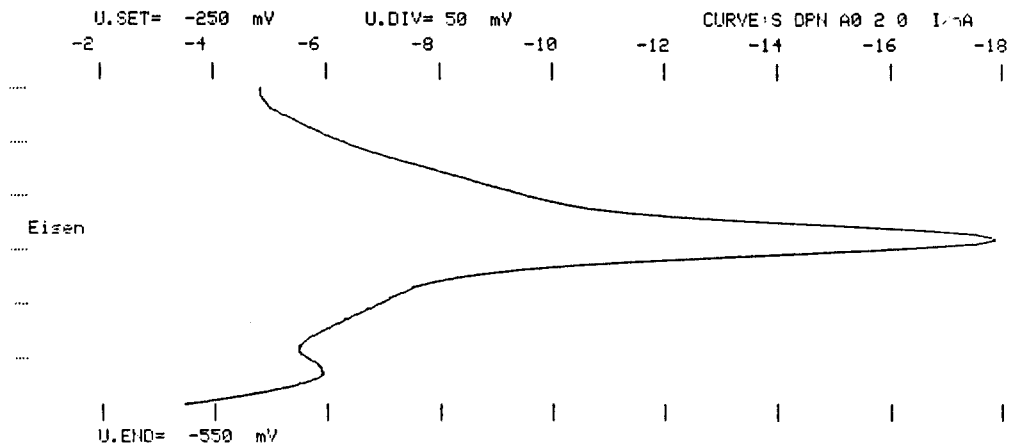
Abb. 12



Simultane Spurenbestimmung von 7 Metallionen in "Electronic-grade" Materialien mit Hilfe der inversen Voltammetrie

Bemerkungen (Fortsetzung)

Abb. 13

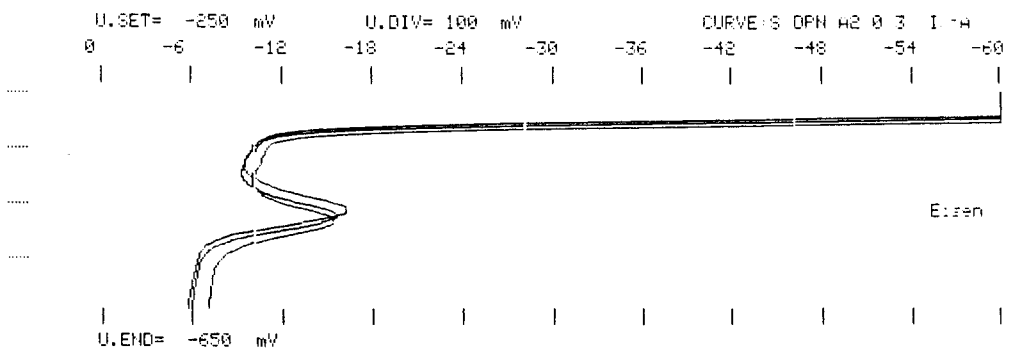


- ▶ Die Catechollösung sollte aus sauberem, unzersetztem Brenzkatechin hergestellt werden. Ist die Lösung schon von Anfang an bräunlich verfärbt, hilft meist eine Filtration (Faltenfilter), um die Lösung für 3...4 Tage haltbar zu machen.

Besser ist eine Umkristallisation. Diese erfolgt aus heissem Toluol mit anschließender Trocknung im Vakuum. Aus so gereinigtem Catechol hergestellte Lösungen sind bis zu 20 Tage haltbar.

Unbrauchbar werdende Catechol-Lösungen zeigen das folgende Verhalten: Die Peaks verschieben sich und werden kleiner. Zudem werden die Aufstockungen nicht mehr linear und die Grundlinie wird stark verzerrt. **Abb. 14** zeigt ein solches Kurvenbeispiel.

Abb. 14



Simultane Spurenbestimmung von 7 Metallionen in "Electronic-grade" Materialien mit Hilfe der inversen Voltammetrie

Literatur

- ▶ C.M.G. Van den Berg, Zi Quiang Huang
Determination of iron in sea water using cathodic stripping voltammetry preceded by adsorptive collection with the hanging mercury drop electrode
J. Electroanal. Chem. 177, (1984) 269–280

- ▶ P. Ostapczuk, M. Goedde, M. Stöppler, H.W. Nürnberg
Kontroll- und Routinebestimmung von Zn, Cd, Pb, Cu, Ni und Co mit differenzieller Pulsvoltammetrie in Materialien der deutschen Umweltbank
Fresenius, Z. Anal. Chem. 316, (1984) 252–256

- ▶ H. Braun, M. Metzger
Umweltanalytische Nickel-Bestimmung durch Adsorptionsvoltammetrie mit der Quecksilberfilmelektrode
Fresenius, Z. Anal. Chem. 318, (1984) 321–326

- ▶ C.M.G. Van den Berg
Determining trace concentration of copper in water by cathodic film stripping voltammetry with adsorptive collection
Anal. Lett. 17A, (1984) 2141–2157

- ▶ C.M.G. Van den Berg, Zi Quiang Huang
Direct electrochemical determination of dissolved vanadium in sea water by cathodic stripping voltammetry with hanging mercury drop electrode
Anal. Chem. 56, (1984) 2383–2386

- ▶ Axel Meyer, Rolf Neeb
Determination of cobalt and nickel by adsorption voltammetry in supporting electrolytes containing triethanolamine and dimethylglyoxime
Fresenius, Z. Anal. Chem. 315, (1983) 118–120