

# **9. Symposium Massenspektrometrische Verfahren der Elementspurenanalyse zusammen mit dem 22. ICPMS Anwendertreffen**

Veranstaltet von:

- BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
- EUROLAB-Deutschland
- Deutsche Gesellschaft für Massenspektrometrie (DGMS)

Unterstützt von:

- Agilent Technologies Sales & Services GmbH & Co.KG
- AHF Analystechnik AG
- Air products GmbH
- Bruker Daltonic GmbH
- CEM GmbH
- Horiba Scientific
- Millipore GmbH
- MLS GmbH
- PerkinElmer
- Spetec GmbH
- S-Prep GmbH
- Thermo Fisher Scientific
- VITLAB GmbH

## **Impressum**

9. Symposium Massenspektrometrische Verfahren der Elementspurenanalyse  
zusammen mit dem 22. ICPMS Anwendertreffen  
Kurzfassungen

Zusammengestellt durch Wolfgang Pritzkow und Jochen Vogl

Herausgegeben durch die Geschäftsstelle von  
EUROLAB-Deutschland  
Unter den Eichen 87  
12205 Berlin

Tel.: ++49 30 8104 3769  
Fax: ++49 30 8104 3717  
URL: <http://www.eurolab-d.bam.de>

September 2010

Das Symposium Massenspektrometrische Verfahren der Elementspurenanalyse wurde 1987 von K. G. Heumann ins Leben gerufen und erstmalig in Regensburg veranstaltet. Schon damals war das Ziel alle Anwender der Element- und Isotopenanalyse im deutschsprachigen Raum zusammenzubringen, ob sie nun TIMS, SIMS oder die damals neue ICPMS Technik verwendeten. Bereits das zweite Symposium (Regensburg 1993) wurde mit dem ICPMS-Anwendertreffen kombiniert, so dass dieses innovative und stark wachsende Feld vollständig einbezogen wurde.

Seither wurden beide Veranstaltungen gemeinsam ausgerichtet (1996 Jülich, 1998 Mainz, 2000 Jülich, 2003 Berlin, 2006 Mainz, 2008 Dresden), wobei seit 2006 ein zweijähriger Rhythmus angestrebt wird.

Das Ziel dieser Tagungsreihe ist es, Entwickler, Betreiber und Nutzer massenspektrometrischer Verfahren der Elementspuren- und Isotopenanalyse aus Forschung und Industrie zusammenzuführen. Besonders wichtig ist den Veranstaltern auch der Kontakt zwischen den unterschiedlichen Gebieten der Massenspektrometrie, sowie der Kontakt zu den Geräteherstellern. Das wissenschaftliche Vortragsprogramm soll nicht nur der Ergebnisdarstellung dienen, sondern auch aktuelle Probleme deutlich machen und neue Entwicklungen anregen. Die Praxisnähe wird zusätzlich durch eine Geräteausstellung unterstrichen, bei der ein intensiver Kontakt mit der Industrie angestrebt wird.

Das wissenschaftliche Programm besteht wie immer aus eingeladenen Übersichtsvorträgen, eingereichten Vorträgen und Postern zu den folgenden Themenschwerpunkten:

- Element- und Elementspurenanalyse
- Speziesanalytik
- Isotopenverdünnungsanalyse
- Stabile Isotope und Isotopenvariationen
- Methoden der direkten Festkörperanalyse
- Qualitätssicherung und Referenzmaterialien
- Instrumentelle Entwicklungen

Besonders wichtig ist uns der Themenkomplex Isotopenanalytik mit ihren vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten. Schwerpunkte liegen hier unzweifelhaft im Bereich der Geochemie und der sogenannten stabilen Isotope (hier H, C, N, O, S).

Auf Ihre Beiträge, ob wissenschaftlich oder als Aussteller, warten wir gespannt. Wir freuen uns Sie in Berlin begrüßen zu können und wünschen Ihnen einen angenehmen und interessanten Aufenthalt.

Berlin-Adlershof, im September 2010  
Das Organisationskomitee



## 06.09.2010 – Montag

- 10.00            **Registrierung**
- 10.00-12.50    **Anwendertreffen der Firmen und Mittagspause**
- 12.50            **Eröffnung und Begrüßung**
- 13.00-14.00    **Vorträge I**  
**Themenschwerpunkt: Speziationsanalyse I**
- 13.00  
H 1            **Jörg Bettmer**  
**Elementspeziation mit ICP-MS Kopplungstechniken: Alte und neue Herausforderungen**
- 13.40  
V 1-1        **Daniel Pröfrock Nicolas Fitz, Jürgen Gandrass, Andreas Prange**  
**Method optimization for the analysis of brominated flame retardants in marine environmental samples using GC-ICP-MS as complementary detection technique**
- 14.00  
V 1-2        **Charlotte Giesen, Norbert Jakubowski, Ulrich Panne und Michael G. Weller**  
**ICP-MS-Detektion eines Immunoassays zur Bestimmung von Ochratoxin A in Wein**
- 14.20-15.20    **Vorträge II**  
**Themenschwerpunkt: Speziationsanalyse II**
- 14.20  
H 2            **J. Sabine Becker**  
**BrainMet (Bioimaging of Metals in Brain Tissues and Metallomics) - Neuartige massenspektrometrische Zukunftstechnologien nicht nur für die Gehirnforschung**
- 15.00  
V 2-1        **Daniela Kretschy, Marion Gröger , Peter Petzelbauer, Gunda Köllensperger, Stephan Hann**  
**ICP-MS based quantification of elemental labeled peptides in biological samples in comparison with fluorescence and LC-MS techniques**
- 15.20  
V 2-2        **Daniel Kutscher, Jörg Bettmer**  
**Quantifizierung von Proteinen nach Derivatisierung mit p-Hydroxyquecksilberbenzoesure (pHMB): Strategien und mögliche Anwendungen der ICP-MS in der**
- 15.40-17.30    **Posterpräsentation und Firmenausstellung mit Kaffeepause**
- 17.30-18.30    **Sitzung der FG Element-MS in der DGMS**  
**- Wahl des neuen Sprechers**  
**- Ort der nächsten Tagung**

## 07.09.2010 – Dienstag

- 9.00-10.20    **Vorträge III**  
**Themenschwerpunkt: Instrumentelle Entwicklungen**
- 9.00  
H 3            **Meike Hamester, Torsten Lindemann, Lothar Rottmann**  
**Enhancing the performance for sector field ICP-MS**
- 9.40  
V 3-1        **Michael Petrich**
- 10.00  
V 3-2        **Rainer Nehm, Agnès Tempez, Patrick Chapon, Christophe Deraed**  
**Analysen von Oberflächen und Grenzflächen mittels Radiofrequenzglühlampe und Flugzeitmassenspektroskopie**
- 10.20-10.50    **Kaffeepause:**
- 10.50-12.10    **Vorträge III**  
**Themenschwerpunkt: Instrumentelle Entwicklungen**

- 10.50  
V 3-3      **Nicolas Bings, J. Niklas Schaper, Jan H. Petersen, Jan Maßmann, Tobias J. Fiedler**  
Dosierung von Picoliter-Volumina mittels „Inkjet“-Technik: Eine neue Möglichkeit der Probenzuführung in der Atomspektrometrie
- 11.10  
V 3-4      **Thorben Pfeifer, Michael Sperling, Wolfgang Buscher**  
Spurenelement- und Speziesanalytik mittels einer neuartigen induktiv gekoppelte Niedrigfluss-Plasmaquelle für die Massenspektrometrie
- 11.30  
V 3-5      **Wolfram Brüchert, Cornel Venzago**  
USP – GMP – ICP: moderne Spurenanalytik im Umfeld der Pharmaindustrie
- 11.50  
V 3-6      **Christoph Puls, Andreas Limbeck, Stephan Hann**  
Bioavailability of Palladium and Platinum in size-segregated urban airborne particulate matter samples
- 12.10-13.50      **Mittagspause**
- 13.50-14.50      **Vorträge IV**  
Themenschwerpunkt: Direkte Feststoffanalyse
- 13.50  
H 4      **Alexei Plotnikov**  
Charakterisierung von halbleitenden Nanokolloiden mittels Laserablation-ICP-Massenspektrometrie und Gel-Elektrophorese
- 14.30  
V 4-1      **Julia Wienold, Sebastian Recknagel, Manfred Forstreuter**  
Analyse von Buchenholzproben verschiedener Herkünfte mit Laser Ablation - ICPMS
- 14.50-16.40      **Posterpräsentation und Firmenausstellung mit Kaffeepause**
- 16.40-17.20      **Vorträge IV**  
Themenschwerpunkt: Direkte Feststoffanalyse
- 16.40  
V 4-2      **S. Richter, S. Recknagel, N. Jakubowski**  
Einsatz der ETV-ICP-MS Kopplung zur Bestimmung von Spurenbestandteilen in refraktären Pulvermaterialien
- 17.00  
V 4-3      **Stefanie Kappel, Thomas Prohaska**  
Direkte Uranisotopenanalytik von Einzelpartikeln mittels LA-MC-ICP-MS
- 19.30      **Konferenzdinner in der Weißen Villa am Müggelsee**  
Berlin Friedrichshagen, Josef-Nawrocki-Straße 10

## **08.09.2010 – Mittwoch**

- 9.00-10.20      **Vorträge V**  
Themenschwerpunkt: Isotopenanalyse I
- 9.00  
H 5      **Mark Rehkämper**  
Application of “non-conventional” isotope systems - the science and its standards
- 9.40  
V 5-1      **Gisela H. Fontaine, Bodo Hattendorf, Bernard Bourdon, Detlef Günther**  
Extended Study on Isotope Ratio Variations in MC-ICPMS Measurements
- 10.00  
V 5-2      **Johanna Irrgeher, Patrick Galler, Christiane Huemer, Maria Teschler-Nicola, Thomas Prohaska**  
<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr Isotopenverhältnismessungen mittels MC-ICP-MS im menschlichen Zahn am Beispiel der frühmittelalterlichen Bevölkerung von Thunau/Kamp (~900-1000 n.Chr.)
- 10.20-10.50      **Kaffeepause**
- 10.50-11.30      **Vorträge V**  
Themenschwerpunkt: Isotopenanalyse I

- 10.50  
V 5-3 **Jan Schlote, O. Rienitz, R. Jährling and D. Schiel**  
Isotope Ratio Measurement using TIMS: Origin and Authenticity of Bioethanol
- 11.10  
V 5-4 **T. Faestermann, I. Günther-Leopold, N. Kivel, K. Knie, G. Korschinek, M. Poutivtsev, G. Rugel, D. Schumann, R. Weinreich, M. Wohlmuther**  
Bestimmung der  $^{60}\text{Fe}$  Halbwertszeit
- 11.30-12.50 **Vorträge VI**  
Themenschwerpunkt: Isotopenanalyse II
- 11.30  
H 6 **Andreas Roßmann**  
Grundlagen und Instrumentierung in der Stabilisotopenanalyse an Lebensmitteln und verwandten Materialien für geographische Herkunftsbestimmungen
- 12.10  
V 6-1 **Marion Brunner, B. Lehner, G. Grabmann, R. Katona, Z. Stefanka, and T. Prohaska**  
Anwendung von (MC)-ICP-MS für die Herkunftsbestimmung von Lebensmitteln mittels Element- und Isotopenfingerabdrücken
- 12.30  
V 6-2 **Martin Rosner, Jochen Vogl**  
Three new offset  $\delta^{11}\text{B}$  isotope reference materials
- 12.50-14.10 **Mittagspause**
- 14.10-15.10 **Vorträge VII**  
Themenschwerpunkt: Sondervorträge
- 14.10  
H 7 **Frank Vanhaecke and Martin Resano**  
Laser Ablation ICP-Mass Spectrometry: A Flexible Tool for Tackling Real-Life Analytical Challenges
- 14.50  
V 7-1 **Barry L. Sharp**  
Towards Personalised Chemotherapy
- 15.10-15.40 **Verleihung des Posterpreises und Schlusswort**









## Inhaltsverzeichnis Kurzfassungen

Nr.	Kurzfassung	Seite
	<b>Vorträge</b>	<b>15</b>
H 1	Jörg Bettmer Elementspeziation mit ICP-MS Kopplungstechniken: Alte und neue Herausforderungen	17
V 1-1	<u>Daniel Pröfrock</u> Nicolas Fitz, Jürgen Gandrass, Andreas Prange Method optimization for the analysis of brominated flame retardants in marine environmental samples using GC-ICP-MS as complementary detection technique	18
V 1-2	<u>Charlotte Giesen</u> , Norbert Jakubowski, Ulrich Panne und Michael G. Weller ICP-MS-Detektion eines Immunoassays zur Bestimmung von Ochratoxin A in Wein	19
H 2	J. Sabine Becker BrainMet (Bioimaging of Metals in Brain Tissues and Metallomics) - Neuartige massenspektrometrische Zukunftstechnologien nicht nur für die Gehirnforschung	20
V 2-1	<u>Daniela Kretschy</u> , Marion Gröger , Peter Petzelbauer, Gunda Köllensperger, Stephan Hann ICP-MS based quantification of elemental labeled peptides in biological samples in comparison with fluorescence and LC-MS techniques	22
V 2-2	<u>Daniel Kutscher</u> , Jörg Bettmer Quantifizierung von Proteinen nach Derivatisierung mit p-Hydroxyquecksilberbenzoesure (pHMB): Strategien und mögliche Anwendungen der ICP-MS in der Proteinanalytik	23
H 3	<u>Meike Hamester</u> , Torsten Lindemann, Lothar Rottman Enhancing the performance for sector field ICP-MS	24
V 3-1	Michael Petrich	25
V 3-2	<u>Rainer Nehm</u> , Agnès Tempez, Patrick Chapon, Christophe Deraed Analysen von Oberflächen und Grenzflächen mittels Radiofrequenzglimmlampe und Flugzeitmassenspektroskopie	26
V 3-3	<u>Nicolas Bings</u> , J. Niklas Schaper, Jan H. Petersen, Jan Maßmann, Tobias J. Fiedler Dosierung von Picoliter-Volumina mittels „Inkjet“-Technik: Eine neue Möglichkeit der Probenzuführung in der Atomspektrometrie	27
V 3-4	<u>Thorben Pfeifer</u> , Michael Sperling, Wolfgang Buscher Spurenelement- und Speziesanalytik mittels einer neuartigen Induktiv gekoppelte Niedrigfluss-Plasmaquelle für die Massenspektrometrie	29
V 3-5	<u>Wolfram Brüchert</u> , Cornel Venzago USP – GMP – ICP: moderne Spurenanalytik im Umfeld der Pharmaindustrie	30
V 3-6	<u>Christoph Puls</u> , Andreas Limbeck, Stephan Hann Bioavailability of Palladium and Platinum in size-segregated urban airborne particulate matter samples	31

## Inhaltsverzeichnis Kurzfassungen

---

H 4	<u>Alexei Plotnikov</u> , Vladimir Lesnyak, Nikolai Gaponik, Antonios Kyriakopoulos Charakterisierung von halbleitenden Nanokolloiden mittels Laserablation-ICP- Massenspektrometrie und Gel-Elektrophorese	32
V 4-1	<u>Julia Wienold</u> , Sebastian Recknagel, Manfred Forstreuter Analyse von Buchenholzproben verschiedener Herkünfte mit Laser Ablation ICPMS	33
V 4-2	<u>S. Richter</u> , S. Recknagel, N. Jakubowski Einsatz der ETV-ICP-MS Kopplung zur Bestimmung von Spurenbestandteilen in refraktären Pulvermaterialien	34
V 4-3	<u>Stefanie Kappel</u> , Thomas Prohaska Direkte Uranisotopenanalytik von Einzelpartikeln mittels LA-MC-ICP-MS	35
H 5	Mark Rehkämper Application of “non-conventional” isotope systems - the science and its standards	37
V 5-1	<u>Gisela H. Fontaine</u> , Bodo Hattendorf, Bernard Bourdon, Detlef Günther Extended Study on Isotope Ratio Variations in MC-ICPMS Measurements	38
V 5-2	<u>Johanna Irrgeher</u> , Patrick Galler, Christiane Huemer, Maria Teschler-Nicola, Thomas Prohaska <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr Isotopenverhältnismessungen mittels MC-ICP-MS im menschlichen Zahn am Beispiel der frühmittelalterlichen Bevölkerung von Thunau/Kamp (~900-1000 n.Chr.)	39
V 5-3	<u>Jan Schlote</u> , O. Rienitz, R. Jährling and D. Schiel Isotope Ratio Measurement using TIMS: Origin and Authenticity of Bioethanol	40
V 5-4	T. Faestermann, I. Günther-Leopold, <u>N. Kivel</u> , K. Knie, G. Korschinek, M. Poutivtsev, G. Rugel, D. Schumann, R. Weinreich, M. Wohlmuther Bestimmung der <sup>60</sup> Fe Halbwertszeit	41
H 6	Andreas Roßmann Grundlagen und Instrumentierung in der Stabilisotopenanalyse an Lebens- mitteln und verwandten Materialien für geographische Herkunftsbestimmungen	42
V 6-1	<u>Marion Brunner</u> , B. Lehner, G. Grabmann, R. Katona, Z. Stefanka and T. Prohaska Anwendung von (MC)-ICP-MS für die Herkunftsbestimmung von Lebensmitteln mittels Element- und Isotopenfingerabdrücken	44
V 6-2	<u>Martin Rosner</u> , Jochen Vogl Three new offset $\delta^{11}\text{B}$ isotope reference materials	45
H 7	<u>Frank Vanhaecke</u> and Martin Resano Laser Ablation ICP-Mass Spectrometry: A Flexible Tool for Tackling Real-Life Analytical Challenges	46
V 7-1	Barry L. Sharp Towards Personalised Chemotherapy	47

## Inhaltsverzeichnis Kurzfassungen

	<b>Poster</b>	<b>49</b>
P 1	<u>Diane Bürge</u> , Franziska Schwabe, Schulin Rainer, Limbach Ludwig, Bernd Nowack Uptake of nanoparticles by plants	51
P 2	<u>S. Lischka</u> , Ch. Piechotta, I. Nehls Synthese und Reinheitsuntersuchungen <sup>13</sup> C-markierter Standards für die Arsenspeziesanalytik mittels LC-ES-MS	52
P 3	Denis Pick, <u>Matthias Leiterer</u> , Jürgen W. Einax Quantitative Bestimmung ausgewählter Arsenspezies in Futtermitteln mittels HPLC-ICP-MS	53
P 4	<u>Ariana Rugova</u> , Gunda Köllensperger, Jacob Santner, Markus Puschenreiter, Stephan Hann Phosphorus speciation in soil related samples by ion chromatography combined with ICP-MS	54
P 5	<u>J. Niklas Schaper</u> , Jan H. Petersen, Jan Massmann, Nicolas H. Bings Einsatzmöglichkeiten eines neuartigen „drop-on-demand“ Aerosolgenerators für die Plasmaspektrometrie in der Speziesanalytik	55
P 6	<u>C. Swart</u> , O. Rienitz, and D. Schiel Novel approach to post column online isotope dilution ICP-MS	56
P 7	<u>Larissa Wäntig</u> , Norbert Jakubowski and Peter Roos Multiplexed probing of antibodies using laser ablation ICP-MS	57
P 8	<u>Rolf Dietiker</u> , Tatiana Egorova, Bodo Hattendorf, Detlef Günther CFD Investigations on the Plasma Expansion in a ICPMS Interface	58
P 9	<u>Daniel J. Kutscher</u> , Patrick Klemens, John Burgener, Jörg Bettmer ICP-MS Probeneintrag mit einem neuartigen µFlow-Zerstäuber (EnyaMist)	59
P 10	<u>Jan Massmann</u> , Jan H. Petersen, Jan N. Schaper, Nicolas H. Bings Vorstellung einer Kalibriermethode basierend auf der Dosierfrequenz des <i>drop-on-demand</i> Aerosol-Generators für kleinste Probenvolumina	60
P 11	<u>Hidekazu Miyahara</u> , Takahiro Iwai, Kaori Shigeta, Yuichiro Takahashi and Akitoshi Okino Investigation of Chemical/Physical Sampling Processes in Atmospheric Plasma Soft Ablation (APSA)	61
P 12	<u>Matthias Balski</u> , Heinrich Kipphardt, Norbert Jakubowski, Ulrich Panne Entwicklung zuverlässiger Verfahren für die Bestimmung der Konzentrationen und der Verteilung von Verunreinigungen in Solarsilicium	63
P 13	C. Feliciani, N. Kivel, <u>J. Kobler Waldis</u> , B. Wernli, I. Günther-Leopold Entwicklung einer Isotopenverdünnungstechnik zur quantitativen Analyse von Xe in nuklearen Spaltgasen mit MC-ICP-MS	64
P 14	<u>Kathrin Franke</u> , Matthias Leiterer, Anna Schlecht, Friedrich Schöne Vergleichsmessung zur Jodbestimmung in Futtermitteln mit ICP-MS	65
P 15	<u>D. Kistler</u> , B. Wagner, U. Lindauer, R. Behra und L. Sigg	66

## Inhaltsverzeichnis Kurzfassungen

---

	Analytik von synthetischen Silber-, Gold- und Ceroxid - Nanopartikeln	
P 16	<u>Kaori Shigeta</u> , Takahiro Iwai, Yuki Kaburaki, Hidekazu Miyahara, Akitoshi Okino Simultaneous Determination of Multi-element in Yeast Cells by Droplet Direct Injection ICP-MS Systems	67
P 17	<u>Lukas Grauwiler</u> , Daniel A. Frick, Bodo Hattendorf, Detlef Günther Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry using a Mattauch/Herzog ICPMS with full Coverage of the elemental m/z Range	68
P 18	<u>K.P. Jochum</u> , U. Weis, B. Stoll und D. Kuzmin Neue Referenzwerte für NIST SRM 610 - 616 Gläser	69
P 19	<u>A. Kötschau</u> , D. Merten, W. von Tümping, G. Büchel, W. J. Einax Kalibrationsverfahren für die Laserablations-Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (LA-ICP-MS)	70
P 20	Matt Horton, Thomas Darrah, Robyn Hannigan and <u>Sabine Mann</u> Characterization of a Novel Sub-Zero Cooling Cell for Analysis of Human Brain Tissues by LA-ICP-MS	71
P 21	<u>Jan H. Petersen</u> , Jan Massmann, J. Niklas. Schaper, Nicolas H. Bings Entwicklung einer neuartigen Kalibriermethode für die LA-ICP-MS basierend auf Rückständen eingetrockneter Pikoliter-Einzeltröpfchen	72
P 22	<u>Heike Traub</u> , Heinrich Kipphardt, Norbert Jakobowski LA-ICP-MS zur Bestimmung von Elementspuren in Niobpentoxid-Pulver	73
P 23	<u>Ladina Dorta</u> , Gisela Fontaine, Bodo Hattendorf, Detlef Guenther Mass fractionation study of Copper and Zinc depending on ICP instrumental settings in multi collector-ICPMS measurements	74
P 24	<u>Monika Horsky</u> , Kerstin Kowarik, Hans Reschreiter, Anton Kern und Thomas Prohaska Bestimmung der natürlichen Strontium-Isotopensignatur in salzgelagerten prähistorischen Holzfunden	75
P 25	<u>A. Pramann</u> , O. Rienitz, and D. Schiel Molar Mass Determination using MC-ICP-MS: Part I - A Novel Concept using Isotope Dilution Mass Spectrometry	76
P 26	<u>O. Rienitz</u> , A. Pramann, G. Mana and D. Schiel Calculating K- factors analytically from synthetic isotope mixtures	77
P 27	<u>J. Vogl</u> , M. Rosner and W. Pritzkow Development and validation of a single collector ICPMS procedure to determine boron isotopic compositions of water and food samples	79
P 28	<u>Petra Weißhaupt</u> , Wolfgang Pritzkow & Matthias Noll Tracking nitrogen metabolism of wood decaying basidiomycetes by EA-IRMS	80
P 29	M. Wiedenbeck, <u>M. Rosner</u> , R. Halama and M. Krienitz Tourmaline reference materials for the in situ determination of lithium isotope composition	81







---

## Elementspeziation mit ICP-MS Kopplungstechniken: Alte und neue Herausforderungen

Jörg Bettmer, Universidad de Oviedo

Dpto. Química Física y Analítica, C/ Julián Clavería 8, E-33006 Oviedo, Spanien

Unbestritten hat die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) der Elementspeziation einen immensen Fortschritt gebracht. Gegenüber anderen elementselektiven Detektionssystemen hat sie bedingt durch ihre herausragenden Eigenschaften bezüglich der Empfindlichkeit, der erzielbaren Nachweisgrenzen, der Fähigkeit zur simultanen Multielementbestimmung und nichts zuletzt aufgrund der Möglichkeit, Isotopenverhältnisse zu bestimmen, deutliche Vorteile, so dass die Mehrzahl der in der Elementspeziation verwendeten Kopplungssysteme auf der ICP-MS basieren.

Diese Präsentation zielt darauf, einen kurzen Rückblick über aus Sicht des Autors maßgebliche Entwicklungen auf dem Gebiet der Elementspeziation unter Verwendung der ICP-MS zu geben. Daran anschließend sollen aktuelle Entwicklungen und potentiell zukünftige Richtungen auf dem Gebiet der Elementspeziation aufgezeigt werden. Ein Schwerpunkt wird dabei auf die Verwendung komplementärer (massenspektrometrischer) Techniken gelegt, die heutzutage ein wichtiges Instrumentarium darstellen, um unbekannte Spezies zu identifizieren. Anhand der „Mutter aller Spezies“, dem Methylquecksilber, soll dies exemplarisch aufgezeigt werden. Trotz der zahlreichen Entwicklungen, organische Quecksilberverbindungen und insbesondere Methylquecksilber zu bestimmen, ist noch relativ wenig darüber bekannt, wie diese ionischen Spezies tatsächlich in beispielsweise biologischen Proben gebunden vorliegen. Proteine mit freien Thiolgruppen (Cysteine) gelten als potentielle Bindungspartner. Kopplungstechniken mit der ICP-MS können in diesem Zusammenhang die molekulare Charakterisierung derartiger Biokonjugate anhand der Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) unterstützen, was anhand von Methylquecksilber-haltigen Muskelproben des Blauflossenthunfisches demonstriert werden soll.

Abschließend sei ein Ausblick auf „neue“ Elementspezies, den Nanopartikeln, gegeben. Durch deren zunehmenden Einsatz in Bereichen wie Life Science, Halbleitertechnik, Katalyse, etc. und der dadurch bedingte Einfluss auf Mensch und Umwelt besteht ein erheblicher Bedarf an analytischen Methoden zur Charakterisierung der Nanopartikel. Es wird diskutiert, inwieweit ICP-MS Kopplungstechniken in diesem Kontext eine Rolle spielen können.

---

## **Method optimization for the analysis of brominated flame retardants in marine environmental samples using GC-ICP-MS as complementary detection technique**

Daniel Pröfrock, Nicolas Fitz, Jürgen Gandrass and Andreas Prange,

GKSS Research Centre, Institute for Coastal Research, Max-Planck Str. 1, 21502  
Geesthacht, Germany  
[daniel.proefrock@gkss.de](mailto:daniel.proefrock@gkss.de)

Environmental analysis as well as life science orientated research disciplines become more and more a challenge due to the urgent need for lower detection limits as well as new strategies to obtain accurate quantitative results. Especially within the field of environmental related topics the quantitative analysis of priority hazardous substances in different sample matrix is challenging since new legislations requires more sensitive methods for the determination of already defined priority compounds or newly emerging contaminants at low concentration levels.

The organic chemists have learned to skilfully combine (hetero)elements such as chlorine or bromine with H, C, N and O to an unimaginable number of either beneficial but also hazardous substances.

With the enacting of the 2000 EC Water Framework Directive (WFD) the most significant piece of European water legislation for over 20 years is coming into effect. Beside a number of other compounds such as tin species, flame retardants such as polybrominated diphenylethers (PBDE) now have become priority hazardous substances due to their persistent character as well as their already widespread distribution within the environment.

For PBDE analysis HPLC-APCI-MS as well as GC-MS represent widely used methods. The main challenges for these methods are lower detection limits and the extension of the number of detectable congeners due to an improved chromatographic resolution.

Here the application of ICP-MS as a (hetero)element specific detector for the sensitive determination of brominated flame retardants via their bromine content indicates some advantages. In particular the operation of the GC-ICP-MS interface at atmospheric pressure helps to reduce possible peak broadening effects due to the vacuum of the mass analyzer when running GC-MS.

Here we describe the method development and optimization of GC-ICP-MS for the analysis of brominated flame retardants and its application for environmental related analysis of these priority compounds.

---

## ICP-MS-Detektion eines Immunoassays zur Bestimmung von Ochratoxin A in Wein

Charlotte Giesen, Norbert Jakubowski, Ulrich Panne und Michael G. Weller

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Richard-Willstätter-Str. 11, 12489  
Berlin

Ochratoxin A (OTA) ist ein Mykotoxin, das in vielen Lebensmitteln und Getränken wie z. B. Fleisch, Milchprodukten, Gewürzen, Wein, Bier und Kaffee vorkommt. In der Literatur wurde beschrieben, dass OTA bei Ratten und Mäusen karzinogen wirkt <sup>[1]</sup>. Aufgrund der potentiellen Gesundheitsgefährdung, die von OTA ausgeht, hat die Europäische Union in einigen Nahrungsmitteln Grenzwerte für OTA erlassen, die in den Richtlinien 1881/2006 und 105/2010 beschrieben sind. Der Grenzwert für OTA in Wein beträgt  $2 \mu\text{g L}^{-1}$ . Wir haben einen schnellen und zuverlässigen Immunoassay mit ICP-MS-Detektion für die OTA-Bestimmung in Wein entwickelt und die übliche photometrische Detektion mit der ICP-MS-Detektion verglichen. Für die ICP-MS-Detektion wurden Sekundärantikörper verwendet, welche mit Gold-Nanopartikeln markiert sind. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei  $0.003 \mu\text{g L}^{-1}$  und der Quantifizierungsbereich des Immunoassays reicht von  $0.01\text{--}1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Im Vergleich dazu beträgt die Nachweisgrenze für die photometrische Detektion  $0.004 \mu\text{g L}^{-1}$ , der Quantifizierungsbereich liegt zwischen  $0.02\text{--}1 \mu\text{g L}^{-1}$ .

### Literatur

[1] J. E. Huff, *IARC Scientific Publications*, **1991**, 115, 229-244.

## **BrainMet (Bioimaging of Metals in Brain and Metallomics): New Spatial Resolved Imaging Tools for the Brain Research and More**

J. Sabine Becker

Research Centre Jülich, Germany

[www.brainmet.com](http://www.brainmet.com)

In recent years, there has been a growing interest in studying elemental distribution (imaging) in biological and especially in clinical tissues. Metal ions such as Cu, Zn, Fe, Na, Ca, K, Co, Mn, Mg and others required for cell development, differentiation, function and survival, play an important role in all biological processes. About one third of all proteins are believed to require a metal cofactor, usually a transition metal, such as copper, iron or zinc. In most neurodegenerative diseases, abnormal metal deposition has been observed within the brain [e.g. in Alzheimer's, Parkinson's or Wilson diseases]. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) with spatial resolution on the 12 – 160  $\mu\text{m}$  scale has been successfully applied as a powerful imaging (mapping) technique to produce quantitative images of detailed regionally specific element distributions in thin tissue sections of biological and clinical samples.

Bioimaging of essential metals (e.g., Cu, Zn, Fe, Mn) and toxic metals (e.g., Pb) in human brain tissue on human hippocampus, cortex and brain hemisphere and on rat and mouse brain tissue (e.g., aging studies, Parkinson's diseased brain, Alzheimer's diseased studies and investigation of brain infarct and tumour growth) from micrometre to nanometre scale will be discussed.

To improve the spatial resolution of LA-ICP-MS we created a new experimental arrangement using a laser microdissection system (LMD) for tissue ablation coupled together with a sensitive quadrupole-based inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-QMS, XSeries 2, Thermo Scientific, Bremen) for the analysis of ablated material. First experiments by LMD-ICP-MS on brain tissues at low  $\mu\text{m}$  scale will be presented. This novel LMD-ICP-MS technique with sub-cellular spatial resolution down to the 300 nm scale will open up the field of quantitative imaging to study the metal distribution in tissue, single cells and cell organelles.

*References* (<http://www.brainmet.de/publikationen/>)

- 
1. Becker, J.S., *Inorganic Mass Spectrometry, Principles and Applications*, Wiley & Sons, Chichester, 2007.
  2. Becker, J.S., Bioimaging of metals in brain tissue from micrometre to nanometre scale by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: State of the art and perspectives, *Intern. J. Mass Spectrom.* 289 (2010) 65-75.
  3. Becker, J.S., Zoriy, M., Matusch, A., Salber, D., Palm, C., Becker, J.S., Bioimaging of metals by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), *Mass Spectrom. Rev.*, 29 (2010) 156– 175.
  4. J.S. Becker, S. Niehren, A. Matusch, B. Wu, H.-F. Hsieh, U. Kumtabtim, M. Hamester, A. Plaschke-Schlütter, D. Salber, Scaling down the bioimaging of metals by laser microdissection inductively coupled plasma mass spectrometry (LMD-ICP-MS), *Int. J. Mass Spectrom.* 294 (2010) 1-5.

---

## ICP-MS based quantification of elemental labeled peptides in biological samples in comparison with fluorescence and LC-MS techniques.

Daniela Kretschy \*, Marion Gröger °, Peter Petzelbauer °, Gunda Köllensperger\* and Stephan Hann\*

\*University of Natural Resources and Applied Life Sciences, BOKU Wien, Department of Chemistry, Division of Analytical Chemistry, Muthgasse 18, A-1190 Vienna, Austria

°Department of Dermatology, Medical University of Vienna, Spitalgasse 23, A-1090 Vienna, Austria

[daniela.kretschy@boku.ac.at](mailto:daniela.kretschy@boku.ac.at)

The exploration of drug interactions with several targets and the mode of action of potential drugs is a critical step during drug development. In many cases the sensitivity and selectivity of available methods represents a limiting factor during the design of new drugs, because the concentration of drugs and drug targets in vitro and in vivo is often beyond the level of detection.

In the present study we designed and validated quantification methods for the investigation of the peptide B $\beta$ <sub>15-42</sub> in various biological samples comparing different labeling strategies. The analysed samples are diverse fractionated cell compartments of Human Umbilical Cord Vein Endothelial Cells (HUVEC). The examined peptide consists of 28 amino acids corresponding to the N-terminal sequence of the  $\beta$ -chain of fibrin and originates after cleavage of fibrin following plasmin digestion. The peptide B $\beta$ <sub>15-42</sub> has shown protective effects on myocardial reperfusion injury and is capable of reducing infarct size in in vivo models. In addition the peptide is able to improve survival under septic conditions and reduces heart and lung injury in models for hemorrhagic shock.

The assessed pre-labeling techniques are elemental labeling and fluorescence labeling of the peptide B $\beta$ <sub>15-42</sub>. The quantification of the elemental labeled peptide was performed with LC-ICP-MS and the determination of the fluorescence labelled peptide was carried out by LC-FLD. The gained results were compared with the findings gathered from analogous experiments with the unlabeled peptide, which was investigated using LC-ESI-TOFMS. The methodological approaches were compared in terms of analytical figures of merit as limit of detection, sensitivity, linearity, reproducibility as well as accuracy of quantification and robustness.

---

## **Quantifizierung von Proteinen nach Derivatisierung mit p-Hydroxyquecksilberbenzoesäure (pHMB): Strategien und mögliche Anwendungen der ICP-MS in der Proteinanalytik**

Daniel Kutscher, Jörg Bettmer

Department für Physikalische und Analytische Chemie, Universität Oviedo; C/ Julián Clavería 8, E-33006 Oviedo, Email: daniel-kutscher@gmx.de

Die Markierung von Proteinen in Kombination mit der Massenspektrometrie gilt als aktueller Ansatz zur quantitativen Bestimmung von Biopolymeren, insbesondere von Proteinen. Während bisher zahlreiche Strategien entwickelt wurden, um Proteine nach erfolgter Markierung mit der ESI- oder MALDI-MS zu detektieren und zu quantifizieren, wurden in den letzten Jahren auch immer mehr Methoden für die Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) entwickelt. Dazu gehört unter anderem die direkte Markierung von Proteinen oder Peptiden, oder auch die Konjugation markierter Antikörper. Allen Ansätzen ist gemeinsam, dass die Vorteile der Detektion im ICP-MS, wie zum Beispiel niedrige Nachweisgrenzen und die spezies-unabhängige Ionisation zur Quantifizierung genutzt werden, während molekulare Ionisierungsquellen, wie ESI oder MALDI die entsprechenden markierten Spezies identifizieren sollen. Der Anwendung von Markierungstechniken in Kombination mit elementspezifischer Detektion steht aber häufig die potentielle Komplexität typischer biologischer Proben gegenüber, die eine vollständige Trennung der verschiedenen Spezies erfordert.

In dieser Arbeit sollen verschiedene Möglichkeiten der absoluten Proteinquantifizierung nach Derivatisierung mit p-Hydroxyquecksilberbenzoesäure (pHMB) vorgestellt werden. Dabei soll sowohl die label-unspezifische sowie die label-spezifische Isotopenverdünnungsanalyse als Werkzeug zur Quantifizierung benutzt werden, sowie deren Vor- und Nachteile in der Proteinanalytik aufgezeigt werden. Weiterhin soll das isotope pattern deconvolution (IPD) als Werkzeug zur Quantifizierung anhand ausgewählter Beispiele erläutert werden. Diese Technik ermöglicht es, eine bekannte Spezies, wie zum Beispiel ein Peptid, direkt aus den ESI- oder MALDI-MS Spektren relativ zu quantifizieren. Durch komplementäre Anwendung der ICP-MS und ESI- bzw. MALDI-MS eröffnet sich dadurch die absolute Quantifizierung von Peptiden und Proteinen.

## Enhancing the performance for sector field ICP-MS

Meike Hamester, Torsten Lindemann, Lothar Rottmann

ThermoFisher Scientific, Hanna-Kunath Strasse 11, 28199 Bremen, Germany

[Meike.hamester@thermofisher.com](mailto:Meike.hamester@thermofisher.com)

Sector Field ICP-MS (ICP- SFMS) represents the high end for elemental analysis of solids or liquid samples, elements, isotope ratios or species. Double focusing sector field analyzers with its inherent high performance are vital tools for research related applications and have matured to be a workhorse for the modern laboratory. The high selectivity as a result of the high resolution capability is the base for a straightforward operation, and offers matrix independent universal methods to be used.

The presentation will describe modifications of a sector field ICP mass spectrometer which will result in significantly enhanced sensitivity, ion transmission and subsequently detection power. We will describe the technical details which will allow ultra-trace determinations below ppq levels and isotope ratio analysis at single digit ppt levels. Beside that we will present a further development for sector field ICP mass spectrometry which will significantly improve the precision for isotope ratio analysis of interfered isotopes such as for Sulfur, Iron, Cr.



Michael Petrich

Perkin Elmer

---

## **Analysen von Oberflächen und Grenzflächen mittels Radiofrequenzglimmlampe und Flugzeitmassenspektroskopie**

Dr. Rainer Nehm, Dr. Agnès Tempez, Patrick Chapon, Christophe Deraed

HORIBA Scientific

Funktionale mehrschichtige Systeme wie sie z. B. durch die PVD-Technologie erzeugt werden besitzen oftmals eine Schichtdicke von nur wenigen Nanometern. Zur Oberflächenanalyse genutzte Techniken wie die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Augerspektroskopie (AES) oder Sekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS) besitzen zwar eine hohe Empfindlichkeit, sind aber nur eingeschränkt nutzbar für die Analyse von ultradünnen Schichten. Zur Charakterisierung von eingelagerten Schichten oder Grenzflächen werden oftmals mehrere Techniken kombiniert und diese noch mit der Sekundärelektronenmikroskopie (SEM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ergänzt.

Eine weitere etablierte Methode zur Oberflächenanalytik ist die Radiofrequenzglimmlampe (RF-GD). Sie kann u. a. die chemische Zusammensetzung als Funktion der Tiefe wiedergeben und besitzt eine Tiefenauflösung im nm-Bereich. Sie ermöglicht die Analyse sowohl dünner als auch dicker Schichten. Dank der Radiofrequenzanregung können sowohl leitende als auch nicht leitende Materialien analysiert werden. Die Glimmlampentechnik beruht auf dem schnellen Abtrag („sputtern“) von einem großen Bereich von einigen Quadratmillimetern der zu untersuchenden Probe durch ein Niedrigenergieplasma mit einer hohen Dichte ( $10^{14}$ ). Die einzigartigen Charakteristika des Plasmas erlauben einen hohen Abtrag des Materials (2 - 10 nm/s) unter schonenden Bedingungen (die auf die Probe auftretenden Teilchen (meist Ar) besitzen im Durchschnitt eine Energie von etwa 50 eV). Weit verbreitet ist die Kopplung der Glimmlampe mit optischen Systemen, aber auch die Kopplung mit der Sektorfeldmassen-spektroskopie ist bekannt. Im Verlauf der letzten Jahre hat HORIBA Scientific zusammen mit weiteren europäischen Partner die Radiofrequenzglimmlampe (RF-GD) mit der Flugzeitmassenspektroskopie entwickelt. Vorteil dieser Technik ist die simultane Erfassung des gesamten Massebereiches verbunden mit der hohen Wiederholbarkeit von bis zu 30000 Einzelspektren pro Sekunde. Neben der reinen Information der Elementzusammensetzung liefert die RF-GD-TOF-MS aber auch Isotopeninformationen sowie im Fall von organischen Schichten auch Molekül-informationen. Es wird die Entwicklung der RF-GD-TOF-MS vorgestellt sowie diese Technik mit der konventionellen optischen Kopplung verglichen. Weiterhin werden eine Reihe von Anwendungsbeispielen aus den verschiedensten Bereichen vorgestellt.

---

## Dosierung von Picoliter-Volumina mittels „Inkjet“-Technik: Eine neue Möglichkeit der Probenezuführung in der Atomspektrometrie

Nicolas H. Bings, J. Niklas Schaper, Jan H. Petersen, Jan Maßmann, Tobias J. Fiedler

Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Anorganische Spurenanalytik und Plasmaspektrometrie, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz; [bings@uni-mainz.de](mailto:bings@uni-mainz.de)

Der größte Teil der in der analytischen Atomspektrometrie verbreiteten Systeme zum Eintrag flüssiger Proben in die verwendeten Anregungs- und Ionisationsquellen basiert auf der pneumatischen Zerstäubung der Probenflüssigkeit und dem Eintrag des gebildeten Aerosols in die jeweilige Quelle. Allerdings zeichnen sich diese Systeme durch eine Reihe akzeptierter Schwächen aus. So ist z.B. das erzeugte Aerosol nicht monodispers sondern weist eine breite Tröpfchengrößenverteilung auf, weshalb Sprühkammern in Kombination eingesetzt werden, die problemorientiert auf maximale Empfindlichkeit, größte Präzision oder minimalen Probenverbrauch ausgelegt sind. Dabei werden allerdings auch ca. 95 % des Aerosols abscheiden, was die Analyse im Falle des Vorliegens nur äußerst geringer Probenmenge erschwert. Moderne Niedrigflusszerstäuber mit Flussraten im unteren  $\mu\text{L}/\text{min}$ -Bereich erschließen hier zwar ein weiteres Anwendungsfeld, doch sind u.U. die damit erzielbaren Probenförderraten für einige Fragestellungen und verfügbare Probenvolumina noch immer zu hoch, wie z.B. im Falle der Kopplung der ICP-MS mit verschiedenen Trenntechniken. Denn dabei ist für einen verlässlichen Betrieb des Zerstäubers oft ein kontinuierliches Zumischen eines weiteren Flüssigkeitsstromes zum Eluenten erforderlich, was weitere Probleme in Bezug auf das Nachweisvermögen und das erzielbare chromatographische Auflösungsvermögen bereiten kann. Da die Zerstäubungseffizienz dieser Niedrigflusssysteme auf geringe Ansaugraten optimiert ist, ist deren universeller Einsatz z.B. für höhere Probenförderraten ausgeschlossen. Außerdem ist nachteilig, dass sich im Falle pneumatischer Zerstäuber der Trägergasfluss nicht hinsichtlich maximaler Aerosoltransporteffizienz bzw. größtmöglicher Anregungseffizienz im ICP optimieren lässt, ohne dabei im erheblichen Maße die Zerstäubungs- und Aerosolcharakteristik zu beeinflussen, da die Bildung des Aerosols an den Gasfluss gekoppelt und somit der Zerstäuber für einen bestimmten Gasflussbereich optimiert ist. Eine unanhängige Optimierung der Proben- und Gasflussraten ist somit nicht möglich.

Einen völlig neuen Ansatz der Dosierung von Flüssigkeiten bzw. der Erzeugung von Aerosolen liefert der Einsatz des thermischen „Inkjet“-Verfahrens, welches durch geeignete Wahl unterschiedlicher elektronischer Steuerparameter die (hochfrequente und) präzise

---

Erzeugung von Tröpfchen mit Volumina im  $\mu\text{L}$ -Bereich erlaubt und somit Flussraten von einzelnen Tropfen bis hin zu  $> 2 \text{ mL/min}$  bei gleichzeitigem Betrieb mehrerer Düsen ermöglicht, was einen ersten großen Vorteil gegenüber konventionellen Zerstäubern darstellt. Da die Erzeugung des Aerosol nicht auf pneumatischem Wege erfolgt, ist sie von der Gasflussrate völlig unabhängig, die somit individuell optimiert werden kann. Dies ist zweifelsohne ein weiterer Vorteil gegenüber pneumatisch arbeitenden Zerstäubern.

Dieses neuartige „*drop-on-demand*“-System wird im Rahmen der Präsentation vorgestellt, analytisch charakterisiert und dessen Leistungsfähigkeit als (Niedrigfluss-)Zerstäuber auch als Interface zwischen modernen Trenntechniken und der ICP-MS kritisch diskutiert. Die Möglichkeit der Kopplung eines solchen Systems zur Integration in bestehende Probenzuführungssysteme wird dargelegt und die Eignung als Dosiereinheit für den präzisen Transfer individueller Tröpfchen im  $\mu\text{L}$ -Bereich und das damit verbundene Potential zum Einsatz bei der Kalibrierung in der LA-ICP-MS wird erörtert.

---

**Spurenelement- und Speziesanalytik  
mittels einer neuartigen  
induktiv gekoppelten Niedrigfluss-Plasmaquelle für die Massenspektrometrie**

Thorben Pfeifer<sup>1</sup>, Michael Sperling<sup>1,2</sup> und Wolfgang Buscher<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Universität Münster, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Corrensstrasse 30,  
48149 Münster, Deutschland,

<sup>2</sup>European Virtual Institute for Speciation Analysis (EVISA), Mendelstrasse 11,  
48149 Münster, Germany,

[wolfgang.buscher@uni-muenster.de](mailto:wolfgang.buscher@uni-muenster.de)

Die induktiv gekoppelte Plasmaspektrometrie in Kombination mit optischen Emissions- oder Massenspektrometern ist eine der wichtigsten Methoden zur Elementspurenanalytik, sowie in zunehmender Weise für die Speziesanalytik. Bedauerlicherweise steht der hohen analytischen Leistungsfähigkeit moderner ICP-Spektrometer ein sehr hoher Argonverbrauch von bis zu 20 L min<sup>-1</sup> gegenüber. Die Tatsache, dass dabei ein Großteil des verbrauchten Argons im Wesentlichen zum Kühlen der Plasmatorch benötigt wird, ist einer der Beweggründe für die Entwicklung neuer alternativer Plasmaquellen für die ICP mit deutlich reduziertem Argonverbrauch.

Für die optische Emissionsspektroskopie wurde von Buscher *et al.* bereits eine Anregungsquelle entwickelt, die mit einem Gesamtargonverbrauch von 0,6 L min<sup>-1</sup> betrieben werden kann [1-3]. Das dabei vorgestellte Konzept wurde mittlerweile auf die Massenspektrometrie übertragen [4].

In Hinblick auf Oxidraden und doppelt geladene Ionen war es bei der weiteren Entwicklung der Ionenquelle notwendig, das bestehende MS-Interface so zu modifizieren, dass die Niedrigfluss-Torch direkt auf den Sampler des Massenspektrometers aufgesetzt werden kann. Der dabei entstandene Verlust an Freiheitsgraden für das in der ICP-MS erforderliche Positionstuning konnte durch ein 3D-Justierungsmodul für den Injektor ausgeglichen werden. Mit diesem Beitrag werden die analytische Validierung der neuen Ionenquelle sowie ihre Einsatzmöglichkeiten für die Speziesanalytik mittels Kopplung an die Gas- und Flüssigchromatographie dargestellt.

- [1] A. Scheffer, C. Engelhard, M. Sperling, W. Buscher, "Introducing Wet Aerosols into the Static High Sensitivity ICP (SHIP)", *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, 388, 1605-1613.
- [2] C. Engelhard, A. Scheffer, T. Maue, G. M. Hieftje, W. Buscher, "Application of infrared thermography for online monitoring of wall temperatures in inductively coupled plasma torches with conventional and low-flow gas consumption", *Spectrochim. Acta, Part B*, **2007**, 62(10), 1161-1168.
- [3] C. Engelhard, G. C.-Y. Chan, G. Gamez, W. Buscher, G. M. Hieftje, "Plasma diagnostic on a low-flow plasma for inductively coupled plasma optical emission spectrometry", *Spectrochim. Acta, Part B*, **2008**, 63(6), 619-629
- [4] A. Scheffer, R. Brandt, C. Engelhard, S. Evers, N. Jakubowski, W. Buscher, "A new ion source design for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)", *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21, 197-200.

---

## USP – GMP – ICP: moderne Spurenanalytik im Umfeld der Pharmaindustrie

Wolfram Brüchert, Cornel Venzago

AQura GmbH, Hanau

Die Elementspurenanalyse, insbesondere von Schwermetallen und Katalysatorrückständen, mittels ICP-MS gewinnt bei der Prüfung von pharmazeutischen Produkten zunehmend an Bedeutung.

Bislang wurde die ICP-MS vor allem in den Bereichen der Forschung und Entwicklung eingesetzt mit dem Ziel, Prozesse besser verstehen und kontrollieren zu können bzw. Ursachenforschung bei Störungen zu betreiben.

Aktuell jedoch zeichnet sich im übertragenden Sinne eine kopernikanische Wende im Bereich der stark regulierten Freigabeanalytik von pharmazeutischen Produkten ab. Die für den US-amerikanischen Markt (und damit mehr oder weniger für den Rest der Welt) maßgebliche USP (United States Pharmacopeia), in welcher verbindlich festgelegt ist, wie Prüfungen an Pharmaprodukten durchzuführen sind, wird momentan bezüglich der Schwermetallanalytik vollständig überarbeitet. Anstatt eines visuellen Vergleichs von Probelösungen mit Vergleichslösungen nach *USP Heavy Metals <231>* wird die ICP-MS bzw. ICP-OES als Messmethode der Wahl festgeschrieben. Allerdings ist nicht nur die Messtechnik davon betroffen. Im ursprünglichen Schwermetalltest muss meist ein offener Säureaufschluss angewendet werden. Dieser wird in der Neufassung als geschlossener Mikrowellen-Druckaufschluss vorgesehen.

Insbesondere diese Freigabeprüfungen müssen in der Regel unter GMP (Good Manufacturing Practice) durchgeführt werden, d.h. von der Anschaffung und Qualifizierung eines Geräts über die Durchführung der Prüfung bis zur Handhabung der Rohdaten sind sehr hohe formale Anforderungen einzuhalten.

Weiterhin findet die ICP-MS als Detektor im Zusammenhang mit Kopplungsmethoden für die Elementspeziation zunehmend Eingang in pharmazeutisch relevante Fragestellungen und natürlich sieht sich der Analytiker auch hier zusätzlich zu dem rein fachlichen Anspruch mit einer Vielzahl weiterer Herausforderungen konfrontiert.

In diesem Vortrag soll dieses für die ICP-MS relativ neue und sich stark verändernde Betätigungsfeld der pharmazeutischen Analytik genauer beschrieben und die daraus resultierenden Anforderungen kritisch diskutiert werden.

---

## Bioavailability of Palladium and Platinum in size-segregated urban airborne particulate matter samples

Christoph Puls<sup>1,2</sup>, Andreas Limbeck<sup>2</sup> and Stephan Hann<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, University of Natural Resources and Applied Life Sciences, Muthgasse 18, Vienna A-1190, Austria

<sup>2</sup> Institute of Chemical Technologies and Analytics, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9/164, Vienna A-1060, Austria

To evaluate potential health hazards caused by environmental Platinum Group Elements (PGE), bioaccessibility of the metals in question needs to be assessed. To gain appropriate data, airborne particulate matter samples of different fractions (total suspended particles as well as PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>) were taken at an urban site primarily polluted by traffic. Total PGE concentrations in these samples were in the low picogram per cubic meter range, as determined by high resolution sector field (HR-SF) ICP-MS. For elimination of elements interfering with the accurate quantification, the samples were subjected to microwave-assisted digestion followed by matrix separation involving cation exchange.

For determination of the bioaccessible fraction, the assumption that inhaled particles are removed from the respiratory system by mucociliary clearance and subsequently ingested. Accordingly, the solubility of PGE in synthetic gastric juice was investigated by batch extraction of particulate matter samples followed by microwave assisted UV-digestion and matrix removal via cation exchange.

To eliminate remaining oxide interferences, sample introduction was performed using a membrane desolvation system. For correction of analyte losses during sample preparation and to compensate long term drift, isotope dilution was applied for accurate quantification.

---

## Charakterisierung von halbleitenden Nanokolloiden mittels Laserablation-ICP-Massenspektrometrie und Gel-Elektrophorese

Alexei Plotnikov<sup>a\*</sup>, Vladimir Lesnyak<sup>b</sup>, Nikolai Gaponik<sup>b</sup>, Antonios Kyriakopoulos<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Glienicker Str. 100, D-14109 Berlin

<sup>b</sup> Technische Universität Dresden, D-01067 Dresden

e-mail: [plotnikov@helmholtz-berlin.de](mailto:plotnikov@helmholtz-berlin.de)

Wegen der räumlichen Einschränkungen der Ladungsträgerbewegung sowie eines extrem hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses unterscheiden sich physikalische und chemische Eigenschaften der kleinsten Nanokristallen (von ca. 1..10 nm Größe) von denen des Bulkmaterials desselben Stoffes. Dabei lassen sich die Eigenschaften solcher Nanokristalle über die Wahl der Partikelgröße variieren. Dies ermöglicht die Herstellung von Materialien mit einer höheren Quanteneffizienz der Lumineszenz in einem gegebenen Spektralbereich. Aufgrund dessen sind halbleitende Nanomaterialien von großem Interesse, nicht nur für die grundlegende Forschung als Modellobjekte für die Untersuchung von Quantumeffekte, sondern auch für praktischen Anwendungen als Bausteine für die Herstellung von optischen Komponenten - z.B., LEDs, bzw. als Ersatz von Lumineszenzfarbstoffen für Bioimaging, usw.

Da die elektronischen Eigenschaften solcher Nanokristalle von der chemischen Zusammensetzung und der Partikelgröße stark abhängig sind, ist eine simultane Bestimmung dieser Parameter für die Optimierung der Partikelsynthese bzw. die Untersuchung von Quanteneffekten benötigt. Allerdings stellt dies eine Herausforderung für moderne Analytik dar: die meisten analytischen Methoden lassen nur einen der beiden Parameter gewinnen, oder sind zeitaufwendig, oder leiden an unzureichender Genauigkeit, oder sind schlecht für die Charakterisierung von extrem kleinen Partikeln (unter 10 nm) geeignet.

Im Rahmen dieser Studie wurde die Einsetzbarkeit einer Kombination aus gel-elektrophoretischer Trennung und Laserablation-ICP-Massenspektrometrie für die schnelle Charakterisierung von stabilisierten Nanokolloiden aus unterschiedlichen halbleitenden Materialien erforscht. Ein mathematisches Modell wurde für die Interpretierung der Messergebnisse vorgeschlagen.



## Analyse von Buchenholzproben verschiedener Herkünfte mit Laser Ablation – ICPMS

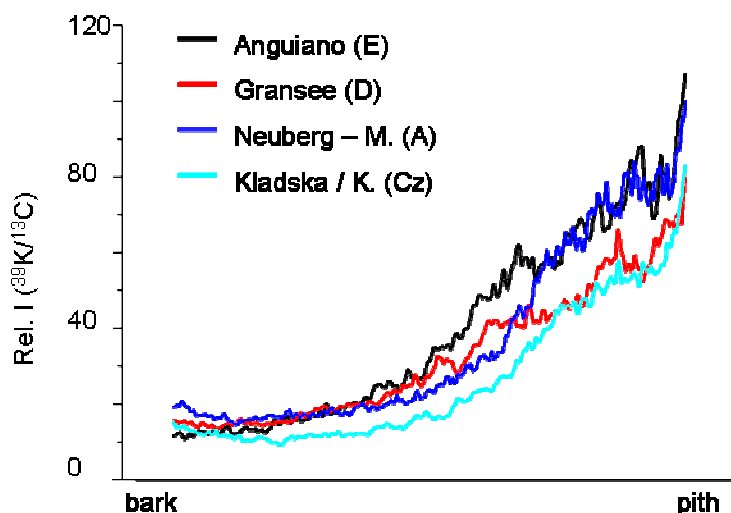
Julia Wienold<sup>1</sup>, Sebastian Recknagel<sup>1</sup> & Manfred Forstreuter<sup>2</sup>

<sup>1</sup> BAM Bundesanstalt für Materialforschung und - Prüfung, Abteilung Anorganische Chemie, Richard-Willstätter-Str. 11, 12849 Berlin, Deutschland

<sup>2</sup> Freie Universität, Arbeitsgruppe Ökologie der Pflanzen, Altensteinstr. 6, 14195 Berlin, Deutschland  
[Julia.Wienold@BAM.de](mailto:Julia.Wienold@BAM.de)

Elementverteilungen in Holzbohrkernen der Buche (*fagus sylvatica*) wurden vom Mark bis zur Rinde mit Laser Ablation – ICPMS gemessen. Die Proben stammen aus einer Versuchsfläche in Norddeutschland (Schädtbek), auf der verschiedene Herkünfte der Buche auf Ihre Anpassungsfähigkeit in Hinblick auf veränderte klimatische Bedingungen getestet werden. Vier Herkünfte wurden untersucht, die aus unterschiedlichen klimatischen Regionen stammen und verschieden stark geschädigt waren [1]. Jeweils 8 Proben pro Herkunft, 4 Bäume mit je zwei Stammhälften, standen zur Verfügung. Die Elementverteilungen wurden für Nährstoffe und Spurenelemente bestimmt. Ausgeprägte, individuelle Verteilungen wurden für einige Nährstoffe gefunden. Dabei war die Variabilität innerhalb der Herkünfte von der Selben Größe wie zwischen den verschiedenen Herkünften und schwankte um vergleichbare Werte.

Die Stärken der eingesetzten Methode werden aufgezeigt und die Ergebnisse in Bezug auf die Fragestellung der Herkunftsversuche diskutiert.



**Abb.1:** Gemittelte Verteilungen des Kaliums der verschiedenen Herkünfte

### Literatur

<sup>1</sup> W. U. Kriebitzsch et al. *AFZ - Der Wald* **62** (2008) 246-248

---

## **Einsatz der ETV-ICP-MS Kopplung zur Bestimmung von Spurenbestandteilen in refraktären Pulvermaterialien**

S. Richter, S. Recknagel, N. Jakubowski

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Graphitmaterialien und Keramiken aus Siliciumcarbid und Borcarbid kommen in vielen technischen Bereichen zum Einsatz, beispielsweise in der Verkehrstechnik, Kerntechnik, im Apparate- und Maschinenbau, in der Metallurgie, der Energietechnik und der Elektroindustrie. Die Vorteile der Keramiken gegenüber metallischen Werkstoffen bestehen in der Kombination von hoher Festigkeit, ausgezeichneter Oxidations-, Korrosions- und Hochtemperaturbeständigkeit sowie in ihren mechanischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften. Dabei ist von großer Wichtigkeit, dass das Eigenschaftsprofil unmittelbar von der chemischen Zusammensetzung bis hin zu den Spurenbestandteilen abhängt.

Zur Charakterisierung von keramischen Werkstoffen und Graphitmaterialien werden vielfach atomspektrometrische Methoden (ICP OES und ICP-MS) eingesetzt. Direkte Festprobentechniken stellen hierbei eine attraktive Alternative zur Lösungsanalytik dar, da bei ersteren zeitaufwändige, oft wenig effektive Aufschlussverfahren vermieden werden können. Außerdem besteht bei klassischen Aufschlussverfahren eine hohe Kontaminationsgefahr, weshalb sie für die untersuchten Materialien wenig geeignet sind.

Die Kopplung der Elektrothermischen Verdampfung (ETV) als Feststoffprobegabe mit der ICP-MS hat sich als eine sehr leistungsfähige Multielementmethode speziell für pulverförmige Materialien erwiesen. Im Vergleich zu anderen Feststofftechniken wie GDMS und LA-ICPMS bedarf es dabei nicht der Herstellung von kompakten Proben/Presslingen.

Die Möglichkeiten und Grenzen der ETV-ICP-MS werden am Beispiel der Bestimmung von Verunreinigungen in hochreinem Graphit, Borcarbid und Siliciumcarbid aufgezeigt. Die analytischen Parameter wie Kalibrierbarkeit, Nachweisgrenzen, Präzision und Richtigkeit werden diskutiert.

---

## Direkte Uranisotopenanalytik von Einzelpartikeln mittels LA-MC-ICP-MS

Stefanie Kappel und Thomas Prohaska

Universität für Bodenkultur Wien, Department für Chemie, Abteilung für Analytische Chemie  
– VIRIS Labor, Muthgasse 18, A-1190 Wien, Österreich

Die *Internationale Atomenergiebehörde* (IAEO) erkannte vor nahezu zwanzig Jahren die Notwendigkeit die bis zu diesem Zeitpunkt vorhandenen Sicherungsmaßnahmen zu verstärken. Hervorgerufen wurde dies durch die Entdeckung eines heimlich durchgeführten nuklearen Waffenprogramms des Irak<sup>1</sup>. Die verstärkten Sicherungsmaßnahmen beinhalten unter anderem die Uranisotopenanalyse von einzelnen, µm-großen Partikeln, welche während des nuklearen Brennstoffzyklus emittiert werden, da die Kenntnis der Uranisotopensignatur einen wertvollen Beitrag für die Aufdeckung von nicht deklarierten nuklearen Aktivitäten liefert. Zum Einsatz kommen hierbei unterschiedlichste analytische Methoden, wobei sowohl die Verbesserung bereits implementierter als auch die Entwicklung neuer analytischer Methoden im Fokus der IAEO sind.

Das Potential von LA-MC-ICP-MS für die direkte Uranisotopenanalyse von µm-großen Einzelpartikeln wird anhand der Analyse von mit Uran versetzten Glaspartikeln gezeigt. Diese Glaspartikel, welche sowohl eine annähernd natürliche (IRMM S1), als auch eine angereicherte Uranisotopenzusammensetzung aufweisen (IRMM S3), wurden vom *Institute for Reference Materials and Measurement* (Geel, Belgien) speziell hergestellt, um Umweltproben, welche sogenannte „heiße Partikel“ enthalten, zu simulieren<sup>2</sup>.

Die Standardkollektorblochanordnung des verwendeten „Nu Plasma HR“ MC-ICP-MS ermöglicht die simultane Analyse von <sup>235</sup>U und <sup>238</sup>U mit Faraday Cups, zusammen mit der Bestimmung von <sup>234</sup>U und <sup>236</sup>U mit diskreten Sekundärelektronenvervielfachern (SEV). Während die Verwendung eines New Wave „UP 193“ Laserablationssystems den direkten Probeneintrag der Einzelpartikel ermöglicht (Laserbrennfleck: 5-15 µm), erlaubt die zusätzliche Kopplung des Desolvatierungssystems „DSN 100“ die Analyse von flüssigen Uranstandardlösungen, welche zur externen Korrektur der durch LA-MC-ICP-MS ermittelten Isotopenverhältnisse herangezogen werden. Dies bietet eine zuverlässige Möglichkeit einzelne Einflüsse wie Massendiskriminierung, Peaktailing und Faraday Cup-SEV Interkalibration in einem einzelnen Schritt zu korrigieren. Da der zur Ablation eingesetzte Laser eine Wellenlänge von 193 nm aufweist, wurde der Vorteil einer Verwendung von He gegenüber Ar als Trägergas untersucht. Die Bestimmung einzelner Parameter auf das

---

Analysenergebnis erfolgte zwecks ihrer Propagierung zu einem erweiterten Messunsicherheitsbudgets.

Anhand der präsentierten Daten wird gezeigt, dass LA-MC-ICP-MS eine zuverlässige Methode für die Bestimmung von Uranisotopensignaturen von Einzelpartikeln darstellt.

1. D. L. Donohue, *J. Alloys Compd.*, 1998, **271-273**, 11-18.
2. K. Raptis, C. Ingelbrecht, R. Wellum, A. Alonso, W. De Bolle and R. Perrin, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2002, **480**, 40-43.

## **Application of “non-conventional” isotope systems - the science and its standards**

Mark Rehkämper

Department of Earth Science and Engineering, Imperial College London, SW7 2AZ, UK

Recent advances in mass spectrometric instrumentation and techniques have enabled isotopic studies of elements and samples that were intractable only decade ago and opened up new avenues of research in Earth, planetary and environmental sciences. Prominent examples are novel stable isotope measurements of transition metals and main group elements and cosmochemical investigations of isotopic anomalies from nucleosynthetic processes and the decay of extinct radionuclides. Such studies have generated significant attention in recent years. Some “non-conventional” isotope systems have, in fact, met such large interest and are now so widely adopted (e.g., Fe isotopes,  $^{182}\text{Hf}$ - $^{182}\text{W}$  studies) that they are no longer aptly described as unconventional.

A common challenge to isotopic studies in Earth Science is the need to resolve isotope variations of about 0.1‰ or less. Ensuring that isotopic data are accurate and precise at this level of performance is not straightforward in general but particularly challenging for investigations that apply non-conventional isotope systems to complex natural samples, such as rocks, seawater or biological tissues. A common problem for such measurements is the lack of appropriate standard reference materials that can be used for the validation of method accuracy and the comparison of results obtained in different laboratories.

The presentation will provide examples for the application of “non-conventional” isotope systems for research in geo- and cosmochemistry, highlight issues relating to the use (or lack) appropriate reference materials, and suggest measures that can be adopted to resolve such problems.

---

## Extended Study on Isotope Ratio Variations in MC-ICPMS Measurements

Gisela H. Fontaine<sup>\*</sup>, Bodo Hattendorf<sup>\*</sup>, Bernard Bourdon<sup>°</sup>, Detlef Günther<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Department of Chemistry and Applied Biosciences, ETH Zurich

<sup>°</sup>Institute of Isotope Geochemistry and Mineral Resources, ETH Zurich

The isotope ratios measured with multicollector - inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS) always differ from the true isotopic composition of the sample and need to be corrected using internal or external normalization procedures or a combination of both<sup>1</sup>. A large number of interactive variables influences the deviation of the detected from the true isotope ratio.

Based on initial studies on the influence of carrier gas flow rate, sampling depth and tuning of the ion optics on mass discrimination in MC-ICPMS<sup>2</sup>, the range of experiments was extended to further investigate the underlying processes. This work examines the influence of sample uptake, plasma parameters, the interface pressure as well as the ion optics. The degree of variation is monitored by the <sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd isotope ratio of an Nd single element standard. The minor contribution of the sample uptake to mass bias variation underlines the larger influence on plasma temperature of the amount of gas entering the plasma rather than cooling by a higher solvent load at high carrier gas flows. Increasing the interface pressure resulted in heavier isotope ratios. The effect was comparable to lowering the plasma temperature below maximum intensity conditions. Corresponding ion kinetic energies and their distributions were determined by ion stopping curves. Whereas the ion kinetic energy was found to decrease with plasma temperature (by up to 0.7 V), absolute changes remained smaller than the spread of the kinetic energy distribution ( $1.3 \pm 0.1$  V).

Matrix effects are evaluated by monitoring the effect of a Holmium matrix in liquid as well as solid analysis. The laser ablation studies focus on differences between the contributions by mass load and the ablation process itself for different sample compositions.

1. Albarede, F., *et al.* Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2725-2744 (2004).
2. Fontaine, G.H., Hattendorf, B., Bourdon, B. & Günther, D. Effects of operating conditions and matrix on mass bias in MC-ICPMS. *J. Anal. At. Spectrom.* **24**, 637-648 (2009).

---

**$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Isotopenverhältnismessungen mittels MC-ICP-MS im menschlichen Zahn am Beispiel der frühmittelalterlichen Bevölkerung von Thunau/Kamp (~900-1000 n.Chr.)**

Johanna Irrgeher<sup>1</sup>, Patrick Galler<sup>1</sup>, Christiane Huemer<sup>1</sup>, Maria Teschler-Nicola<sup>2</sup>, Thomas Prohaska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universität für Bodenkultur Wien, Department für Chemie, Abteilung für Analytische Chemie, VIRIS Labor, Wien. ([johanna.irrgeher@boku.ac.at](mailto:johanna.irrgeher@boku.ac.at))

<sup>2</sup>Naturhistorisches Museum Wien, Department für Anthropologie, Wien.

Die Bestimmung von Strontiumisotopenverhältnissen in menschlichen Zahn- und Knochenmatrices hat sich als archäometrisches Werkzeug für die Erforschung menschlicher Bewegungen wie Mobilität und Migration, der Rekonstruktion von Ernährungsmustern sowie sozialer Strukturen von (prä-) historischen Gesellschaften etabliert. Das Strontiumisotopensystem zeichnet sich durch seine einzigartigen Eigenschaften hinsichtlich signifikanter Schwankungen, regionaler Unterschiede und Isotopenhäufigkeit in der Natur aus.

Hier wird ein Routineverfahren zur Sr Isotopenverhältnismessung mittels „Multiple Collector – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry“ (MC-ICP-MS) beschrieben, wobei ein Hauptaugenmerk auf Probenvorbereitung und Aufschlussprotokoll, Sr/Matrixtrennung, methodologisch bedingte Datenaufarbeitung (Blank-, Mass bias-, Rubidiumkorrektur) und die Berechnung eines Gesamtunsicherheitsbudgets gelegt wurde.

Die validierte Methode wurde auf Enamel (Zahnschmelz) von 73 menschlichen Skeletten der frühmittelalterlichen Bevölkerung der Schanze von Thunau/Kamp (~900-1000 n.Chr.) sowie historischer Tier- und Pflanzenüberreste angewendet. Die bioverfügbare Strontiumisotopensignatur der Region wurde durch die Analyse rezenter (Wasser, Boden, Pflanzen, Tiere) und historischer Umgebungsproben (Getreide) ermittelt. Die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Verhältnisse der Totalaufschlüsse des Bodens zeigen die charakteristische Signatur des geologischen Hintergrunds der Region. Hingegen überlappen die Werte der Ammoniumnitratextrakte des Bodens mit jenen der lokalen Wasserquellen sowie mit der analysierten Flora und Fauna.

Anhand der  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Verhältnisse in Enamelproben einer statistischen Anzahl von Individuen wurden mögliche menschliche Wanderungsbewegungen analysiert. Die Strontiumisotopenanalyse der Funde von Thunau/Kamp untermauert sowohl anthropologische als auch archäo- und archäozoologische Befunde und Vermutungen zur Festungsanlage.

---

## Isotope Ratio Measurements using TIMS: Origin and Authenticity of Bioethanol

J. Schlote, O. Rienitz, R. Jährling and D. Schiel

Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) Bundesallee 100, 38116 Braunschweig,  
Germany

The traceability of bioethanol is of great interest because of custom regulations, subvention misuses and environmental protection reasons. Therefore this research is part of the *European Metrology Research Programme* (EMRP – *Traceability of isotope discrimination in biofuels*). Within the framework of a diploma thesis *Thermal Ionization Mass Spectrometry* (TIMS) was applied to measure Sr- and Pb-isotope ratios in bioethanol and in its raw materials in order to determine its origin and authenticity.

Sr and Pb were chosen for several reasons. First of all region-specific isotope ratio variations of these elements are persistent and not depending on seasonal influences. Secondly fractionation influences of biological processes are not as crucial as with so-called light element isotopes such as carbon and oxygen. Furthermore, the possibility of an internal calibration in Sr-measurement ( $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194 \text{ mol/mol}$ ) and the range of variations of Pb-isotope ratios from region to region are important advantages with regard to the problem.

For the stated purpose different raw materials (sugar beet and sugar cane) for bioethanol from different regions of the world (e.g. Kenya and Costa Rica) were digested and the analytes were separated from the matrix chromatographically. Different digestion methods were compared: A hot plate, heating block (S-prep DigiPREP Jr.) and a pressurized micro wave digestion (MLS Ethos 1600). *Time-of-flight mass spectrometry* (TOFMS) was applied to assess the completeness of the different digestion methods. Preliminary tests were carried out to determine the Sr- and Pb-content in the samples by an *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer* (ICP-MS), *Thermo Finnigan Element2*.

In order to remove Rb and other interfering substances, the solutions were transferred to an extraction chromatographic resin (Eichrom crown ether). The isotope ratios were measured with a *Thermo Finnigan Triton TI*. Single filament (Pb) and double filament (Sr) techniques were applied. Different fractionation correction models were used and compared to each other.

A suitable and reproducible method for the determination of the Sr- and Pb-isotope ratios in the raw materials was developed. A sufficient range of variation in the isotope ratios indicates this method to be a promising fingerprint of bioethanol origin.



## Bestimmung der $^{60}\text{Fe}$ Halbwertszeit

T. Faestermann<sup>1</sup>, I. Günther-Leopold<sup>2</sup>, N. Kivel<sup>2</sup>, K. Knie<sup>1,\*</sup>, G. Korschinek<sup>1</sup>, M. Poutivtsev<sup>1</sup>,  
G. Rugel<sup>1</sup>, D. Schumann<sup>2</sup>, R. Weinreich<sup>2</sup>, M. Wohlmuther<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Technische Universität München, 85748, Garching, Deutschland

<sup>2</sup> Paul Scherrer Institut, 5232 Villigen PSI, Schweiz

\* aktuelle Adresse: GSI - Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH, 64291  
Darmstadt, Deutschland

Die Halbwertszeit von  $^{60}\text{Fe}$  ist von eminenter Bedeutung für die Astrophysik und trägt zum Verständnis der Nukleosynthese in Galaxien sowie der Entstehung des frühen Sonnensystems bei. Die bis vor kurzem einzige verlässliche Messung der Halbwertszeit ( $1.49(27)\times 10^6$  a) basiert auf einer beschleunigermassenspektrometrischen Absolutmessung aus dem Jahre 1984. Inhärente Limitierungen der Methode und die geringen zur Verfügung stehende  $^{60}\text{Fe}$ -Probemenge führten zu einem mit hoher Unsicherheit behafteten Resultat [1]. Im Rahmen einer Kollaboration zwischen der TU München und dem Paul Scherrer Institut wurde aus einer stillgelegten Komponente des Zyklotrons eine Probe mit deutlich höherer  $^{60}\text{Fe}$ -Konzentration extrahiert (ca.  $6\times 10^{15}$  Atome) und diese zur Bestimmung der  $^{60}\text{Fe}$  Halbwertszeit verwendet. Zur Halbwertszeitbestimmung muss sowohl die Aktivität ( $A_{^{60}\text{Fe}}$ ) als auch die Anzahl  $N$  der  $^{60}\text{Fe}$  Atome quantifiziert werden. Nach Abtrennung des Eisens aus der Kupferprobe und intensiver chemischer Aufreinigung wurde die Aktivitätsmessung an der TU München mittels Gamma-Spektrometrie durchgeführt. Die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung und der Eisenkonzentration erfolgte anschliessend mittels ID-MC-ICP-MS (Neptune, Thermo Fisher Scientific) am Paul Scherrer Institut. Der hierbei ermittelte Wert von  $2.62(4)\times 10^6$  a [2] ist wesentlich höher und präziser als der bisher akzeptierte Wert der  $^{60}\text{Fe}$  Halbwertszeit.

Im Rahmen der Präsentation werden schwerpunktmässig die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung und der Konzentration der Eisenprobe diskutiert, sowie die Probenherkunft und -präparation und die gammaspektrometrischen Untersuchungen vorgestellt.

[1] W. Kutschera et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 5, 430 (1984)

[2] G. Rugel, et al., Phys. Rev. Lett. 103, 072502 (2009).

---

## Grundlagen und Instrumentierung in der Stabilisotopenanalyse an Lebensmitteln und verwandten Materialien für geographische Herkunftsbestimmungen

A. Roßmann

*isolab GmbH, Laboratorium für Stabile Isotope, Woelkestraße 9/1, 85301 Schweitenkirchen,  
und TU München, Center of Food and Life Sciences Weihenstephan, 85350 Freising,  
Germany*

Die Analyse stabiler Isotope von H, C und O in Inhaltsstoffen von Lebensmitteln zur Kontrolle deren Authentizität hat sich seit 1990 stetig verbreitet, ursprünglich ausgelöst durch die EU Weindatenbank für Stabilisotopendaten. Offizielle Methoden für Wein wurden in der EU 1990 eingeführt, und für andere Erzeugnisse wie Fruchtsäfte, Honig, Ahornsirup in der EU und in den USA zwischen 1990 und 2000. Diese Überprüfungen der Authentizität hatten zum Ziel festzustellen, ob den jeweiligen Lebensmitteln billigere Inhaltsstoffe aus anderen Quellen zugesetzt worden waren, z.B. Wasser und/oder Zucker zu Fruchtsaft oder Wein. In der letzten Zeit bezogen sich Fragen nach der Authentizität zusätzlich auf die geographische Herkunft insbesondere von hochwertigen Nahrungsmitteln, meist solche mit „geschützter Herkunftsangabe“ (PDO). Für solche Fragestellungen ist die Bestimmung eines oder zweier Stabilisotopenparameter, wie dies zum Nachweis eines Wasser- oder Zuckersatzes angewandt wird, normalerweise nicht ausreichend, um eindeutige Aussagen bezüglich der geographischen Herkunft zu erhalten. Erfahrungen aus den Arbeiten der letzten 10 Jahre, einschließlich des kürzlich abgeschlossenen EU-Projektes „TRACE“, bestätigen nachdrücklich die Notwendigkeit des Einsatzes von Multi-Element-Stabilisotopenverfahren, die die Isotopenverhältnisse von H,C,N,O,S insbesondere für proteinhaltige Proben in der Auswertung kombinieren. Zusätzlich erweist sich in manchen Fällen die Isotopenverhältnismessung von „Geelementen“ wie Strontium, Blei, Neodym oder Osmium als notwendig. Kürzlich wurde auch der Einsatz der Borisotopenverhältnisse als weiterer, viel versprechender Parameter vorgeschlagen.

Eine wichtige Voraussetzung für die Anwendung von Multielement-Stabilisotopenmethoden zur Herkunftszuordnung von Lebensmitteln in der Praxis ist das Vorhandensein geeigneter Instrumentierung für die vollautomatische Durchführung der Bestimmung möglichst vieler Stabilisotopenparameter in einem Analysengang, um Zeit und damit Geld für die Analytik einzusparen. Geeignete Analysensysteme für die gleichzeitige Bestimmung der Isotopenverhältnisse von CNS oder auch HCNS sind entwickelt und deren Anwendung

---

beschrieben worden. Weiterhin bedarf es aber allgemein akzeptierter Referenzmaterialien, oder im Idealfall zertifizierter Referenzmaterialien, die alle infrage kommenden Elemente in einer Zusammensetzung ähnlich der in den zu untersuchenden Proben enthalten. Tatsächlich besteht hier bisher ein Mangel an geeigneten, zertifizierten Referenzproben, auch wenn mehrere Vergleichssubstanzen im Rahmen von TRACE isotopisch charakterisiert worden sind. Für die Routineanwendung solcher Methoden wäre auch die Existenz von in Laborvergleichsuntersuchungen getesteten und validierten, letztlich von offiziell anerkannten Methoden erforderlich. Diese sollte sowohl die Probenpräparation als auch die Durchführung der Stabilisotopenbestimmung beinhalten. Geeignete Arbeitsanweisungen wie z.B. für die Trocknung und Entfettung von Trockenmasse (Protein) aus Lamm- Rind- und Hühnerfleisch wurden im Rahmen von TRACE erstellt und getestet. Zuletzt ist eine der wichtigsten Voraussetzungen das Vorhandensein verlässlicher Datengrundlagen und/oder Modelle zur Vorhersage von Stabilisotopendaten in Lebensmittelerzeugnissen aus verschiedenen Regionen („Stabilisotopen-Landkarten“ – „Isoscapes“ ?). Diese sollten vorzugsweise auf Informationen über Klima, Geographie, Geologie und landwirtschaftlichen Arbeitsverfahren basieren. Im Verlauf von TRACE war dieses Ziel besonders angestrebt worden, und als Ergebnis wurden Basisdaten für eine erhebliche Anzahl europäischer Regionen mit großer Bedeutung für die Lebensmittelproduktion erhalten. Auch für einige außereuropäische Gebiete wurden im Hinblick auf spezielle Produkte (z.B. argentinisches Rindfleisch, chinesische Hühner) solche Daten gewonnen. Im Falle der Multi-Element-Stabilisotopenmuster können solche regionalspezifischen Besonderheiten zu mindestens qualitativ für bestimmte Regionen vorhergesagt werden, auch wenn eine quantitative Prognose z.B. wegen saisonaler Effekte auf manche Stabilisotopenparameter nicht sicher möglich ist. Zukünftige Arbeiten müssen die Gebiete, für die solche Daten verfügbar sind oder wenigstens aus allgemein zugänglichen Basisdaten abgeleitet werden können erweitern. Dies betrifft sowohl weitere europäische Regionen als auch Gebiete in weltweitem Rahmen, um mit dem zunehmenden, weltweiten Handel mit Lebensmitteln Schritt halten zu können.

---

## Anwendung von (MC)-ICP-MS für die Herkunftsbestimmung von Lebensmitteln mittels Element- und Isotopenfingerabdrücken

M. Brunner<sup>1</sup>, B. Lehner<sup>1</sup>, G. Grabmann<sup>1</sup>, R. Katona<sup>2</sup>, Z. Stefanka<sup>2</sup>, and T. Prohaska<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universität der Bodenkultur, Department für Chemie, VIRIS Labor, Wien, Österreich  
([marion.brunner@boku.ac.at](mailto:marion.brunner@boku.ac.at))

<sup>2</sup> Department of Radiation Safety, Institute of Isotopes, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary

Herkunftsbestimmung von Lebensmitteln in Verbindung mit Konsumentenschutz (Schutz vor Betrug und falschen Deklarationen) ist in den letzten Jahren in den Blickpunkt der Öffentlichkeit gerückt. In der Vergangenheit haben einige Ereignisse gezeigt, dass existierende Dokumentationssysteme für die Rückverfolgung von Lebensmitteln an ihre Grenzen stoßen und somit unabhängige Nachweissysteme immer mehr an Bedeutung gewinnen. Isotopen- und Elementfingerabdrücke sind zu wichtigen und vor allem wertvollen Werkzeugen geworden, um den Ursprung eines Lebensmittels zu bestimmen.

Isotopenmuster basierend auf sogenannten Bioelementen wie z.B. Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff oder Schwefel unterliegen saisonalen Schwankungen, die von verschiedenen Faktoren wie z.B. Feuchtigkeit, Trockenheit oder Winterbeginn beeinflusst werden. Zusätzlich können umweltbedingte und anthropogene Faktoren (z.B. Düngungsmittel) die Isotopensignatur im Lebensmittel stark verändern. Isotopenmuster schwerer Isotope (z.B. Sr, Pb, etc.) werden vorrangig durch die vorherrschende Geologie bestimmt. Jährliche Schwankungen in der Isotopenzusammensetzung sind dadurch weniger ausgeprägt und stellen folglich geeignete stabile Tracer für die Herkunftsbestimmung von Lebensmitteln dar. Die Strontiumquelle in Lebensmitteln wird aber nicht durch die geologische Signatur sondern durch die Signatur des bioverfügbaren Sr bestimmt, wodurch die Bestimmung der mobilen Strontiumfraktion in Umweltproben erforderlich ist. Die Kombination mit Elementmustern, im Besonderen von Seltene Erden, kann die Unterscheidungsqualität wesentlich erhöhen.

Die Arbeit zeigt eine Zusammenfassung aktueller Studien von Herkunftsbestimmungen in verschiedensten Lebensmittelgruppen (z.B. Gewürze, Kürbiskernöl oder grüne Kaffeebohnen) und zeigt das Potential von Isotopen- und Elementmustern (bestimmt durch (MC)-ICP-MS) für die Herkunftsbestimmung von Lebensmitteln mit und ohne Weiterverarbeitung.

---

## Three new offset $\delta^{11}\text{B}$ isotope reference materials

M. Rosner and J. Vogl

BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, Unter den Eichen 87, 12205  
Berlin, Germany

The isotopic composition of boron is a well established tool in various industries and subject areas of science. For industrial applications the characterisation of the boron isotope compositions is needed to produce materials with specific properties whereas in science boron isotopes are mainly used to unravel mixing and fractionation in nature.

The boron isotope composition is typically reported as  $\delta^{11}\text{B}$  values which indicate the isotopic difference of a sample relative to the certified isotope reference material NIST SRM 951. Additionally to the  $\delta^{11}\text{B}$  zero reference material NIST SRM 951 five certified isotope reference materials are commercially available. A significant drawback of all of these materials is that none of them covers a natural boron isotope composition apart from NIST SRM 951. The four ERM (ERM®-AE101-104) were produced mainly for the nuclear industry and therefore have an artificial  $^{10}\text{B}$  enriched isotope composition outside the natural isotope variation and IRMM-011 is almost identical to NIST SRM 951.

The lack of boron isotope reference materials with a natural isotope composition a few tens of permil offset to NIST SRM 951, however, hampers metrological validation of boron isotope data. Intercomparison studies of boron isotope measurements in synthetic boric acid standards and natural waters and silicates reported largely scattering results pointing to underestimation of measurement uncertainty and/or systematic error (Gonfiantini et al., 2003; Aggarwal et al., 2009).

To fill this gap of required  $\delta^{11}\text{B}$  reference materials we produced 3 new solution boric acid reference materials (-20 ‰, +20 ‰, +40 ‰) that cover 60 ‰ of the natural boron isotope variation of about 100 ‰. The new reference materials are certified for their boron isotope composition and are commercially available through European Reference Materials® (<http://www.erm-crm.org>).

The newly produced and certified boron isotope reference materials will allow straight forward method validation and quality control of boron isotope data.

Gonfiantini et al., *Geostandards Newsletter*, 27 (2003) 41-57

Aggarwal et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, 24 (2009) 825-831

**Laser ablation ICP – mass spectrometry:  
a flexible tool for tackling real-life analytical challenges**

Frank Vanhaecke<sup>1</sup> and Martín Resano<sup>2</sup>

1 Department of Analytical Chemistry, Ghent University, Krijgslaan 281 – S12, 9000 Ghent, Belgium

2 Department of Analytical Chemistry, University of Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain

The combination of laser ablation (LA) and ICP – mass spectrometry (ICP-MS) provides the analyst with a versatile tool, displaying a number of important advantages: (i) as solid samples can be analyzed directly, laborious and time-consuming sample preparation procedures can be avoided, thereby also resulting in a reduced risk of analyte losses or contamination, (ii) next to bulk analysis, also spatially resolved analysis (including depth profiling analysis) can be realized, while (iii) the sample consumption can be kept very low, rendering the technique practically non-invasive.

As a result of these characteristics, LA-ICP-MS is the method of choice for various application types. Trace element fingerprinting of several types of materials was shown to provide useful data in the context of archaeometric and forensic investigations. Spatially resolved elemental and isotopic analysis was demonstrated to be a dependable means of provenance determination of the raw materials used in the manufacturing of objects of art. Also for visualizing the distribution of target elements over a sample of biological or geological interest, LA-ICP-MS can be successfully deployed. In an industrial context, low sample consumption is less of an issue, but it is the combination of reliable data (characterized by a sufficiently high accuracy and precision) with a high sample throughput that clarifies the preference for LA-ICP-MS for some demanding applications. Finally, even in elemental speciation studies, LA-ICP-MS can be used, for spatially resolved interrogation of separation media, such as 2-D electrophoresis gels or TLC plates.

In this presentation, the versatility of LA-ICP-MS will be exemplified via real-life applications from the author's lab.

---

## Towards Personalised Chemotherapy

Barry L. Sharp

*The Centre for Analytical Sciences, Department of Chemistry, Loughborough University,  
Loughborough, Leicestershire, LE11 3TU*

It has been estimated that about 40% of patients undergoing chemotherapy receive the 'wrong' treatment because their individual pharmacogenetic and pharmacodynamic responses to the drugs are unknown to the clinician at the point of care<sup>1</sup>. The Pt –based drugs such as cisplatin, oxaliplatin and carboplatin are used to treat a wide variety of cancers and about 65% of patients, over 40000 each year in the UK, receive these compounds usually as part of a drug cocktail. The dose regimen is based on a crude measure of body surface area and kidney function, as determined by historical clinical trial data, and as a result outcomes are uncertain both in terms of efficacy and toxicity. Most patients with advanced disease are treated with palliative rather than radical intent and it is toxicity, e.g. neuropathy, neutropaenia, nausea, diarrhoea and thrombosis, that primarily drives the clinical pathway with many patients receiving less than the calculated dose or failing to complete the normal 6-cycle programme.

Working with colleagues from the Department of Cancer Studies and Molecular Medicine, at the University of Leicester, we have developed a series of ICP-MS based assays that have demonstrated an ability to predict both drug efficacy, and more importantly toxicity. Pt-DNA adducts are the prime pharmacological lesion which prevent cancer cell replication and with sector-field ICP-MS we are able to detect 1 Pt-DNA adduct in  $2 \times 10^6$  nucleotides using as little as 10  $\mu\text{g}$  DNA. This is readily available from a few mls of blood, even from patients with compromised immune systems. Whilst adducts are primarily responsible for efficacy, it is drug binding to the proteome and changes in gene expression that are responsible for the side effects. To study this we have developed an assay that enables us to determine the drug partitioning in the major cellular compartments.

This paper will present data from patients undergoing Pt-based chemotherapy for cancers of the G.I. tract, and results from experiments on cancer cell cultures.

The aim of this work is to develop lab-based tests, carried out before chemotherapy or during early cycles, to predict individual patient outcomes and is a step on the road to personalised chemotherapy.

1 Dawood S and Leyland-Jones B (2009), Pharmacology and pharmacogenetics of chemotherapeutic agents, *Cancer Investigation*, **27** (5), 482-488.









---

## Uptake of nanoparticles by plants

Diane Bürge<sup>1</sup>, Franziska Schwabe<sup>2</sup>, Rainer Schulin<sup>2</sup>, Ludwig Limbach<sup>3</sup>, Bernd Nowack<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Analytical Chemistry, Agroscope ART, Zurich, Switzerland

<sup>2</sup> Soil Protection, Swiss Federal Institute of Technology Zurich (ETH), Switzerland

<sup>3</sup> Functional Materials Laboratory, Swiss Federal Institute of Technology Zurich (ETH),  
Switzerland

<sup>4</sup> Environmental Risk Assessment and Management Group, Empa - Swiss Federal  
Laboratories for Materials Testing and Research, St. Gallen, Switzerland

Nanoparticles (NP) are increasingly used in many products and applications. A huge growth of their production and use is anticipated for the next years. An increasing exposure of the environment to NP is therefore likely in the near future. Whereas human toxicology has already received some attention, much less is known about the effects of NP in the environment. Most research to date has focused on their behaviour and effects in water. Only little is known about their fate in soils. NP may reach soils directly as components of fertilizers, plant protection agents or for the remediation of soils polluted by metals or organics. NP may also end up in soils indirectly through the atmosphere from diffuse sources, e.g. traffic. Almost no information is to date available on their interaction with plants. The goal of this work was to study the interaction of inorganic NP ( $\text{CeO}_2$  as a model) with plant roots, i. e. their adsorption, uptake, translocation and toxic response under controlled conditions in hydroponic systems. Wheat and pumpkin plants were exposed to the NP for a certain time. Uptake and translocation were analyzed by measuring the NP concentrations in different tissues (roots, stems, and leaves). These parts were digested with nitric acid and hydrogen peroxide in a microwave oven and the extracts were measured by ICP-MS. Translocations of nanoparticles within the plants will be shown and discussed in detail. Furthermore, the analytical methods used for this study will be presented.

---

## Synthese und Reinheitsuntersuchungen $^{13}\text{C}$ -markierter Standards für die Arsenspeziesanalytik mittels LC-ES-MS

S. Lischka, Ch. Piechotta, I.Nehls

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung , Fachgruppe I.2 „Organisch-chemische Analytik; Referenzmaterialien“, Richard-Willstätter-Str. 11, 12489 Berlin  
[susanne.lischka@bam.de](mailto:susanne.lischka@bam.de)

Millionen Menschen sind in Bangladesch und Indien von Arsenkontaminationen in Trinkwasser und Reis bedroht. Aufgrund der Fülle chemischer Arsenspezies und ihrer deutlichen Unterschiede in der Toxizität und Mobilität ist die Analyse einzelner Arsenspezies von besonderem Interesse. Während anorganisches Arsen (Arsenit und Arsenat) hochtoxisch ist, haben methylierte Arsenspezies zwar eine geringere Toxizität, wirken aber krebserregend. Monomethylarsensäure (MMA) und Dimethylarsinsäure (DMA) sind neben Arsenat und Arsenit, die üblichen Arsenspezies in Wasser. Arsenocholin und Arsenobetain, welche überwiegend in Fisch und Algen vorkommen, gelten als nicht toxisch.

Die Arsenanalytik wird meist mittels HPLC-ICP-MS durchgeführt. Da Arsen ein monoisotopisches Element ist, besteht keine Möglichkeit, Messunsicherheiten mittels Isotopenverdünnungsanalytik zu erkennen und zu minimieren. Eine Alternative ist die HPLC-ESI-MS. Sie bietet den Vorteil, günstiger in Betrieb und Anschaffung und somit weiter verbreitet zu sein. Des Weiteren können die Spezies unabgänglich von der Retentionszeit (auch bei Koelution) über ihre Massenfragmente identifiziert und quantifiziert werden. Für eine valide Analytik mittels HPLC-ESI-MS werden isotopenmarkierte interne Standards benötigt, welche bislang nicht kommerziell erhältlich sind. Ziel unserer Arbeit ist es,  $^{13}\text{C}$ -markierte Standards für MMA und DMA in hoher Reinheit und definierter Stöchiometrie herzustellen. Die Synthese erfolgt wie von Quick et al. (MMA) und Jagadish et al. (DMA) beschrieben. Zur Aufreinigung wird eine präparative Kationentauschersäule eingesetzt und die Reinheitsuntersuchungen werden mittels DSC, HPLC-ESI-MS und  $^1\text{H}$ -qNMR durchgeführt.

Lit: A. J. Quick, J. Am. Chem. Soc., 1922, 44, 805-816  
B. Jagadish, J. Labelled Compd. Rad., 2003, 46: 373–377

---

## Quantitative Bestimmung ausgewählter Arsenspezies in Futtermitteln mittels HPLC-ICP-MS

Denis Pick<sup>1</sup>, Matthias Leiterer<sup>2</sup>, Jürgen W. Einax<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Lehrbereich Umweltanalytik, Lessingstraße 8, D-07743 Jena

<sup>2</sup> Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, Naumburger Str. 98, D-07743 Jena

Die Toxizität von Arsenverbindungen ist abhängig von der chemischen Bindungsform. Organische Arsenverbindungen wie Dimethylarsinsäure (DMA) und Arsenobetain (AsB) sind in vergleichbaren Konzentrationen deutlich weniger toxisch als die anorganischen Formen As(III) und As(V). Das häufig in marinen Organismen vorkommende AsB kann sogar als weitgehend ungiftig für Menschen und Tiere eingestuft werden [LD50 Oral (Maus) > 10.000 mg/kg]. Arsen kommt in der Umwelt ubiquitär vor und kann sich in Pflanzen und Organismen anreichern.

Die Untersuchungen zur Arsenspeziesverteilung in Futtermitteln wurden mit einem einfachen wässrigen Extraktionsverfahren und der Kopplungstechnik HPLC (Perkin Elmer Series 200) – ICP-MS (Perkin Elmer ELAN DRC-e) durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit dem Softwareprogramm Origin 5.0 Professional.

Für die analytische Charakterisierung wurden die anorganischen Spezies As<sup>3+</sup> und As<sup>5+</sup> (in terrestrischen Futtermitteln) sowie die organischen Spezies DMA und AsB (in marinen Organismen) ausgewählt. Die Methodenpräzision ist abhängig von der Probenart und den analysierten As-Spezies. Die experimentell ermittelten RSD-Werte lagen zwischen 2,3 und 20 %. Die Bestimmungsgrenzen für As<sup>3+</sup>, As<sup>5+</sup>, DMA und AsB wurden nach DIN 32645 (Kalibriergeradenmethode) berechnet und lagen zwischen 0,7 und 0,9 µg/L. Die Retentionszeiten der Analytspezies werden durch geringfügige Änderungen der Zusammensetzung der Eluenten (pH-Wert, Konzentration des Ionenpaarungsreagenz) stark beeinflusst. Messungen mit der DRC (O<sub>2</sub> als Reaktionsgas) führten zu keiner Verbesserung der Ergebnisse.

Mit der mikrowellenunterstützten wässrigen Extraktion werden nur 40 bis 60 % des chemisch gebundenen Arsens extrahiert. Die vier ausgewählten Spezies charakterisieren die Zusammensetzung des wässrigen Extraktes jedoch gut. Die Plausibilitätsprüfung der Ergebnisse der Speziesanalyse mit den Gesamtgehaltsbestimmungen in den wässrigen Extrakten ergab Wiederfindungsraten von 85 bis 121 %.

---

## Phosphorus speciation in soil related samples by ion chromatography combined with ICP-MS

Ariana Rugova<sup>1</sup>, Gunda Köllensperger<sup>1</sup>, Jacob Santner<sup>2</sup>, Markus Puschenreiter<sup>2</sup>, Stephan Hann<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, University of Natural Resources and Applied Life Sciences, Vienna, Austria

<sup>2</sup> Department of Forest and Soil Sciences, University of Natural Resources and Life Applied Sciences, Vienna, Austria

Orthophosphates and organic phosphorus compounds are a major and often limiting nutrient in plant growth. Diffusive gradients in thin films (DGT) is increasingly being used as a quantitative technique to estimate the bioavailability of nutrients such as phosphorus and contaminants in waters, sediments and soils. DGT provides information about in situ measurements on the rate of transfer of phosphate compounds from soil solution to a plant. Thus DGT can serve as surrogate for bioavailable fractions.

In this study eluates from DGTs and mineral nutrient solutions from hydroponics will be investigated with regards to phosphorus speciation. We have developed a novel ion chromatographic method coupled with ICP-MS able to speciate highly polar phosphorus compounds. An IonPac AS7 column is used employing a HNO<sub>3</sub> gradient. Methanol was added to enhance the sensitivity of phosphorous detection. As ICP-MS analysis of phosphorus at m/z 31 is hampered by N-based interferences the isotope was measured as PO<sup>+</sup> at m/z 48 employing dynamic reaction cell technique. Orthophosphate and inositol phosphates (InP<sub>3</sub> and InP<sub>6</sub>) could be separated within this method revealing a limit of detection of 5 µg L<sup>-1</sup> phosphorus. The same ICP-MS conditions were applied to analyze compounds with lower polarity (nucleotides, phospholipids, etc.) utilizing reversed chromatography. A 100% aqua's reversed phase column was employed with a methanol gradient. Quantification of total phosphorus in the analyzed samples was performed by ICP- SF-MS. Analytical figures of merit will be discussed, together with first applications.

---

## **Einsatzmöglichkeiten eines neuartigen „*drop-on-demand*“ Aerosolgenerators für die Plasmaspektrometrie in der Speziesanalytik**

J. Niklas Schaper, Jan H. Petersen, Jan Massmann, Nicolas H. Bings

Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Anorganische Spurenanalytik und Plasmaspektrometrie, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz; [schapern@uni-mainz.de](mailto:schapern@uni-mainz.de)

Ein gängiger und zugleich weit verbreiteter Weg des Eintrags flüssiger Proben in analytische Plasmen besteht in der kontinuierlichen Erzeugung eines Aerosols mittels pneumatischer Zerstäubung. Allerdings sind selbst im Falle der sogenannten Niedrigflusszerstäuber die für einen verlässlichen Betrieb erforderlichen Probenzuführungsraten um ein Vielfaches höher, als sie z.B. von (miniaturisierten) Trennsystemen bereitgestellt werden können, was immer dann relevant wird, wenn wie im Bereich der modernen Speziesanalytik Trennsysteme mit elementspezifischer Detektion kombiniert werden müssen. Das Anpassen der Flussrate durch kontinuierliches Zumischen eines weiteren Flüssigkeitsstromes zum Eluenten ist oft unerlässlich, was weitere Probleme hinsichtlich des Nachweisvermögens und des chromatographischen Auflösungsvermögens infolge der Verdünnung oder evtl. Totvolumina mit sich bringen kann.

Ein neuartiges System zur Erzeugung von Aerosolen aus sehr kleinen Flüssigkeitsströmen auf Basis des thermischen Tintenstrahldruckverfahrens wird vorgestellt und der Aerosolgenerators hinsichtlich der erzeugten Tropfen charakterisiert. Erste Anwendungen in der Speziesanalytik sollen das Potential des Systems aufzeigen. Weiterhin steht die Kopplung mit handelsüblichen Probenzuführungssystemen wie z.B. Autosamplern zur einfachen Integration in den analytischen Prozess im Vordergrund.

Die Autoren bedanken sich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Graduiertenkolleg „Spurenanalytik von Elementspezies: Methodenentwicklung und Anwendungen“ für finanzielle Unterstützung.

## Novel approach to post column online isotope dilution ICP-MS

C. Swart, O. Rienitz, and D. Schiel

Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Bundesallee 100, 38116 Braunschweig,  
Germany

Selenium (Se) is an essential element for humans with a narrow range between deficiency (< 30 µg daily intake for adults) and toxicity (> 700 µg daily intake for adults). A daily intake of 30 – 70 µg/d is recommended by D-A-CH for Germany, Austria and Switzerland [1]. As not only the dose but also the species of Se is crucial for the uptake and physiological effectiveness in the body, a precise and traceable speciation analysis is necessary. A novel post column online double isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-ICP-MS) method was developed within the project T2J10 of the European Metrology Research Programme (EMRP). To describe the novel method an equation was derived allowing a straightforward calculation of the mass concentration of the analyte in the sample from the measured isotope ratio chromatogram ( $R_{bx}$  and  $R_{bz}$  resp.):

$$\rho_x \cdot w_x = \rho_z \cdot w_z \cdot \frac{\int_{t_1}^{t_2} \hat{R}_{bx} dt}{\int_{t_3}^{t_4} \hat{R}_{bz} dt} \quad \text{with } \hat{R}_{bx} \equiv \frac{(R_y - R_{bx})}{(R_{bx} - R_x)}, \hat{R}_{bz} \equiv \frac{(R_y - R_{bz})}{(R_{bz} - R_z)}$$

$\rho$ : density of sample x and reference z, resp.,  $w_i$ : mass fraction of sample and reference, resp.

The mass flow rate of the spike is determined continuously with a balance so that potentially occurring changes in the mass flow can either be mathematically corrected for or the balance can be used to control the delivery of the pump. Using the species under investigation as the reference makes the method independent of the injected volume.

The advantages of the novel approach were demonstrated with the help of the determination of selenomethionine (Se-Met) in the selenized yeast reference material SELM-1 with liquid chromatography coupled to ICP-MS (HPLC ID-ICP-MS) using the novel online double IDMS method. The results for SELM 1 of  $w_x = (3.25 \pm 0.11) \cdot 10^3$  mg/kg were within the window defined by the revised certificate of  $(3.389 \pm 0.173) \cdot 10^3$  mg/kg and in good agreement with values published elsewhere [2].

- [1] D. D-A-CH, ÖGE, SGE, SVE, Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr, Umschau Buchverlag, Frankfurt am Main. 2008.  
[2] H. Goenaga-Infante et al., Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008, 390, 629-642.



---

## MULTIPLEXED PROBING OF ANTIBODIES USING LASER ABLATION ICP-MS

Larissa Wäntig<sup>a</sup>, Norbert Jakubowski<sup>a</sup> and Peter Roos<sup>b</sup>

<sup>a</sup> BAM – Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Richard-Willstätter-Str. 11, 12489 Berlin. E-mail: [larissa.waentig@bam.de](mailto:larissa.waentig@bam.de)

<sup>b</sup> Institut für Arbeitsphysiologie an der Universität Dortmund, Ardeystr. 67, D-44139 Dortmund. E-mail: [roos@ifado.de](mailto:roos@ifado.de)

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is a sensitive and selective detector for elemental analysis. It is used for studying industrial and environmental samples in inorganic [mass spectrometry](#). Because of its high sensitivity and its high dynamic range ICP-MS is also excellently qualified to solve biochemical or medical problems. A lot of examples are described in literature where hetero-elements like phosphorus, sulphur or metal had been used as natural tags for specific protein detection.

We want to detect proteins which don't contain hetero elements and therefore we developed a multi-element tagging strategy for simultaneous detection of many different proteins in a Westernblot immunoassay by laser ablation (LA-) ICP-MS. The antibodies used in the immunoassay are labelled with different lanthanides using 2-(4-isothiocyanatobenzyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacetic acid (*p*-SCN-Bn-DOTA) as chelating compound and a linker as well. (1) The SCN-group of the bifunctional ligand reacts with surface amino groups of the antibody whereas the DOTA-macrocyclus forms strong complexes with lanthanide ions. Lanthanides were selected for the chelate complex because of their similar chemistry and low natural background.

An example of a multiplexed immunoassay will be shown, where different proteins will be detected simultaneously. For this purpose optimized labeling conditions will be applied for labeling of specific antibodies used for detection of cytochromes P 450, a group of iron containing proteins expressed during chemical stress of test animals.

(1) L. Waentig, P. H. Roos and N. Jakubowski, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 924 - 933

## CFD Investigations on the Plasma Expansion in a ICPMS Interface

Rolf Dietiker, Tatiana Egorova, Bodo Hattendorf, Detlef Günther

ETH Zurich, D-CHAB, Laboratory of Inorganic Chemistry, Wolfgang Pauli Str. 10,  
8093 Zurich, Switzerland

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) is a well established technique for trace elemental analysis serving high analyte sensitivity. Nevertheless the detection efficiency is still less than  $10^{-4}$ [1] mainly caused by the vacuum interface, required to transform the atmospheric pressure plasma into an ion beam at low pressures, but conceptually unmodified since its initial design for more than 30 years[2].

We are currently investigating the plasma transition within the interface to find configurations with higher transmission of the analyte ions. This study includes the gas flow dynamics as well as ion optical designs.

Computational fluid dynamics (CFD) calculations are applied for the numerical simulation of supersonic expansions in many fields to model gas flow patterns. Such theoretical approaches can help to reduce experimental expenses substantially. Coupled with the power of today's computer capabilities it could shed some light on this topic and reduce experimental effort substantially but still need experimental verification. Therefore we are comparing numerical simulations using Ansys CFX 12.1 [3] to experimental results carried out on a traditional ICPMS interface geometry (Fig. 1).and other geometrical setups.

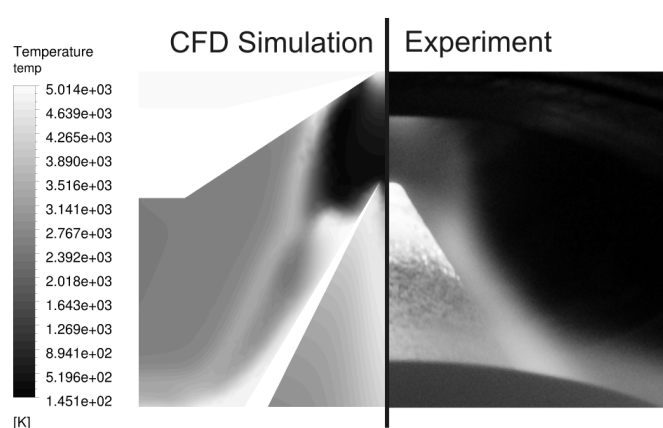


Fig. 1: Comparison of CFD Simulation and Experiment showing the mach disk formation in the expansion between sampler and skimmer in a typical ICPMS interface geometry.

- [1] S. Al Moussalami, W. Chen, B.A. Collings, D.J. Douglas, *Rev. Sci. Instrum.*, **2002**, 73, 884.
- [2] Robert S. Houk, Velmer A. Fassel, G.D. Fleisch, H.J. Svec. *Anal. Chem*, **1980**, 52, 2283-2289.
- [3] ANSYS CFX 12.1, Ansys Inc. [www.ansys.com](http://www.ansys.com)

---

## ICP-MS Probeneintrag mit einem neuartigen $\mu$ Flow-Zerstäuber (EnyaMist)

Daniel J. Kutscher<sup>1</sup>, Patrick Klemens<sup>2</sup>, John Burgener<sup>3</sup>, Jörg Bettmer<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad de Oviedo, Dpto. Química Física y Analítica, C/ Julián Clavería 8, E-33006  
Oviedo, Spanien

<sup>2</sup> AHF analysentechnik AG, Kohlplattenweg 18, D-72074 Tübingen, Deutschland

<sup>3</sup> Burgener Research Inc., 1680-2 Lakeshore Rd. W., Mississauga, Ontario, Kanada

An Probeneinführungssysteme für die induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) werden seit jeher hohe Anforderungen gestellt, um deren Leistungsfähigkeit vollends auszuschöpfen. Darunter sind hohe Eintragungseffizienzen, enge Tröpfchengrößenverteilung sowie stabiler Eintrag Plasmabelastender Probenmatrizes (z.B. hohe Salzfrachten, organische Lösungsmittel, etc.) zu nennen. Einen Trend, um eine Vielzahl dieser Probleme zu bewältigen, stellt heutzutage die Verwendung von Zerstäubertypen dar, die mit niedrigen Flussraten im Bereich von  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  arbeiten. Deren Vorteile liegen insbesondere in der Analyse „wertvoller“ oder nur in geringen Mengen verfügbarer Proben, da üblicherweise Probenvolumina von wenigen nL oder  $\mu\text{L}$  ausreichen, um eine umfassende Elementquantifizierung durchzuführen. Darüber hinaus stellt die Kopplung der Kapillar-HPLC mit der ICP-MS ein wichtiges Instrumentarium in der Elementspeziation und in der Bestimmung von Biopolymeren (z.B. Proteine, Peptide) dar.

In dieser Arbeit stellen wir den neuartigen EnyaMist-Zerstäuber vor, der für den Probeneintrag im  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ -Bereich konzipiert wurde. In Verbindung mit Total Consumption-Sprühkammern erlaubt der vollständig aus PTFE konstruierte Zerstäuber einen 100%-igen Probeneintrag sowohl von wässrigen Proben als auch von Proben, die in organischen Lösungsmitteln gelöst sind. Diese Studie soll wichtige analytische Kenndaten sowie anhand einiger Applikationen das Potential des EnyaMist-Zerstäubers aufzeigen. Neben dem Eintrag organischer Lösungsmittel wie Toluol (z.B. für die direkte Analyse von Erdölprodukten) wird der EnyaMist-Zerstäuber für die Kopplung der Kapillar-HPLC mit der ICP-MS vorgestellt.

---

## Vorstellung einer Kalibriermethode basierend auf der Dosierfrequenz des *drop-on-demand* Aerosol-Generators für kleinste Probenvolumina

Jan Massmann, Jan H. Petersen, Jan N. Schaper, Nicolas H. Bings

Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Anorganische Spurenanalytik und Plasmaspektrometrie, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz; [massmann@uni-mainz.de](mailto:massmann@uni-mainz.de)

Die Zuführung von flüssigen Proben in der Plasmaspektrometrie stellt durch die hohen Verluste in diesem Schritt immer noch einen Engpass dar. Typischerweise werden dafür pneumatischen Zerstäuber verwendet, deren Aerosolqualität jedoch bedingt durch Instabilitäten in der Gasversorgung und das Rauschen leidet, welches bei Verwendung von peristaltischen Pumpen erzeugt wird. Diese Effekte beeinträchtigen die Leistungsfähigkeit solcher Systeme insbesondere dann, wenn eine Miniaturisierung hin zu niedrigsten Flussraten erzielt werden soll.

In dieser Arbeit wird die Charakterisierung und Anwendung eines neuartigen „*drop-on-demand*“ Aerosol-Generators vorgestellt. Das System basiert auf dem Einsatz von „*thermal-inkjet*“-Druckerpatronen, welche in der Lage sind, definierte Volumina im pL-Bereich zu reproduzieren. Dies wurde bereits erfolgreich zur Dotierung von Oberflächen mit Standardlösungen zum Zwecke der Kalibrierung in der TXRF und LA-ICP-MS genutzt [1]. Für die Nutzbarkeit als Zerstäubungssystem wurde ein Mikrokontroller entwickelt, der sämtliche Druckerhardware und PC-Software ersetzt. Dieser ermöglicht den Betrieb und somit die volle Kontrolle von alleinstehenden, modifizierten Druckerpatronen mit Zugriff auf alle für den Tropfenerzeugungsprozess essentiellen Parameter.

Bei dem bestehenden System ist die Probenflussrate über sehr weite Bereiche ohne Einfluss auf die Aerosolqualität einstellbar. Ausgehend von erreichbaren maximalen Flussraten im mL/min-Bereich liegt die untere Grenze der kontinuierlichen Tropfenerzeugung derzeit bei 60 nL/min. Da das dosierte Volumen pro Zeiteinheit sehr präzise kontrolliert werden kann, bietet sich eine neuartige Kalibriermethode an. Dabei wird eine externe Kalibration anhand der Tropfenerzeugungsfrequenz durchgeführt, welche direkt und unmittelbar die pro Zeiteinheit transferierte Analytmenge bestimmt. Bei diesem Verfahren wird nur noch eine Standardlösung höherer Konzentration für alle Messpunkte benötigt, entgegen herkömmlicher externer Kalibrierung mit einer Lösung je Punkt. Gleichzeitig wird durch reziproken Betrieb einer weiteren Düse der Gesamt-Volumenstrom zwecks gleichbleibender Flüssigkeitsbeladung des ICP konstant gehalten. Die Tropfenfrequenz-Kalibration wird in dieser Arbeit grundlegend vorgestellt und hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit untersucht.

[1] U.E.A. Fittschen, N.H. Bings *et.al.*, *Anal. Chem.*, **80**, 1967-1977 (2008).

## Investigation of Chemical/Physical Sampling Processes in Atmospheric Plasma Soft Ablation (APSA)

Hidekazu Miyahara<sup>1</sup>, Takahiro Iwai<sup>2</sup>, Kaori Shigeta<sup>1</sup>, Yuichiro Takahashi<sup>1</sup> and Akitoshi Okino<sup>1</sup>

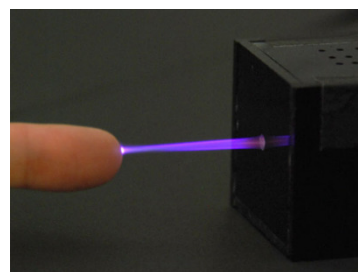
<sup>1</sup> Department of Energy Sciences, Tokyo Institute of Technology,  
J2-32, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8502, JAPAN

<sup>2</sup>Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology,  
2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8551, JAPAN

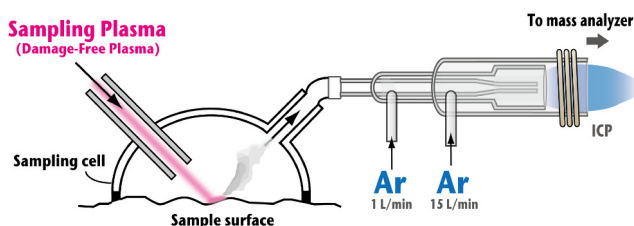
Corresponding author's e-mail: [miya@plasma.es.titech.ac.jp](mailto:miya@plasma.es.titech.ac.jp)

Until now, many kinds of solid sampling methods for elemental analysis have been developed. They have some advantages such as sample preparation time, sample handling and reduction of contaminations. Laser ablation method is regarded one of the most versatile and sensitive solid sampling technique and used in many fields of research. ICP-MS using laser ablation can realize high-sensitive measurement of solid samples but it is a destructive sampling and so it gives damages to the samples. And it has no selectivity for something on the surface and the substrate because it is a physical ablation.

In our research group, a new atmospheric non-equilibrium plasma jet was developed. This plasma has almost room temperature and no risk of electrical shock and so it is a touchable plasma source<sup>[1]</sup>. We call this plasma source damage-free plasma source but many radical species exist in the plasma so it has strong chemical reactivity. In this study, we applied this plasma for solid sampling for elemental analysis. Species on the surface is softly, not physically but chemically, ablated by the low temperature plasma and introduced to ICP-AES or ICP-MS. We call this sampling method **APSA (Atmospheric Plasma Soft Ablation)**. It can realize sampling of species on the surface, such as contaminations, impurities or particles, without any damage to the substrate. Thus, APSA has a possibility to apply for direct surface analysis of semiconductor, plastic, polymers, geological samples or, of course, living body such as human skin.



The damage-free plasma was irradiated to grease contains molybdenum as a sample, and introduced to ICP-MS (Agilent HP-



4500). Then we obtained mass signal of molybdenum. When Ar plasma is used as sampling plasma, mass signal intensity are obtained higher than He plasma. Moreover, by controlling chemical reactivity of sampling plasma, more efficient and selective sampling could be achieved. Some basic properties of APSA such as design of damage-free plasma, sampling cell configuration and discharge conditions will be presented.

### **Acknowledgment**

This research is supported by Plasma concept Tokyo Inc, Agilent technologies, Japan Science and Technology Agency (JST) and Japan Society for the Promotion of Science (JSPS).

### **Reference**

- [1] Shotaro Yamasaki, Ryota Sasaki, Hidekazu Miyahara, Eiki Hotta and Akitoshi Okino: IEEE 36th International Conference on Plasma Science, IP2G-70 (2009)..

---

## Entwicklung zuverlässiger Verfahren für die Bestimmung der Konzentrationen und der Verteilung von Verunreinigungen in Solarsilicium

Matthias Balski, Heinrich Kipphardt, Norbert Jakubowski, Ulrich Panne

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung

Die Herstellung neuer Solarzellenmaterialien mit verbesserten photovoltaischen Eigenschaften stellt hohe Anforderungen bezüglich der Kenntnis der chemischen Zusammensetzung.

Im Rahmen dieser spezifischen Materialforschung ist ein Ziel der BAM, die chemische Analytik für Spurenverunreinigungen in Solarsilicium industrieorientiert zu verbessern und Analyseverfahren mit entsprechenden Bestimmungsgrenzen zu erarbeiten. Fernziel ist die Erarbeitung eines zuverlässigen Methodenspektrums zur sicheren Reinheitscharakterisierung für die Bulkanalyse als Voraussetzung für die Entwicklung neuer Solarzellenmaterialien. Notwendig für die Entwicklung eines abgestimmten und spezialisierten Methodenspektrums ist zunächst die Beherrschung einer möglichst universellen Grundmethode. Aufgrund der zahlreichen, die Zellenqualität beeinflussenden Elemente und deren weites Konzentrationspektrum unter Berücksichtigung der Veränderungen innerhalb der Wertschöpfungskette eignet sich die ICP-MS als beinahe universelle Methode mit hohem dynamischen Bereich ausgezeichnet für diese Aufgabe.

Eine wichtige Kennzahl für die Qualität der Solarzellen ist die Ladungsträgerlebensdauer. Durch Fremdelemente im Si-Kristall wird diese unterschiedlich stark herabgesetzt. Eine der größten Herausforderungen bei der Analyse von Solarsilicium ist der Umstand, dass gerade jene Elemente die Solarzellenqualität am stärksten beeinflussen, die mit der ICP-MS eher schwer zu messen (Dotierelemente B und P) oder naturgemäß stärker blindwertbehaftet sind (Fe, Cu).

Um die geringen Mengen der Verunreinigungen in modernem Wafermaterial zuverlässig erfassen zu können ist es essentiell, die Probe so wenig wie möglich zu verdünnen. Das Matrixelement kann für diesen Zweck recht einfach als gasförmiges  $\text{SiF}_4$  entfernt werden, gleichzeitig entstehende flüchtige Fluoride wichtiger Analyte wie  $\text{BF}_3$  und  $\text{AsF}_5$  setzen dieser Möglichkeit jedoch Grenzen.

Wir haben eine Matrixabtrenntechnik erprobt, bei der wir Silicium vollständig aus der Probe entfernen können. Durch Einsatz von Komplexbildnern haben wir versucht, den Verlust an flüchtigen Elementen (B, As) auch bei Eindampfung bis zur Trockne zu minimieren. Außerdem wird berichtet, wie es uns gelungen ist, ebenfalls Blindwerte zu reduzieren.

---

## Entwicklung einer Isotopenverdünnungstechnik zur quantitativen Analyse von Xe in nuklearen Spaltgasen mit MC-ICP-MS

C. Feliciani, N. Kivel, J. Kobler Waldis, B. Wernli, I. Günther-Leopold

Paul Scherrer Institut, Bereich Nukleare Energie und Sicherheit, Gruppe Isotopen- und Elementanalytik, 5232 Villigen PSI, Schweiz

Die Analytik von Actinoiden und Spaltprodukten in abgebrannten Brennelementen ist von hoher Bedeutung für die Optimierung des nuklearen Brennstoffkreislaufes. Die Charakterisierung der Spaltprodukte erfolgt mehrheitlich nach Auflösung des Feststoffes mittels radioanalytischer (Gammasppektrometrie) und massenspektrometrischer Methoden (TIMS oder ICP-MS). Etwa 30% (v/v) der gebildeten Spaltprodukte sind gasförmig (vorwiegend Xe und Kr). Da die Spaltgase in der Brennstoffmatrix nur schwer löslich sind, entweicht der Hauptanteil ins freie Volumen der Brennstäbe (Plenum), während der Rest in gasgefüllten Blasen und Poren in der Matrix zurückbleibt. Die Analyse der ins Plenum freigesetzten Spaltgase erfolgt nach Anstechen der Brennstäbe in Hotzellen und Abfüllen des freien Gasvolumens in Stahl-Gasmäuse routinemässig mittels Gas-MS. Bei herkömmlichen Brennstäben bewegen sich die Konzentrationen an Xe zwischen 10 und 50% (v/v) des gesamten Spaltgases. Es sind Versuche im Gang, einen neuen Brennstofftyp zu entwickeln, der weniger Spaltgase ins Plenum entlässt. Da mittels des zur Verfügung stehenden Gas-MS nur Konzentrationen > 1% bestimmt werden können, müssen neue Analysemethoden entwickelt werden.

Im Rahmen einer Masterarbeit im Hotlabor des Paul Scherrer Instituts wurde eine Methode zur Verdünnung und Quantifizierung von Xe mittels ID-MC-ICP-MS (Neptune, Thermo Fisher Scientific, Bremen) entwickelt [1]. Dafür wurde ein in der Arbeitsgruppe entwickelter Prototyp einer Gasmisch- und Verdünnungsapparatur modifiziert, geprüft und optimiert. Schwerpunktmässig wurden hierbei eine Reduktion der Leckraten, eine Verbesserung der Gasmischung und eine automatische Steuerung der Anlage umgesetzt. Die Ergebnisse erster Studien mit der optimierten Apparatur zur Bestimmung von Xe-Konzentrationen mittels ID-MC-ICP-MS im Vergleich mit herkömmlicher Gas-MS werden vorgestellt sowie Vor/Nachteile der Methoden diskutiert.

Referenz:

1. C. Feliciani, Development of an isotope dilution technique for the quantitative analysis of fission gases in nuclear fuels (Master Thesis PSI/ETH/EPFL 2010)



---

## Vergleichsmessung zur Jodbestimmung in Futtermitteln mit ICP-MS

Kathrin Franke<sup>1</sup>, Matthias Leiterer<sup>1</sup>, Anna Schlecht<sup>2</sup>, Friedrich Schöne<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, Jena

<sup>2</sup> Friedrich Schiller Universität Jena

Eine Iodsupplementation von Mischfutter ist notwendig, um die Tiergesundheit und Tierleistung (Milch, Fleisch, Eier) zu sichern. In der Regel erfolgt die Zugabe als  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ , NaI oder KI. Am Beispiel von vier Mischfuttermitteln mit deklariertem Jodgehalt, ausgewählten Gras- und Maissilageproben, sowie zwei zertifizierten Magermilchpulvern als Standard werden unterschiedliche Extraktionsverfahren für die Jodbestimmung verglichen:

- mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) nach § 35 LMBG
- Ammoniakalisch nach VDLUFA MB VII
- Sauerstoffautoklavenaufschluss
- Mikrowellenunterstützt mit TMAH
- Mikrowellendruckaufschluss mit  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Alle Extraktionslösungen wurden im Anschluss mit dem Elan DRC-e (Perkin Elmer) unter Verwendung von Tellur als internem Standard analysiert.

Mit TMAH wurde im Vergleich zur ammoniakalischen Extraktion ein größerer Anteil des in der Probe enthaltenen Jods extrahiert. Der Vergleich zwischen mikrowellenunterstützter und klassischer TMAH-Extraktion zeigte keine signifikanten Unterschiede. Die Ergebnisse des Sauerstoffautoklavenaufschlusses waren in der gleichen Größenordnung.

Mit dem Säuredruckaufschluss wurden auf Grund der hohen Memoryeffekte bei der ICP-MS-Messung nur sehr eingeschränkt akzeptable Ergebnisse erzielt.

Eine Überprüfung der Richtigkeit anhand der zwei zertifizierten Milchpulver (skim milk powder - BCR 151, non fat milk - SRM 1549) ergaben sowohl für die ammoniakalische als auch die TMAH-Extraktion Analysenwerte im Bereich der zertifizierten Werte.

---

## Analytik von synthetischen Silber-, Gold- und Ceroxid - Nanopartikeln

D. Kistler, B. Wagner, U. Lindauer, R. Behra und L. Sigg

Eawag: Das Wasserforschungs-Institut des ETH-Bereichs, Ueberlandstrasse 133, CH-8600  
Dübendorf

Durch den rasch wachsenden Gebrauch verschiedener synthetischer Nanopartikel (NP) für vielfältige Anwendungen können diese auch in die aquatische Umwelt gelangen. Deshalb wird untersucht, wie sich Silber-, Gold- und Ceroxid-Nanopartikel (AgNP, AuNP, CeO<sub>2</sub>NP) in der Umwelt verhalten und wie sie sich auf aquatische Organismen, insbesondere Algen auswirken. AgNP sind heute schon in sehr vielen Produkten als Bakterizide vorhanden. Als Vergleich zu AgNP wurden AuNP gewählt, die als katalytisch wirksame Nanopartikel verwendet werden. Cer(IV)oxid wird auch als Katalysator verwendet.

Für die Untersuchung zum Verhalten und Effekte der NP ist eine zuverlässige Analytik, sowohl in den ursprünglichen Suspensionen wie auch in Algen notwendig. Dazu sind gute Aufschlussmethoden, insbesondere mit Mikrowellenaufschlüssen und der anschliessenden Messung mit ICP-MS geeignet. Die Grösse der untersuchten Partikel ist ca. 30 nm für AgNP, ca. 10 nm für Au-NP und ca. 30 nm für CeO<sub>2</sub>-NP. Die Suspension aus metallischen, karbonatbeschichteten AgNP wurde mit Salpetersäure/Wasserstoffperoxid in der Mikrowelle bei einer Temperatur von 195 °C aufgeschlossen und mit der ICP-MS analysiert. Zur weiteren Überprüfung wurden Aufschlüsse mit Salpetersäure/ Salzsäure (Königswasser) und Wasserstoffperoxid durchgeführt. Dabei zeigte sich dass die Wiederfindung mit diesem Aufschluss praktisch bei 100% liegt, dagegen beim Salpetersäure/Wasserstoffperoxid nur etwa bei 80%. Gemessen wurden die Ag-Proben mit der ICP-MS auf der Masse 109. Zur Überprüfung der Messung wurde das Referenzwasser TM-28.3 eingesetzt.

Der Aufschluss von Gold und Ceroxid wird in unserer Gruppe gegenwärtig untersucht. Weil es für diese NP keine Referenzen für Wasser und biologisches Material gibt, wird die Messung mit der Standardaddition überprüft.

---

## Simultaneous Determination of Multi-element in Yeast Cells by Droplet Direct Injection ICP-MS Systems

Kaori Shigeta, Takahiro Iwai, Yuki Kaburaki, Hidekazu Miyahara, Akitoshi Okino

Tokyo Institute of Technology, J2-32, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8502,  
Japan

[shigeta@plasma.es.titech.ac.jp](mailto:shigeta@plasma.es.titech.ac.jp)

In recent years, there is growing interest in elemental analysis of small samples such as bio-cells or nano-particles. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and ICP mass spectrometry (ICP-MS) have been widely used for trace elemental analysis because of their analytical figures of merit. However, these systems consume large amount of sample solutions. In our group, the droplet direct injection nebulizer (D-DIN) system for detection of trace elements in a bio-cell or a nano-particle has been developed. In this system, sample solution is not nebulized but directly injected into the plasma as a single droplet. At this time, the smallest droplet volume is 14 pL (30  $\mu$ m in diameter).

In this study, we applied D-DIN system to ICP-MS. In conventional ICP-MS using QMS (HP-4500, Agilent Technologies), the integration time of mass signal is very long (around 0.1 sec). Thus it's not suitable for measurement of fast transient signals by a single droplet injection. To shorten the integration time, the mass signal from the ion detector was directly measured using a digital oscilloscope. For a single droplet with 180 pL of the volume, the absolute detection limits of Na, Mg and Sr were 0.14 ag, 0.20 ag and 0.45 ag, respectively. As a next step, a droplet containing yeast cells was directly introduced into the plasma. With a single shot droplet that includes about 30 yeast cells, mass signals of analyte such as Na, Mg, Cu, Zn, Ba was observed. As a result, ICP-MS using QMS could provide acquisition of the mass signal with good time resolution. However, simultaneous measurement of multi-elements is impossible because QMS systems measure only one mass at a time. To solve this problem, we applied D-DIN to ICP-TOFMS (GBC Optimass 9500). Fundamental properties of the system and measurement results of mass signal will be presented.

---

## **Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry using a Mattauch/Herzog ICPMS with full Coverage of the elemental m/z Range**

Lukas Grauwiler, Daniel A. Frick, Bodo Hattendorf, Detlef Günther

ETH Zürich, Laboratory of Inorganic Chemistry, Zurich, Switzerland

A novel ICPMS system, consisting of a Mattauch/Herzog-type mass spectrometer (SpectroMS, Spectro Analytical Instruments, Kleve, Germany) with full coverage for the elemental isotope range is currently under investigation in our laboratory.

Due to the permanent simultaneous detection of the ion signals for all isotopes between m/z 5 and 240, transient signals can be recorded for all isotopes of the periodic table without restraints to the temporal correlation. This results in a higher degree of confidence on the accuracy of elemental and isotopic ratio determinations compared to sequential ICPMS as quadrupole and single collector sector field instruments. Simultaneous detection of all ions is achieved by direct readout of the ion currents on an array detector with 4800 channels of two amplification ranges each.

An initial study on the capabilities of this MS configuration for LA-ICPMS will be presented. Specific attention was turned to maximizing signal to noise ratios by introducing the aerosol in a dense as possible way with shortest possible integration times. Therefore, the system was connected to a GeoLasC laser ablation unit capable of delivering pulse repetition rates > 20Hz. Increasing the repetition rate leads to proportionally higher peak intensities while the mean signal for a fixed number of pulses remains practically constant.

The fact that all ion signals could be recorded simultaneously allows for correction of spectral interferences and thus improves accuracy for trace element determinations as well as isotope ratio measurements.

---

## Neue Referenzwerte für NIST SRM 610 - 616 Gläser

K.P. Jochum, U. Weis, B. Stoll und D. Kuzmin

Max-Planck-Institut für Chemie, Postfach 3060, 55020 Mainz (email: [k.jochum@mpic.de](mailto:k.jochum@mpic.de))

SRM 610 und 612 von NIST gehören wegen ihrer relativ hohen Gehalte an Spurenelementen zu den meist benutzten Referenzgläsern zur Kalibrierung von LA-ICP-MS. Nachteilig ist, dass die Proben nur für 8 Elemente zertifiziert wurden. Es werden daher meist die von Pearce et al. (1997) bestimmten Kompilationswerte verwendet.

Wir haben zur Bestimmung neuer Referenzwerte der NIST Gläser SRM 610 - 616 das Protokoll zur Zertifizierung von Referenzmaterialien der International Association of Geoanalysts (IAG) (Kane et al., 2003) herangezogen, welches auf ISO - Richtlinien basiert. Wir sind uns bewusst, dass wir auf diese Weise keine ordnungsgemäße Zertifizierung durchführen können, aber mit Hilfe des IAG - Protokolls kann man die zurzeit bestmöglichen Referenzwerte erhalten. Literaturwerte aus den Jahren 1995 - 2010 (GeoReM Datenbank; <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>) wurden herangezogen. Es standen meist 15 - 40 Analysendaten für jedes Element in SRM 610 und 612 zur Verfügung.

Gemäß des IAG - Protokolls wurden als Referenzwerte diejenigen Gesamtmittelwerte bezeichnet, deren Einzelwerte von mindestens 3 verschiedenen Methoden aus mindestens 3 verschiedenen Laboratorien statistisch übereinstimmen. Ferner wurde die erweiterte Unsicherheit für jeden Referenzwert bestimmt, was einem Konfidenzintervall auf einem Signifikanzniveau von 95 % entspricht. Hierzu wurden auch umfangreiche Untersuchungen über Mikroheterogenitäten in den Gläsern mit EPMA und LA-ICP-MS durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass die meisten lithophilen Elemente in den NIST-Gläsern homogen verteilt sind; Heterogenitäten wurden vor allem bei Ni, Cu, As, Se, Tl und den Edelmetallen beobachtet. Bis auf Mn in SRM 610 stimmen die neuen Ergebnisse mit den wenigen von NIST zertifizierten Daten überein. Die neuen Referenzwerte weichen im Allgemeinen von den Pearce et al. - Werten bis zu 10% ab; deutlich größere Abweichungen findet man zum Beispiel bei Cl, Re, P und S. Die Unsicherheit ist durch den erweiterten Datensatz, der Werte aus neuen Methoden beinhaltet, kleiner als bei früheren Kompilationen. Man erhält nunmehr einen Bereich, der den „wahren“ Konzentrationswert der NIST - Gläser mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % beinhaltet.

Kane et al. (2003), *Geostandards Newsl.*, 27, 227-244

Pearce et al. (1997), *Geostandards Newsl.*, 21, 115-144

---

## Kalibrationsverfahren für die Laserablations-Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (LA-ICP-MS)

A. Kötschau<sup>1</sup>, D. Merten<sup>1</sup>, W. von Tümpling<sup>2</sup>, G. Büchel<sup>1</sup>, W. J. Einax<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Friedrich-Schiller-Universität-Jena, Institut für Geowissenschaften, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Burgweg 11, 07749 Jena

<sup>2</sup> Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ, Department Fließgewässerökologie, Brückstrasse 3a, 39114 Magdeburg

<sup>3</sup> Friedrich-Schiller-Universität-Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Lehrbereich Umweltanalytik, Lessingstraße 8, 07743 Jena

Die LA-ICP-MS ermöglicht die direkte Multielementanalyse von Feststoffen. Mit einem fokussierten Laserstrahl wird Probenmaterial ablatiert und ein feines Aerosol erzeugt, welches über einen Gasstrom in die ICP-MS eingetragen wird. Ein deutlicher Vorteil dieses Analysenverfahrens besteht in dem geringen Aufwand bei der Probenvorbereitung für die Feststoffe und ein Aufschluss der Proben entfällt. Die Proben lediglich an die Größe der Probenzelle angepasst werden und eine plane Oberfläche haben. Problematisch gestaltet sich jedoch die Kalibration und die Ermittlung von Verfahrenskennwerten, da sich die entsprechenden Vorschriften zumeist auf die Analyse flüssiger Proben beziehen. Hier sollen zwei Möglichkeiten der Feststoffkalibration für die LA-ICP-MS vorgestellt an pflanzlichem Material. Es wird eine Einpunktkalibration über den pflanzlichen Standard V10 (Hay, IAEA) mit einer Mehrpunktkalibration verglichen. Für die Mehrpunktkalibration wurde ebenfalls das Standardreferenzmaterial V10 verwendet und durch Spiken mit definierten Konzentrationen an Analyten Kalibrationsstandards hergestellt. Zum einen soll eine qualitative Bewertung der Kalibrationen über die Einfachheit in der Anwendung und Herstellung der Kalibrationsstandards erfolgen. Zum anderen soll über den Root Mean Square Error of Prediction (RMSEP) ein quantitatives Maß zur Beurteilung herangezogen und diskutiert werden. Zudem wird die Richtigkeit durch eine Analyse der Standardreferenzmaterialien CTA-VTL-2 (Virginia Tobacco Leaves, Polish CRM) und NIST 1575 (Peach Leaves, NIST) geprüft und die Präzision ermittelt.

---

## Characterization of a Novel Sub–Zero Cooling Cell for Analysis of Human Brain Tissues by LA–ICP–MS

Matt Horton<sup>1</sup>, Thomas Darrah<sup>2</sup>, Robyn Hannigan<sup>3</sup>, and Sabine Mann<sup>4</sup>

<sup>1</sup>CETAC Technologies, 14306 Industrial Rd. Omaha, NE 68144

<sup>2</sup>GeoMed Analytical, Venture Development Center, 100 Morrissey Blvd, Boston MA 02125

<sup>3</sup>Department of Environmental, Earth and Ocean Sciences, University of Massachusetts  
Boston, 100 Morrissey Blvd, Boston MA 02125

<sup>4</sup>S-prep GmbH, Im Amann 7, 88662 Überlingen, Germany

A novel laser ablation sample cell was developed for the analysis of tissues by LA-ICP-MS. The thermoelectrically cooled, temperature programmable cooling cell is capable of maintaining sub-zero temperatures as low as -35°C. We characterized signal sensitivity and washout across variable temperatures using NIST 612 glass. In addition, this data was used to identify any sources of signal degradation derived from adherence of ablated aerosols to cooled surfaces within the cell at the various sub-zero temperatures. A CETAC LSX-213 laser ablation system and a PerkinElmer ELAN DRC II ICP-MS were used for all LA-ICP-MS analyses. With optimization of laser ablation and ICP-MS parameters, complete sample cell washout could be obtained in under 3 seconds for a range of light and heavy elements. Sensitivity in the cell was found to be nearly uniform for the various sampling positions with deviations less than 4 % RSD.

We tested the efficacy of the cell on human brain tissue. Samples of cerebella from human autopsy (normal and Alzheimer) were sectioned and stored at -80°C until transfer to the cryogenic cell. We optimized signal intensity and S/N and found the optimal temperature for analysis to be -10°C.

---

## Entwicklung einer neuartigen Kalibriermethode für die LA-ICP-MS basierend auf Rückständen eingetrockneter Pikoliter-Einzeltröpfchen

Jan H. Petersen, Jan Massmann, J. Niklas. Schaper, Nicolas H. Bings

Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Anorganische Spurenanalytik und Plasmaspektrometrie, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz; [petersen@uni-mainz.de](mailto:petersen@uni-mainz.de)

Die Kopplung der Laserablation (LA) mit der induktiv gekoppelten Plasmamassenspektrometrie (ICP-MS) hat sich zu einer bedeutenden Technik in der orts aufgelösten Elementanalytik von Festkörpern entwickelt. Aufgrund möglicher, elementabhängiger Fraktionierung, starker Matrixeffekte und einer geringen Verfügbarkeit von Standardreferenzmaterialien ist eine verlässliche Kalibrierung für die quantitative Bestimmung häufig nur eingeschränkt möglich.

Die in der Entwicklung befindliche, neuartige Kalibrierstrategie basiert auf der vollständigen Ablation von Rückständen eingetrockneter Einzeltröpfchen mit bekanntem Analytgehalt. Für den reproduzierbaren Transfer kleinster Mengen wurde ein Einzeltröpfchengenerator entwickelt, der auf dem thermischen Tintenstrahldruckverfahren basiert. Dieser sogenannte „Drop-on-Demand“ (DOD) Generator verfügt unter Verwendung selbst entwickelter Mikrocontroller über eine modifizierte Druckerpatrone und erlaubt so die Dosierung kleinster Mengen von Standardlösungen auf verschiedene Oberflächen. Die Tropfengröße lässt sich für kontinuierliche Tropfenerzeugung oder die Erzeugung von Einzeltröpfchen einstellen. Zudem verfügt der DOD-Generator über eine PC-Schnittstelle, über die die Tropfenanzahl und Dosierfrequenz eingestellt werden können.

In diesem Poster präsentieren wir die grundlegende Charakterisierung der mittels DOD Generator erzeugten Tröpfchen mit Hilfe der bildgebenden Verfahren AFM und REM, sowie die Quantifizierung des Massentransfers durch TXRF-Messungen. Die erreichbare Präzision bei der Dosierung sowie der Einfluss der einstellbaren Dosierparameter werden kritisch diskutiert, die Anwendbarkeit dieser Technik für den Transfer definierter Tröpfchen verschiedener Standardlösungen auf Proben für die Laserablation dargestellt und ihr Potential für die Kalibrierung in der LA-ICP-MS demonstriert.



## LA-ICP-MS zur Bestimmung von Elementspuren in Niobpentoxid-Pulver

Heike Traub, Heinrich Kipphardt, Norbert Jakubowski

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Richard-Willstätter-Str. 11,  
12489 Berlin

Niobpentoxid wird in unterschiedlicher Reinheit unter anderem in optischen und elektronischen Bauteilen verwendet. Zur Sicherstellung der Qualität der Materialien ist sowohl eine End- und Eingangskontrolle, als auch oft eine den Herstellungsprozess begleitende Analytik notwendig. Direkte Feststofftechniken sind dabei von besonderem Interesse. Laserablation in Kombination mit Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS) ist eine sehr leistungsfähige Multielementmethode, die ohne eine aufwändige Probenvorbereitung auskommt. Die Analyse pulverförmiger Materialien mit LA-ICP-MS stellt jedoch eine besondere Herausforderung dar, da für die Messungen ausreichend stabile kompakte Proben benötigt werden. Um die LA-ICP-MS für die Elementspurenanalyse von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Pulver erfolgreich einsetzen zu können, sind eine Reihe von Parametern bei der Probenpräparation und der Laserablation zu optimieren. Von besonderem Interesse ist die Bestimmung von schwerflüchtigen Elementen und Carbidbildnern wie Ta, Ti, W und Zr, da diese mit Feststoff-AAS und ETV-ICP-MS/OES nur eingeschränkt bestimmt werden können.

Die Herstellung von Presslingen ist ein üblicher und schneller Weg, der auch bei den  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Pulvern angewandt wurde. Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität der Proben wurden vor dem Pressen verschiedene organische Bindemittel (Cellulose, Polyvinylalkohol oder Wachs) zugemischt. Für die Messungen kam ein Laserablationssystem mit einem Nd:YAG-Laser @ 213 nm in Kombination mit einem ICP-Quadrupolmassenspektrometer zum Einsatz. Im Rahmen der Arbeit wurde der Einfluss verschiedener Laserablationsparameter untersucht. Sowohl die Pulverpresslinge mit als auch ohne Bindemittel erwiesen sich als ausreichend stabil und homogen für die Analyse mit LA-ICP-MS. Um Unterschiede in der Ablationsrate und Signaldriften ausgleichen zu können, ist eine interne Standardisierung notwendig. Im Rahmen der Methodenentwicklung galt es verschiedene interne Standards wie Molekülonen (z. B.  $^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}^+$ ),  $^{13}\text{C}^+$  aus dem Bindemittel und als Lösung zu den Pulvern dotierte Elemente (z. B. In, Lu) zu vergleichen. Außerdem wurden verschiedene Möglichkeiten der Kalibrierung mit matrixangepassten Standards untersucht.

Die Ergebnisse der Methodenentwicklung werden vorgestellt.

---

## Mass fractionation study of Copper and Zinc depending on ICP instrumental settings in multi collector-ICPMS measurements

Ladina Dorta, Gisela Fontaine, Bodo Hattendorf, Detlef Günther

ETH Zürich, Laboratory for inorganic Chemistry, Zurich, Switzerland

Isotope ratio measurements using multi collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS) show mass bias effects induced mainly by mass dependent diffusion and space charge effects. This mass bias is often corrected for by empirically derived relationships, which are based on an isotope pair with known abundance ratio. Ideally, this isotope pair is from the same element, to avoid chemical effects. However in most isotope systems such an isotope pair with known abundance ratio is not available and hetero-isotope corrections are employed<sup>1,2</sup>.

The study investigates the potential of hetero-isotope correction for mass bias of Cu and Zn as model system. Accuracy and precision of the approach are investigated in dependence on instrumental parameters of the ICP ion source as well as the matrix composition of the sample<sup>3</sup>. Sample introduction is carried out by solution nebulisation and laser ablation of brass and Zn reference materials. The isotope ratio measurements were carried out on a Nu Plasma HR multi collector ICPMS instrument.

For solution nebulization both elements show similar trends in the mass fractionation for a large range of ICP settings, large deviations occurring only for extreme settings. The composition of the matrix does not influence the mass fractionation to a large extend. However dry aerosols from laser ablation or desolvated nebulization show similar trends for only a narrow range of settings. The sample composition also influences the mass fractionation.

[1] Longerich H. P., Fryer B. J., Strong D. F., *Spect. Acta*, **1987**, 42B, 39.

[2] Maréchal C. N., Télouk P., Albarède F., *Chem. Geol.*, **1999**, 156, 251.

[3] Fontaine G. H., Hattendorf B., Bourdon B., Günther D., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2009**, 24, 637.

## Bestimmung der natürlichen Strontium-Isotopensignatur in salzgelagerten prähistorischen Holzfunden

Monika Horsky<sup>1</sup>, Kerstin Kowarik<sup>2</sup>, Hans Reschreiter<sup>2</sup>, Anton Kern<sup>2</sup> und Thomas Prohaska<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universität für Bodenkultur Wien, Department für Chemie, Abteilung für Analytische Chemie, VIRIS-Labor, Muthgasse 18, 1190 Wien, Österreich

<sup>2</sup> Naturhistorisches Museum Wien, Prähistorische Abteilung, Burgring 7, 1010 Wien, Österreich

In den Stollen des Salzbergwerks von Hallstatt, Österreich, konnten sich Holzartefakte aus prähistorischer Zeit für etwa 3000 Jahre erhalten. Diese Funde bieten ein einzigartiges Informationsarchiv über die Bergbau-Industrie seit der Bronzezeit. Der Bedarf an Grubenholz und Werkzeugen ist so beträchtlich, dass davon ausgegangen wird, dass die lokalen Ressourcen nicht ausreichend waren und daher von auswärts zugeliefert werden musste. <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr-Isotopenverhältnisse sind ein anerkanntes Werkzeug zur Herkunftsbestimmung, das in vielen Wissenschaftsgebieten Anwendung findet. Man macht sich zunutze, dass sich natürliche Unterschiede zwischen geographischen Regionen in Lebewesen widerspiegeln. Die Methode wurde hier für salzgelagerte Holzfunde adaptiert und liefert eine Grundlage für die Bestimmung möglicher Wuchsgebiete, um in weiterer Folge Warenflüsse zu rekonstruieren.

Die Lagerungsbedingungen, welche die Erhaltung von organischem Material ermöglichten, bringen eine Herausforderung hinsichtlich anorganischer Kontamination mit sich. Die ursprüngliche Element- und Isotopensignatur wird durch eindringende Salze maskiert. Ein Screening mittels ICP-MS gekoppelt mit LASER-Abtragung offenbarte das Ausmaß der Durchdringung mit NaCl und anderen Salzen, darunter auch Sr<sup>2+</sup>. Eine Methode zur Entfernung dieser Kontamination basierend auf saurer Extraktion wurde entwickelt. Trotz hoher Gehalte an sekundären Salzen konnte eine erfolgreiche Trennung von natürlichem Sr und Verunreinigung erreicht werden, wie anhand der Messung von <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr in Extrakten und Aufschlüssen von Holz mittels Multikollektor-ICP-MS nach Sr-Abtrennung gezeigt wurde. Die Annahme möglicherweise unvollständiger Entfernung der sekundären Kationen wurde in der Auswertung durch Einführen einer Mischungskurve berücksichtigt.

Als erste Grundlage für die Ermittlung möglicher Herkunftsgebiete des Holzes wurde die lokale Signatur in heutigen Bäumen im Umfeld des Bergwerks untersucht. Das die Funde unter Tage unmittelbar umgebende Material, genannt Heidengebirge, welches die Quelle sekundärer Salze darstellt, wurde ebenfalls hinsichtlich <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr charakterisiert und zeigte ein sehr homogenes Signal.

---

**Molar Mass Determination using MC-ICP-MS:  
Part I - A Novel Concept using Isotope Dilution Mass Spectrometry**

A. Pramann, O. Rienitz, and D. Schiel

Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Bundesallee 100, 38116 Braunschweig,  
Germany

The molar mass  $M$  of silicon crystals has been measured for the first time applying a novel concept of a modified isotope dilution mass spectrometry (IDMS) technique in combination with a multicollector-ICP-mass spectrometer (MC-ICP-MS). The aim of this study is related to an international project for the reassessment of the Avogadro constant ( $N_A$ ) with an associated relative measurement uncertainty in the range of  $10^{-8}$ .  $M$  is determined by isotope ratio measurements. Direct isotope ratio measurements of  $^{28}\text{Si}$  in the respective material require a large dynamic range of the detection system of the mass spectrometer covering a range of at least six orders of magnitude. Unfortunately, this would cause increased measurement uncertainties in  $M$ .

At PTB a new method has been developed to overcome this problem. Here, isotope ratios near unity with respective smaller uncertainties can be measured after hypothetically separating the element under investigation (silicon) into a “virtual element” consisting of all isotopes of the element ( $^{29}\text{Si}$  and  $^{30}\text{Si}$ ) except the isotope of highest abundance. IDMS is performed with this “virtual element” yielding finally the isotopic pattern and thus the molar mass of the element. This method has been successfully applied for the first time using silicon sample crystals and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

A description of the novel IDMS-method is presented along with preliminary result. The novel method and data are discussed on a metrological level with the aid of a comprehensive uncertainty budget.

[1] P. Becker, *Metrologia* **40**, 366 (2003).

[2] O. Rienitz, A. Pramann, D. Schiel, *Int. J. Mass Spectrometry*, 289 (2010) 47.

## Calculating $K$ - factors analytically from synthetic isotope mixtures

O. Rienitz<sup>1</sup>, A. Pramann<sup>1</sup>, G. Mana<sup>2</sup> and D. Schiel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Bundesallee 100, 38116 Braunschweig, Germany

<sup>2</sup>Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica (iNRI), Str. Delle Cacce 91, 10135 Torino, Italy

On several occasions – such as the determination of molar masses – absolute isotope ratios  $R^{\text{true}}$  are required. Unfortunately, mass spectrometers suffer from mass discrimination. Thus, the ion current ratios  $R^{\text{meas}}$  – measured to determine the original amount-of-substance ratios – reflect the latter only to some degree depending on the method of measurement applied and the relative mass difference of the isotopes compared in the ratio(s) of interest. Therefore, calibration factors (so-called  $K$ -factors) – used to apply the necessary correction to convert the measured into the “true” amount-of-substance ratios – have to be determined:

$$R^{\text{true}} = K \cdot R^{\text{meas}} .$$

A couple of ways to obtain  $K$ -factors are well established: While external and internal calibration methods rely on certified reference material(s), semi-empirical fractionation laws and (sometimes) consensus values, the use of gravimetrically prepared isotope mixtures offers the only way to achieve accurate isotope ratios, metrologically traceable to the SI. However, this method, besides being laborious, requires a sufficient (and expensive) number of isotopically enriched materials to prepare the mixtures. Another important drawback is the need to apply numerical (recursive) algorithms to calculate the desired  $K$ -factors from the uncorrected isotope ratios measured in the enriched materials and blend(s). As a consequence, under certain circumstances poor convergence was reported and the uncertainty estimation was at least complicated. The transparency required in metrological contexts is at best questionable.

Within the framework of the redetermination of the Avogadro constant, for the first time explicit, exact equations were derived, allowing to calculate the  $K$ -factors directly from the measured ratios and masses without any approximations or numeric methods.

$$K_{30} = f_1(m_{x2}, m_{y1}, m_{z1}, m_{z2}, R_y, R_{y,28}, R_x, R_{x,28}, R_z, R_{z,28}, R_{b1}, R_{b2})$$

$$K_{28} = f_2(m_{x2}, m_{y1}, m_{z1}, m_{z2}, R_y, R_{y,28}, R_x, R_{x,28}, R_z, R_{z,28}, R_{b1}, R_{b2})$$

These exact equations served as model equations to calculate uncertainties straightforward according to the GUM. This was demonstrated with silicon as an example, but the equations are valid also for any other 3-isotope element such as magnesium.

[1] O. Rienitz, A. Pramann, D. Schiel, *Int. J. Mass Spectrom.* 289 (2010) 47

[2] G. Mana, O. Rienitz, *Int. J. Mass Spectrom.* 291 (2010) 55

[3] JCGM 100:2008

---

## Development and validation of a single collector ICPMS procedure to determine boron isotopic compositions of water and food samples

J. Vogl, M. Rosner and W. Pritzkow

BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, 12205 Berlin, Germany

[jochen.vogl@bam.de](mailto:jochen.vogl@bam.de)

Authenticity and provenance studies as well as issues in environmental- and geo-sciences are hot topics in nowadays isotope research. Elements being known for their natural isotopic variation, such as lead and strontium, are being used to assign the provenance of artefacts, food and other products. A recent study revealed the potential of boron (B) isotopes for delivering information on the provenance of crop plants. To offer alternative analytical instrumentations beside the classical TIMS procedures a single collector ICPMS procedure for B isotope analyses has been developed and validated. This procedure should enable more B isotope studies, as single collector ICPMS instruments are more widespread in the relevant laboratories compared to TIMS.

The developed procedures for the determination of B isotopic compositions use a magnetic sector ICPMS and consist of one low resolution (LR) and one medium resolution (MR) procedure. The absolute standard deviation for the  $\delta^{11}\text{B}$  determination in three independently measured samples lies between 0.2 and 0.8 ‰ for the LR and between 0.3 and 1.5 ‰ for the MR. The expanded uncertainties with a coverage factor of  $k=2$  range between 1.4 and 1.6 ‰ for the LR and between 2.9 and 3.2 ‰ for the MR. The trueness, expressed as average deviation from the reference values, is less than 1.1 ‰ for LR and 0.8 ‰ for MR. To test the practicability of the procedure the matrix tolerance has been investigated. Using a measurement solution containing 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  boron a matrix of 2  $\text{mg}/\text{kg}$  of alkaline and earth alkaline elements was found as a limit for stable instrumental mass discrimination. Thus a highly efficient matrix separation is required, similar to TIMS.

The developed procedure is well suited for the B isotope studies of various matrices and especially the LR procedure offer relatively small uncertainties combined with high sample throughput.

---

## Tracking nitrogen metabolism of wood decaying basidiomycetes by EA-IRMS

Petra Weißhaupt<sup>1,2</sup>, Wolfgang Pritzkow<sup>2</sup> & Matthias Noll<sup>1</sup>

BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, Unter den Eichen 87, D-12205  
Berlin, Germany,

<sup>1</sup> Division IV.1 „Biology in Materials Protection and Environmental Issues”

<sup>2</sup> Division I.5 „Bioanalytics”

Elemental analysis isotopic ratio mass spectrometry (EA-IRMS) is an ideal method to investigate the C, N, S and H content and the respective isotopic ratio at the same time. EA-IRMS results offer detailed sample characteristics that enable an affiliation to chemical structures, origin of the sample and moreover the mass balance of ecological food webs. As nitrogen is highly limited in wood materials, the development of biomass of wood-rotting basidiomycetes is dependent on bioavailable nitrogen. Fungi may interact with atmospheric N<sub>2</sub>-assimilating, diazotrophic bacteria to overcome such a nitrogen limitation. In order to prove this hypothesis nitrogen sources of wood rotting fungi and diazotrophs were analysed. The brown rotting fungus *Oligoporus placenta* and the white rotting fungus *Trametes versicolor* were cultivated on synthetic medium including low amounts of nitrogen and high amounts of different nitrogen salts. While *O. placenta* metabolised all nitrogen sources only minor, the growth of *T.versicolor* was significantly enhanced by addition of ammonium sources such as NH<sub>4</sub>Cl or urea. The EA-IRMS measurements confirmed that already a low nitrogen concentration was assimilated by the wood rotting fungi and that the isotopic ratios were similar to those of the amended nitrogen salts.

The diazotrophic bacteria *Novosphingobium nitrogenifigens*, *Azotobacter croococcum* and *Beijerinckia acida* as well as some non-diazotrophic bacteria were cultivated on nitrogen limited medium under air and under a labelled atmosphere of N<sub>2</sub> (75% v/v, 98 % <sup>15</sup>N) and O<sub>2</sub> (25 % v/v). Extraordinary high δ<sup>15</sup>N-values in the bacterial biomass demonstrated the incorporation of <sup>15</sup>N<sub>2</sub>, which was not observed in non N<sub>2</sub>-fixing bacteria. In an additional experiment the enriched bacterial biomass was fed to the fungi. By means of EA-IRMS we were able to elucidate fungal-bacterial interactions, which will enable upcoming approaches in innovative ways of wood protection.



---

## Tourmaline reference materials for the in situ determination of lithium isotope composition

M. Wiedenbeck<sup>1</sup>, M. Rosner<sup>1,2,3</sup>, R. Halama<sup>4,5</sup> and M. Krienitz<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Helmholtz Centre Potsdam, GFZ German Research Centre for Geosciences,  
Telegrafenberg, 14473 Potsdam, Germany (michawi@gfz-potsdam.de)

<sup>2</sup> BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, Unter den Eichen 87, 12205  
Berlin, Germany

<sup>3</sup> Department of Marine Chemistry and Geochemistry, Woods Hole Oceanographic  
Institution, Woods Hole, MA 02543, USA

<sup>4</sup> Department of Geology, University of Maryland, College Park, Maryland 20742, USA

<sup>5</sup> Institut für Geowissenschaften, Christian-Albrechts-Universität Kiel, 24118 Kiel, Germany

We have investigated four widely available natural tourmaline samples [1, 2] with the goal of characterizing a suite of reference materials for the in situ determination of lithium isotope ratios. These four materials span a wide range in both major element compositions and lithium concentrations and form a good foundation for the calibration of  $\delta^7\text{Li}$  determinations for microanalytical methods. Our SIMS homogeneity testing document that three of these materials have constant  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  compositions at our sub-10 ng sampling mass. Data from the fourth material suggest a possible variation of up to 2.5 ‰ in isotope ratio between fragments of the single crystal, although this observation needs further confirmation. The absolute  $\delta^7\text{Li}$  values of the four materials were determined independently by solution MC-ICP-MS analyses conducted in two laboratories. Absolute Li concentrations have been estimated for all four materials using SIMS in conjunction with data from the literature, revealing that the Li concentrations in this suite of materials span a range in excess of three orders of magnitude. Furthermore, we tested for the presence of any SIMS chemical matrix effect by means of a  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  intercomparison between the various RMs in conjunction with the results from the wet chemical investigation. Finally, we discuss some of the analytical considerations that can impact the quality of SIMS  $\delta^7\text{Li}$  determinations.

[1] Dyar et al. (2001) *Geostandards Newsletter* 25/2, 441-463.

[2] Tonarini et al. (2003) *Geostandards Newsletter* 27/1, 21-39.







## Autorenverzeichnis

---

Balski, Matthias	63	Jährling, R.	40
Becker, J. Sabine	20	Jakubowski, Norbert	19, 34, 57, 63, 73
Behra, R.	66	Jochum, K.P.	69
Bettmer, Jörg	17, 23, 59	Kaburaki, Yuki	67
Bings, Nicolas H.	27, 55, 60, 72	Kappel, Stefanie	35
Bourdon, Bernard	38	Katona, R.	44
Brüchert, Wolfram	30	Kern, Anton	75
Brunner, M.	44	Kipphardt, Heinrich	63, 73
Büchel, G.	70	Kistler, D.	66
Bürge, Diane	51	Kivel, N.	41, 64
Burgener, John	59	Klemens, Patrick	59
Buscher, Wolfgang	29	Knie, K.	41
Chapon, Patrick	26	Kobler Waldis, J.	64
Darrah, Thomas	71	Köllensperger, Gunda	22, 54
Deraed, Christophe	26	Korschinek, G.	41
Dietiker, Rolf	58	Kötschau, A.	70
Dorta, Ladina	74	Kowarik, Kerstin	75
Egorova, Tatiana	58	Kretschy, Daniela	22
Einax, Jürgen W.	53, 70	Krienitz, M.	81
Faestermann, T.	41	Kutscher, Daniel J.	23, 59
Feliciani, C.	64	Kuzmin, D.	69
Fiedler, Tobias J.	27	Kyriakopoulos, Antonios	32
Fitz, Nicolas	18	Lehner, B.	44
Fontaine, Gisela	38, 74	Leiterer, Matthias	53, 65
Forstreuter, Manfred	33	Lesnyak, Vladimir	32
Franke, Kathrin	65	Limbach, Ludwig	51
Frick, Daniel A.	68	Limbeck, Andreas	31
Galler, Patrick	39	Lindauer, U.	66
Gandrass, Jürgen	18	Lindemann, Torsten	24
Gaponik, Nikolai	32	Lischka, S.	52
Giesen, Charlotte	19	Mana, G.	77
Grabmann, G.	44	Mann, Sabine	71
Grauwiler, Lukas	68	Massmann, Jan	27, 55, 60, 72
Gröger, Marion	22	Merten, D.	70
Günther, Detlef	38, 58, 68, 74	Miyahara, Hidekazu	61, 67
Günther-Leopold, I.	41, 64	Nehls, I.	52
Halama, R.	81	Nehm, Rainer	26
Hamester, Meike	24	Noll, Matthias	80
Hann, Stephan	22, 31, 54	Nowack, Bernd	51
Hannigan, Robyn	71	Okino, Akitoshi	61, 67
Hattendorf, Bodo	38, 58, 68, 74	Panne, Ulrich	19, 63
Horsky, Monika	75	Petersen, Jan H.	27, 55, 60, 72
Horton, Matt	71	Petrich, Michael	25
Huemer, Christiane	39	Petzelbauer, Peter	22
Irrgeher, Johanna	39	Pfeifer, Thorben	29
Iwai, Takahiro	61, 67	Pick, Denis	53

## Autorenverzeichnis

---

Piechotta, Ch.	52	Schulin, Rainer	51
Plotnikov, Alexei	32	Schumann, D.	41
Poutivtsev, M.	41	Schwabe, Franziska	51
Pramann, A.	76, 77	Sharp, Barry L.	47
Prange, Andreas	18	Shigeta, Kaori	61, 67
Pritzkow, Wolfgang	79, 80	Sigg, L.	66
Pröfrock, Daniel	18	Sperling, Michael	29
Prohaska, Thomas	35, 39, 44, 75	Stefanka, Z.	44
Puls, Christoph	31	Stoll, B.	69
Puschenreiter, Markus	54	Swart, C.	56
Recknagel, Sebastian	33, 34	Takahashi, Yuichiro	61
Rehkämper, Mark	37	Tempez, Agnès	26
Resano, Martín	46	Teschler-Nicola, Maria	39
Reschreiter, Hans	75	Traub, Heike	73
Richter, S.	34	Vanhaecke, Frank	46
Rienitz, O.	40, 56, 76, 77	Venzago, Cornel	30
Roos, Peter	57	Vogl, J.	45, 79
Rosner, M.	45, 79, 81	von Tümpling, W.	70
Roßmann, A.	42	Wagner, B.	66
Rottmann, Lothar	24	Wäntig, Larissa	57
Rugel, G.	41	Weinreich, R.	41
Rugova, Ariana	54	Weis, U.	69
Santner, Jacob	54	Weißhaupt, Petra	80
Schaper, J. Niklas	27, 55, 60, 72	Weller, Michael G.	19
Schiel, D.	40, 56, 76, 77	Wernli, B.	64
Schlecht, Anna	65	Wiedenbeck, M.	81
Schlote, J.	40	Wienold, Julia	33
Schöne, Friedrich	65	Wohlmuther, M.	41