

Fluorkunststoffe und ihre Vorteile

Die Langzeit-Stabilisierung sehr niedrig konzentrierter Element-Standards des Quecksilbers und der Edelmetalle in Gefäßen aus dem Fluorpolymer Perfluoralkoxy (PFA)

K. Englert, G. Giebenhain, H.J. Mosch, N. Müller

Kurzfassung:

Aufgrund des weitestgehenden Fehlens von Interaktionen zwischen Gefäßwand und Gefäßinhalt sind auch sehr niedrig konzentrierte Elementstandards von Quecksilber und Edelmetallen, die sonst in kurzer Zeit abbauen, in Gefäßen aus PFA sehr lange haltbar.

Dies ermöglicht die Rationalisierung wichtiger Arbeitsabläufe in spurenanalytischen Laboratorien, bei erhöhter Aussagekraft und Sicherheit der analytischen Ergebnisse.

Immer höhere Anforderungen bezüglich der Reinheit von Prozesschemikalien sowie die ständige Verschiebung der Nachweisgrenzen der Elementspurenanalytik durch Entwicklung immer leistungsstärkerer Messmaschinen bleiben ohne gleichzeitigen Übergang auf adäquate Gefäßmaterialien für Probenahme, Probenvorbereitung, Analytik und Aufbewahrung letztendlich unbefriedigend:

1. Die Qualität von Erzeugnissen der Halbleitertechnik ist u.a. direkt abhängig von den Restmetallgehalten der verwendeten Reinst-Chemikalien. Hier sind sehr hohe Anforderungen an die Inertheit und Reinheit des Gefäßmaterials zu stellen.
2. Die Aussagekraft von Analyseergebnissen wird erheblich geschmälert durch Interaktionen zwischen Proben und Gefäßmaterial [1] (Eluierungen aus der Gefäßwand, Adsorption, Desorption, Penetration usw.).

Tauscht man wegen hoher Eluierungsraten insbesondere im Alkali/Erdalkali-Bereich das konventionelle Gefäßmaterial Glas gegen polyolefinische Werkstoffe wie Polyethylen, Polypropylen oder Polymethylpenten aus, so wird man auf weitere Probleme stoßen: Rückstände von Ziegler-Natta- bzw. Philipps-Katalysatoren, vorwiegend Al, Cr, Mg, Si, Ti, Zn, führen innerhalb von 24 h zu fatalen Veränderungen bei niedrig konzentrierten Proben [2].

Erschwert wird die Situation dadurch, dass zahlreiche weitere Elemente zu Dotierungszwecken dem Katalysator beigegeben sein können (Fe, Hf, Li, Mo, Na, Nb, Ni, Ru, Ta, V, W, Zr [3]). Überraschungen sind ferner dadurch möglich, dass nicht alle Katalysatordotierungen publiziert sind. Als unmittelbare Konsequenz empfiehlt sich der Einsatz von Fluorpolymeren vom Typ des PFA (Perfluoralkoxy) als Gefäßmaterial, wenn im niedrigen $\mu\text{g/g}$ [ppm]-, im ng/g [ppb]- oder gar im pg/g [ppt]-Bereich gearbeitet wird. Zumal aufgrund der ultraglaten inneren Oberflächen (siehe Abb.1) (kurzweilige Rauhtiefe im Nano- oder Angström-Bereich), die bei gegebenem Know-how erzielbar sind, Reinigungsprozeduren sehr schnell und effektiv durchgeführt werden können.

Die gute Transparenz von PFA sowie der Wegfall der Mikroporosität ist zweifellos gegenüber dem bisher gern verwendeten PTFE ein weiterer nicht unwesentlicher Vorteil.

Haltbarkeit niedrig konzentrierter Referenzstandards

Standardlösungen niedriger Konzentration (ng/ml), in Glasgefäßen aufbewahrt, sind, auch wenn sie in üblicher Weise mit Salpetersäure angesäuert werden, nicht stabil und müssen deshalb meist jeden Tag neu angesetzt werden. Im Gegensatz hierzu sind die gleichen Standards in PFA für sehr lange Zeit haltbar, wie die nachfolgenden Messserien ausweisen:

Serie 1: Ir, Pd, Pt, Re, Rh, Ru [4]

Lösungen: C = 10 ng/ml, in Messkolben aus Hostafion® PFA*, Messung: ICP-MS, Messpunkte: 0, (3 h), 1, 2, 7, 14 und 56 Tage. Alle Lösungen blieben über 56 Tage stabil.

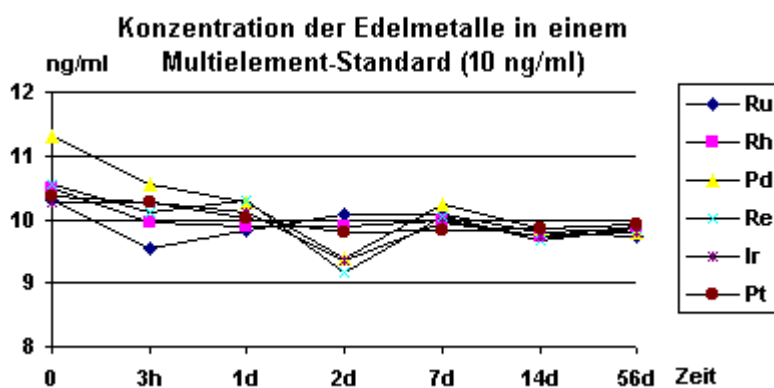


Abb. 1: Konzentrationen der Edelmetalle in ng/ml (ppb), Sollwert 10 ppb

Serie 2: Os, Au [4]

Bei sonst gleichen Bedingungen wie in Serie 1 blieben diese beiden Elemente im Multielement-Standard nicht stabil (siehe Abb. 3). Eine Stabilität dieser beiden Standardlösungen in Gefäßen aus PFA kann, jedoch nur als Einzelstandard, durch zusätzliches Ansäuern mit Salzsäure ebenfalls für lange Zeit erreicht werden

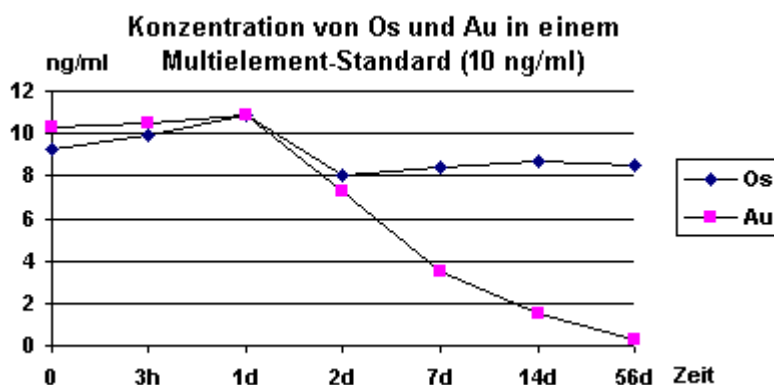


Abb.2: Konzentration von Os und Au in einem Multielement-Standard (10 ng/ml)

Serie 3: Hg, Langzeitstabilität

Lösungen: C = 2 ng/ml; Lösung 1: stabilisiert mit Dichromat nach DEV E12. Lösung 2: nicht (!) stabilisiert. Aufbewahrung in Messkolben aus Hostaflon® PFA. Messungen: AAS-Kaltdampftechnik. Die stabilisierte Lösung erwies sich über 12 Monate ohne Trend als stabil. Die dichromatfreie Lösung zeigte nach etwa 7 Monaten einen leichten Abbau (siehe Abb. 4).

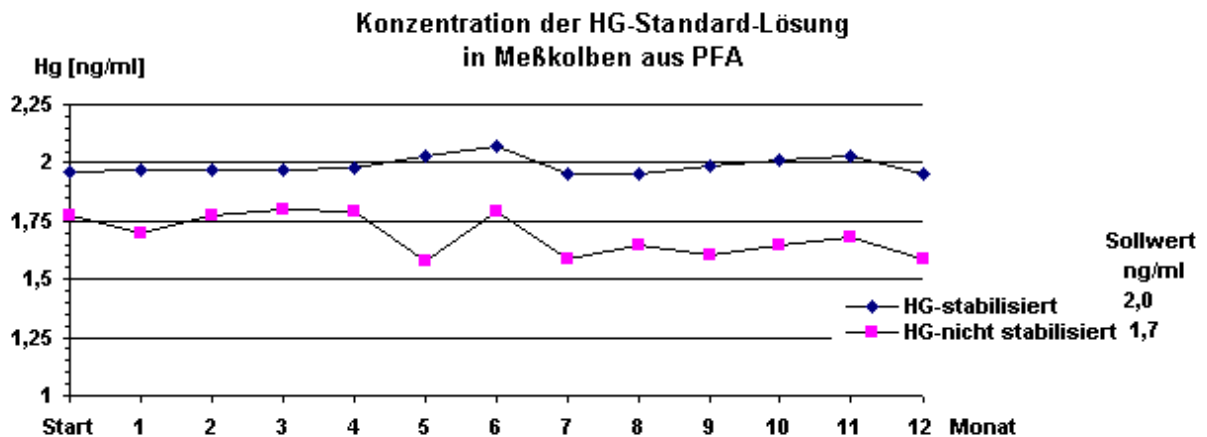


Abb.3: Haltbarkeit (12 Monate) von Hg-Standard-Lösungen in Messkolben aus PFA

Abschlussbewertung

Die Herstellung sehr niedrig konzentrierter Elementstandards im ng/ml-Bereich ist zeitaufwendig, die Haltbarkeit häufig auf den Tag der Herstellung begrenzt.

Bei Verwendung von Laborgeräten aus PFA, die mit entsprechenden Oberflächenqualitäten hergestellt wurden, entfallen aufgrund der besonderen Oberflächeneigenschaften [5][6] Interaktionen von Gefäßwand und Gefäßinhalten, wie sie von anderen Gefäßmaterialien bekannt sind.

Angesetzte Lösungen (Proben und Standards) können also bei sorgfältigem Arbeiten über längere Zeiträume ohne signifikante Konzentrationsänderungen verwendet werden.

Leichte Reinigung von gebrauchten Gefäßen bei Raumtemperatur [1] machen Laborgeräte aus PFA damit wirtschaftlich und sicher beim Einsatz in der Elementspurenanalytik.

Die Autoren danken den Mitarbeitern des Analytischen Laboratoriums der Hoechst AG in Frankfurt a.M. sowie H. Puchelt und Mitarbeitern vom Institut für Petrografie und Geochemie der TU Karlsruhe für die Durchführung der Messungen.

Abkürzungen:

(* Fluorpolymere, Abkürzungen nach DIN)

PFA = Perfluoralkoxy

PTFE = Polytetrafluorethylen

Literatur:

- [1] Büttner, W., Dahmen, J., Harder, N., Heckenkamp, J., (1993) GIT Fachz Lab, 992-996
- [2] Giebenhain, G., Rath, H.J. (1995); GIT Fachz Lab, 247 - 250
- [3] Reddy, S.S., Sivaram, S. (1995); Prog Polym Sci 20: 309 - 367

- [4] Puchelt, H., Berner, C. (1994), Technische Hochschule Karlsruhe, Institut für Petrografie und Geochemie (Pers.Mitt.)
- [5] Xu, H.H., Dahmen, J., Englert, K., Opfermann, H., Ortner, H.M. (1995);. Poster Session, XXIX Colloquium Spectroscopicum Internationale, Post Symposium ICP-MS and 11th German ICP-MS Users Meeting, Wernigerode, Germany
- [6] Xu, H.H., Ortner, H.M. Dahmen, J., Opfermann H., Englert K., Görtz W., (1996) "Surface characterisation of fluorinated polymers (PTFE, PVDF, PFA) for use in ultratrace analysis"; Fresenius J Anal Chem 355:657-664
- [7] Broschüre: Laborgeräte aus PFA - unverzichtbar in der Spurenanalyse

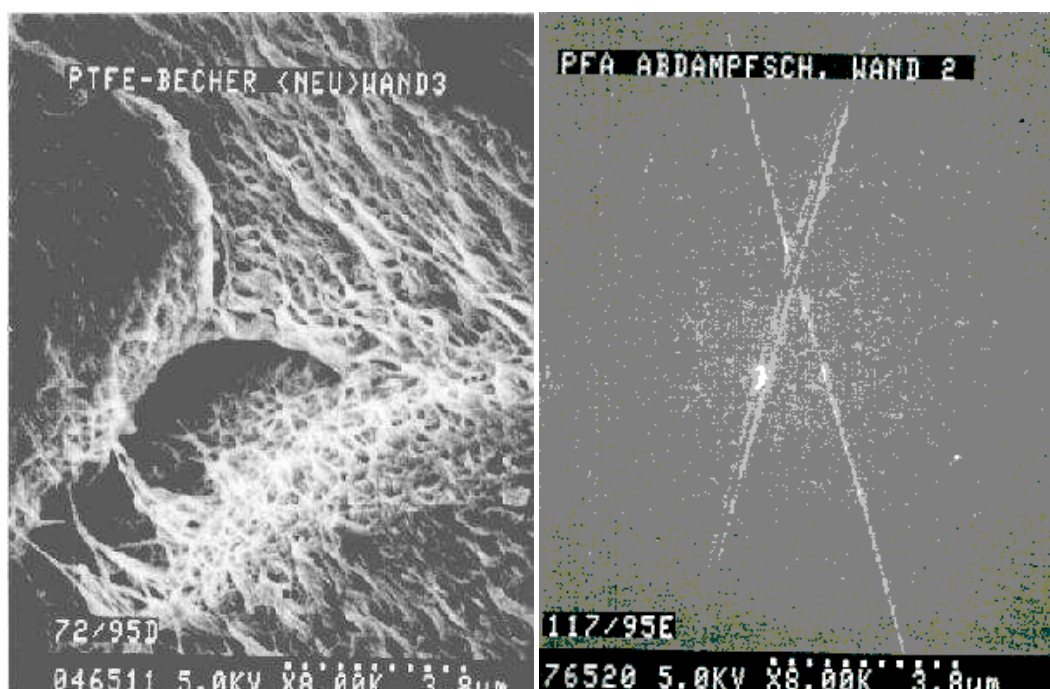


Abb. 4 REM-Oberflächen (x8000) eines PTFE Bechers (links) sowie einer PFA Abdampfschale [7]

Alle Angaben sind ausschließlich Empfehlungen ohne Gewähr,
ein Rechtsanspruch kann aus den gemachten Angaben nicht abgeleitet werden.