AutoDiluter-5.2

Anwendungsbericht

Dr. Sabine Mann, AnalytikSupport, Niederkassel

Walter Bumiller, Thi Bach Cuc Ly,
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Inhalt

1. Einleitung 3

2. Gerätebeschreibung 3

2.1 Funktionsprinzip 4

2.2 Software 5

2.3 Programmbeispiele 5

3. Messergebnisse 11

4. Zusammenfassung 16

5. Anhang 17

1 Einleitung

Automatische Verdünnungssysteme finden mehr und mehr Eingang in analytische Routinelabors. Durch die immer höher werdende Arbeitsbelastung des Laborpersonals sind diese Systeme wichtige Hilfen bei der Minimierung von Fehlern im Labor, die beim Herstellen und Verdünnen von Kalibrations- und Probelösungen auftreten können.
Aber in wie weit können wir uns auf solche Systeme verlassen? Wie genau, wie zuverlässig und wie intelligent werden die Arbeitsgänge durchgeführt, die die Voraussetzung für eine gute Analytik sind?

Der AutoDiluter-5.2 ist ein PC-gesteuertes, mit einem Probengeber gekoppeltes voll-automatisches Verdünnungssystem, dass unabhängig vom Analysengerät und der Bestimmungsmethode nahezu alle erforderlichen Lösungen im Labor herstellt. Dabei können die Herstellung von Multielementstandards, Kalibrationslösungen, einfache Probenverdünnungen nach Faktor oder Volumen, Standardadditionen oder auch Kombinationen verschiedener Arbeitsschritte programmiert werden.

In erster Linie hängt die zuverlässige Bearbeitung von Dosierungen von der Qualität und der Reinheit des Dosiergerätes ab. Von ebenso großer Bedeutung ist ein der Aufgabenstellung angepasstes Verfahren zur Berechnung und Einstellung der benötigten Dosiermengen, denn schon hierbei können Fehler auftreten und letztendlich zu falschen Analysenergebnissen führen.

Bei dem hier verwendeten Verdünnungssystem werden die Parameter *Ausgangskonzentration, Zielkonzentration* und *Endvolumen* oder *Verdünnungsverhältnis* und *Endvolumen* vom Anwender angegeben. Aus diesen Parametern werden die Dosiermengen von der Software berechnet und der Dosiereinheit mitgeteilt.

Der Anwender kann im täglichen Betrieb eines Analyselabors verschiedene Dosiermethoden erstellen und bearbeiten, die an die unterschiedlichsten Aufgabenstellungen angepasst sind. In der Applikationssoftware können einzelne Dosiermethoden unter einem Namen abgespeichert und bei Bedarf wieder abgerufen werden.

2 Gerätebeschreibung

Der AutoDiluter-5.2 ist ein Zweipumpensystem mit einer 1 mL Präzisionsprobenpumpe für die kleineren Dosiermengen und einer Pumpe mit 10 mL Füllvolumen, die für Volumina > 1 mL (meist Diluent) verwendet wird. Das kleinste Dosiervolumen mit der Probenpumpe beträgt 1 µL, damit ist ein Verdünnungsschritt von max. 1:10 000 in einem Schritt möglich. Bei Volumina > 10 mL wird das Gesamtvolumen durch mehrere Kolbenhübe eingestellt.

Die Ansaug- und Füllgeschwindigkeiten für die einzelnen Programmschritte können zwischen 1 und 40 mL/Min eingestellt werden. Im Rahmen der hier beschriebenen Arbeiten wird dabei am Beispiel Königswasser-Matrix untersucht, inwieweit die Eigenschaften der Lösungen, wie z.B. die Viskosität, bei der Wahl der Geschwindigkeiten berücksichtigt werden sollte.

Im Dosiersystem kommt das Verdünnungsmittel nur mit folgenden Werkstoffen in Berührung:

FEP	Flaschen
PTFE, PFA	Schläuche, Pumpe
PVDF, ETFE	Ventile
DURAN50®	Zylinder.

Die Dosierpumpe ist im benetzten Flüssigkeitsbereich völlig inert, kontaminationsfrei und arbeitet mit Motorventilen.

2.1 Funktionsprinzip

Das Funktionsprinzip des AutoDiluter-5.2 wird in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Vor dem Start eines Dosierungsprogramms wird das gesamte Verdünnungssystem zunächst befüllt und initialisiert. Die Verdünnungsflüssigkeit (Diluent) in der Vorratsflasche wird hierzu von der Dosierpumpe über das Ventil angesaugt, wenn sich der Kolben der Dosierpumpe im Zylinder nach hinten bewegt. Wenn sich der Kolben der Dosierpumpe im Zylinder nach vorne bewegt wird beim Waschvorgang die Verdünnungsflüssigkeit in den Dosierschlauch über das Spülgefäß in das Abfallgefäß gefördert. Das gesamte System ist bis zum Dosierschlauchende mit der Verdünnungsflüssigkeit gefüllt. Das Sichtfenster an der Dosierpumpe dient zur visuellen Kontrolle auf Luftblasenfreiheit. Der Dosierschlauch ist in seiner Länge so bemessen, dass er die max. Probenmenge aufnehmen kann. Hierdurch wird die Probe optimal mit geringster Verschleppung dosiert. Das Dosierschlauchende taucht in das Spülgefäß so ein, dass seine Oberfläche von evtl. Probenresten befreit werden kann.

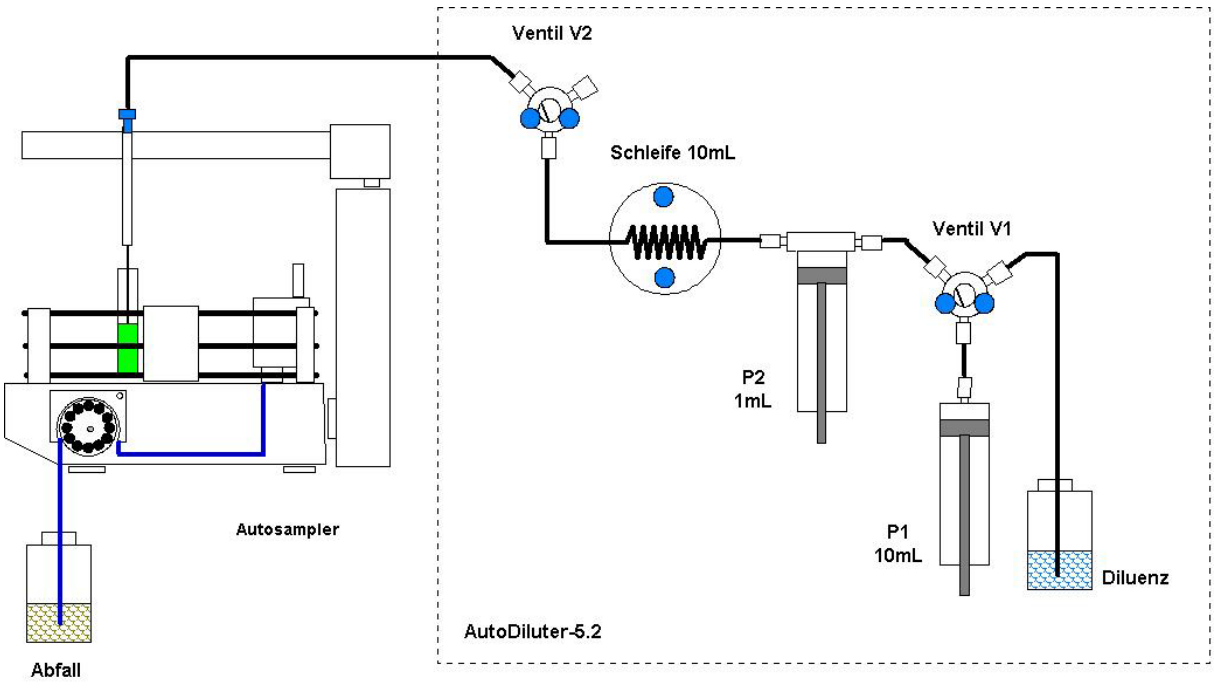

Abb. 1: Funktionsschema des AutoDiluter-5.2

Vor dem Ansaugen einer Flüssigkeit wird zunächst ein definiertes Luftvolumen angesaugt (Standardeinstellung: 20 µL), dann erst z.B. die zu verdünnende Probe und Diluent. Die Abgabe erfolgt dann in einem Schritt in die definierte Gefäßposition. Dieses Luftvolumen verhindert, dass die Pumpkolben direkt mit Flüssigkeit in Kontakt kommen. Dadurch sind Kontaminationen bzw. Verschleppungseffekte minimiert.

Um Kontaminationen beim Eintauchen der Probenkapillare in Probelösungen und Stammlösungen zu vermeiden, wird die Eintauchtiefe der Kapillare in Abhängigkeit vom Gefäßvolumen auf den verschiedenen Positionen des Probengebers von der Software berechnet. Nach Auswahl des jeweiligen Probentabletts ist für jede Position ein bestimmtes Volumen festgelegt, die befüllten Gefäße müssen daher für die korrekte Berechnung der Eintauchtiefe beim Start eines Programms *bis zur Markierung gefüllt* sein.

2.2 Software

Der PC für die Steuerung des AutoDiluter-5.2 muss mit dem Betriebssystem Windows® 2000 oder Windows® XP ausgestattet sein. Die Software ermöglicht eindeutige Dosiervorgänge, wie sie beim Bereiten von Standardlösungen und Verdünnen von Proben in der Mikroanalytik täglich vorkommen. Alle Berechnungen werden dabei vom Programm ausgeführt. Die Berechnung kann auch alleine genutzt werden, ohne einen Dosiervorgang zu starten.
Ein Dosierprogramm kann aus mehreren Aufnahmen und mehreren Abgaben bestehen. Bei vielen Aufnahmen/Abgaben können Programmschritte auf Folgeprogramme verteilt und diese kombiniert werden.

2.3 Programmbeispiele

Die Software ist leicht verständlich und intuitiv bedienbar. Auf der Startseite (siehe Abb. 2) sind die Grundeinstellungen festgelegt, die unabhängig von der verwendeten Dosierungsmethode sind. Dazu gehören die maximalen Volumina der beiden Pumpen, die Eintauchtiefe der Kapillare bei der Aufnahme und der Abgabe, der Autosampler mit den entsprechend wählbaren Probentabletts sowie Eintauchtiefe und Volumen für den Waschvorgang.
Zu Beginn des Arbeitens wird das System zunächst initialisiert. Dieser Initialisierungsprozess wird beim erstmaligen Start eines Programms nach Öffnen der Software aber auch bei Abbruch eines Programms automatisch durchgeführt.

Unter **„Methoden“** wird dann ausgewählt, ob Standardlösungen angesetzt, Proben nach Faktor oder Volumen verdünnt, Standardadditionen durchgeführt, Multielementstandards hergestellt, Pumpenprogramme erstellt oder Programmkombinationen durchgeführt werden sollen. Nach dieser Vorauswahl wird ein neues Dosierungsprogramm geschrieben oder ein bereits bestehendes aufgerufen. Hier werden für jedes Programm individuell sämtliche Positionen der Gefäße im Autosampler, die Ausgangs- und Zielkonzentrationen, die Zielvolumina und die Aufnahme- und Abgabegeschwindigkeiten angegeben.

Abbildungen 3-5 zeigen die Methodenseite für das Herstellen einer Standardreihe aus einer Stammlösung der Konzentration 1000 mg/L, das Ablaufprogramm für dieselbe Methode und das Ablaufprogramm für Verdünnungen verschiedener Proben während des Verdünnungsprozesses.

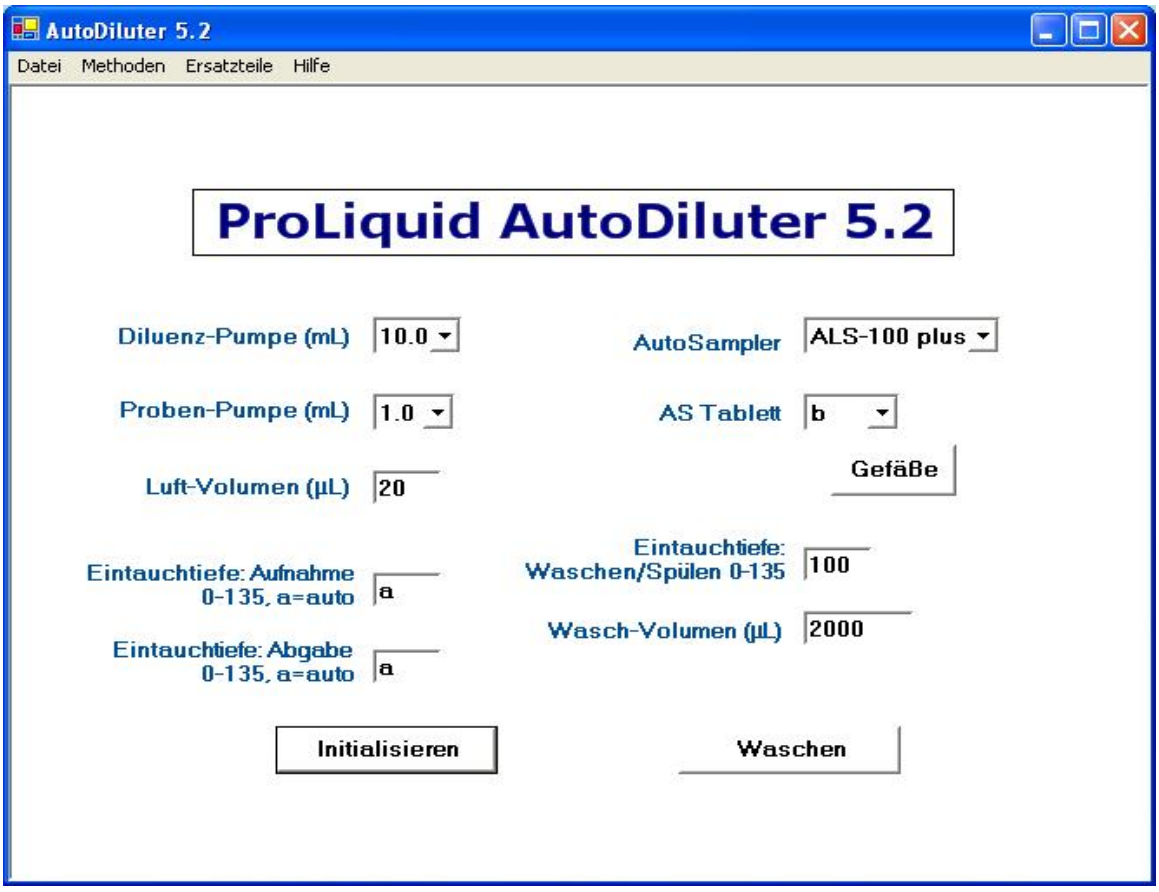

Abb. 2: Startseite der Software für AutoDiluter-5.2

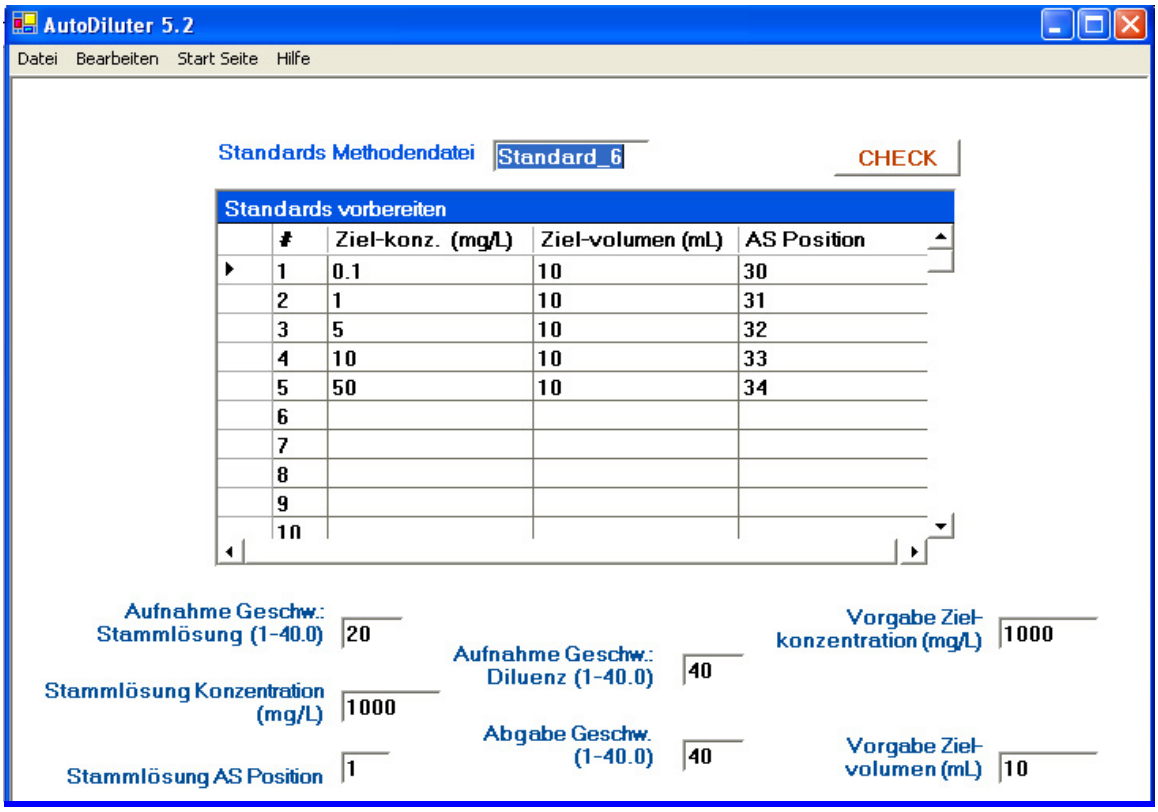

Abb. 3: Programmierseite für das Ansetzen von Standards aus einer Stammlösung

Vor dem tatsächlichen Start des Dosierungsvorgangs werden in allen Methoden über den Befehl **„Check“** die einzelnen Dosierschritte aufgelistet und überprüft. Fehler oder Unstimmigkeiten werden vom Programm angezeigt und der Anwender wird gegebenenfalls gewarnt.

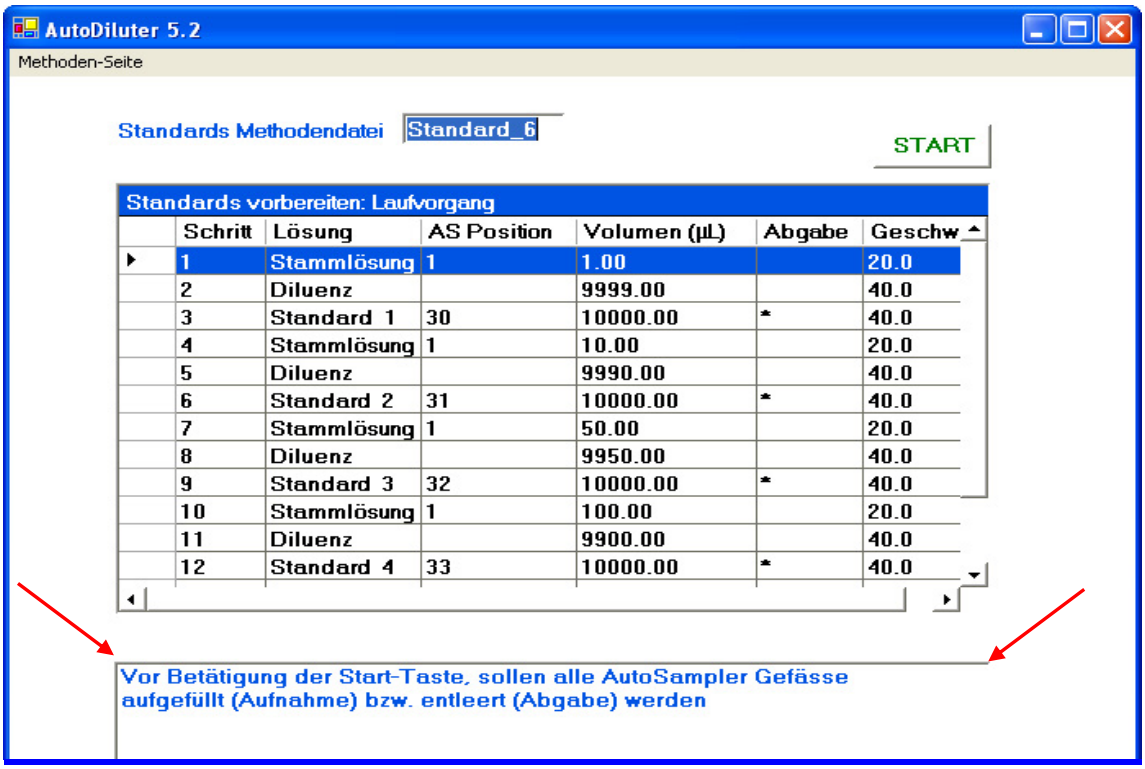

Abb. 4: Methodenseite mit Ablauf der einzelnen Schritte für das Ansetzen von Standards

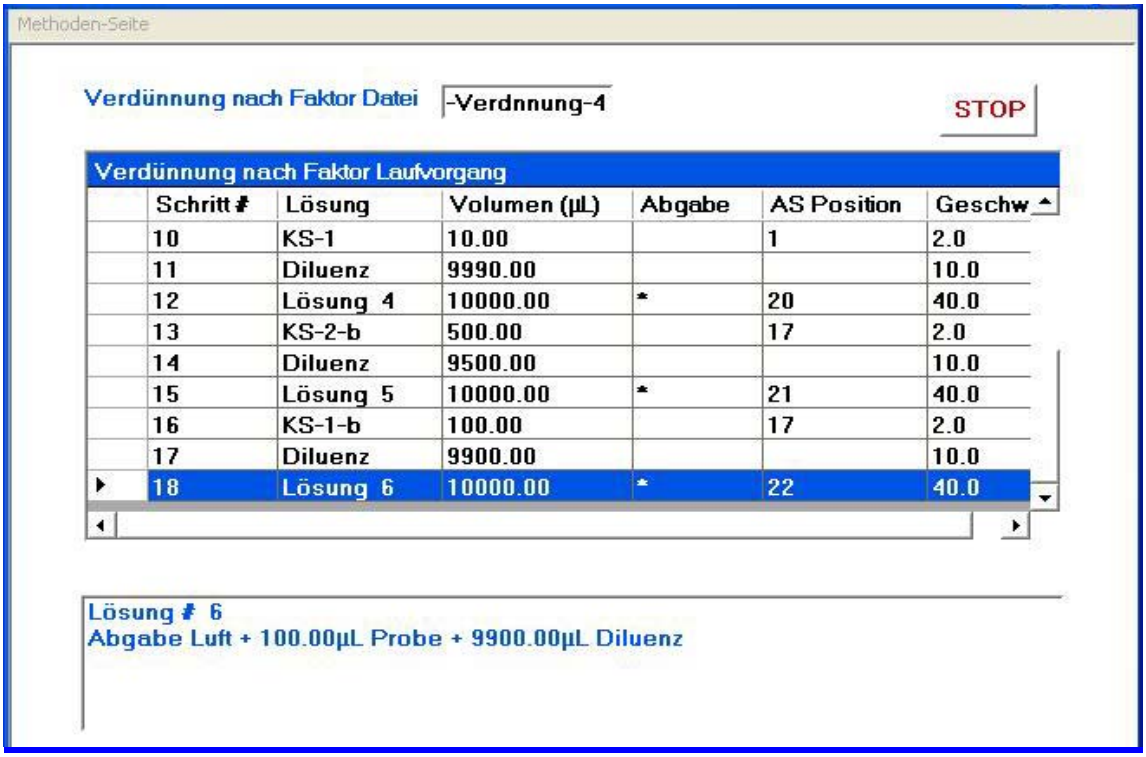

Abb. 5: Methodenseite für ein Verdünnungsprogramm nach Faktor (Laufvorgang)

An dieser Stelle soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die Gefäße für die Aufnahme bis an die Markierung (hier 50 mL bei Position 1-8; 15 mL ab Position 9, abhängig vom Probentablett) aufgefüllt sein müssen, da die automatische Berechnung der optimalen Eintauchtiefe auf einer bestimmten Starthöhe des Flüssigkeitsspiegels basiert.

Bei der Standardaddition mit dem AutoDiluter-5.2 werden für eine Probe (im Bsp. p1, Gefäß auf AS-Position 1) Additionen definierter Konzentrationen, mit einem definierten Zielvolumen und einem Verdünnungsfaktor, der die Volumenänderungen durch die Addition ausgleicht, hergestellt. Die AS-Anfangs-Position legt fest, wo die Gefäße für die hergestellten Additionen stehen (im Bsp. Pos. 17-22). Die gleiche Additionsreihe kann für beliebig viele Proben durchgeführt werden.

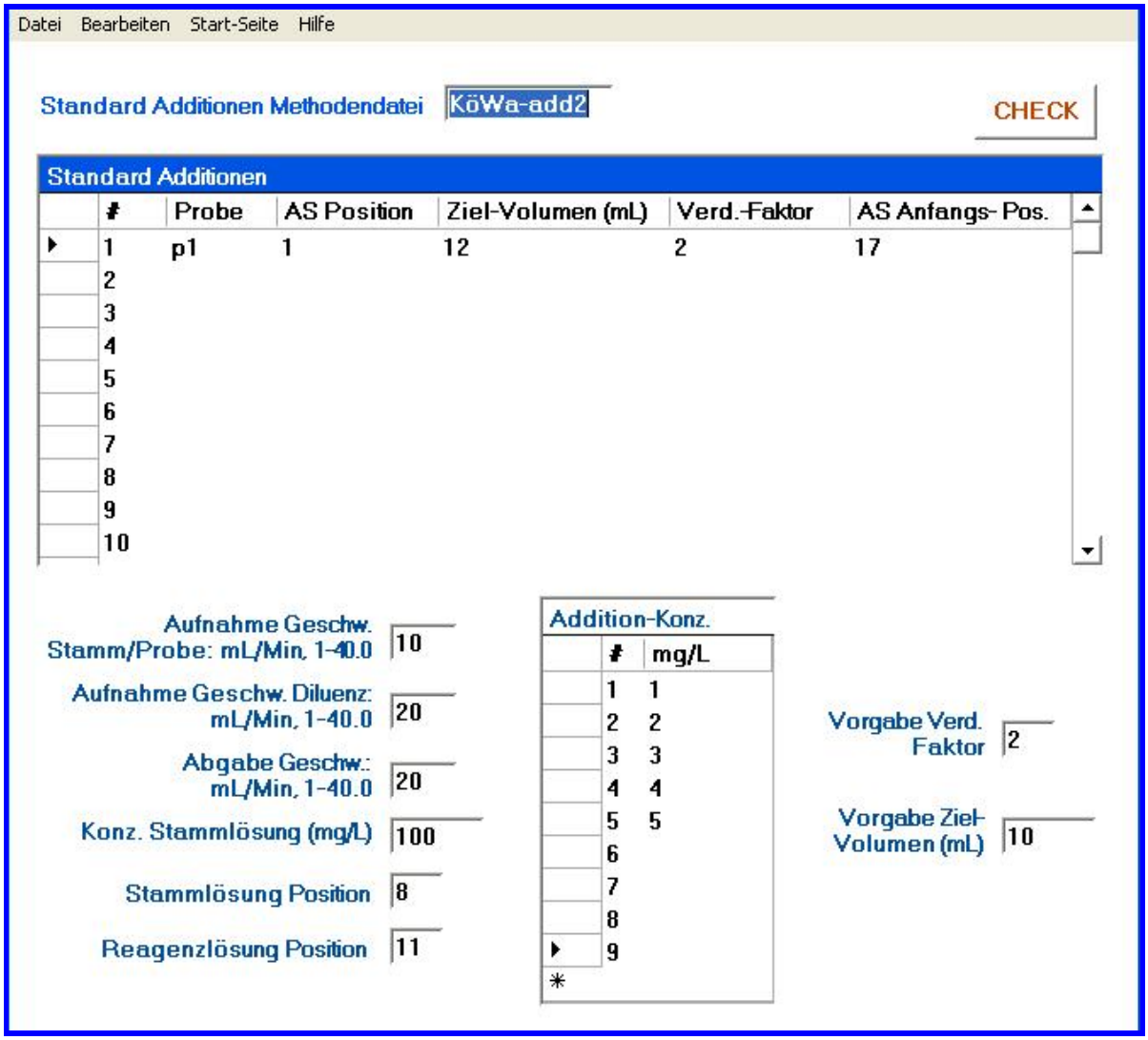

Abb. 6: Programmierseite für das Ansetzen einer Standardadditions-Reihe

Die Standardaddition erfolgt in 2 Dosierungsschritten, wobei im ersten Schritt die Probe vorgelegt wird und im zweiten Schritt Stammlösung für die Addition und Diluent gemeinsam dosiert werden. Bei Volumenverhältnissen, wie sie im Beispiel auftreten, d.h. wenn verschiedene Volumina in vergleichbarer Größenordnung addiert werden, müssen die fertigen Lösungen nochmals manuell durchmischt werden, um eine homogene Verteilung zu erreichen.

Wird dagegen ein kleines Volumen vorgelegt und ein deutlicher Überschuss an Diluent mit hoher Geschwindigkeit zudosiert, ist in der Regel keine weitere manuelle Durchmischung erforderlich.

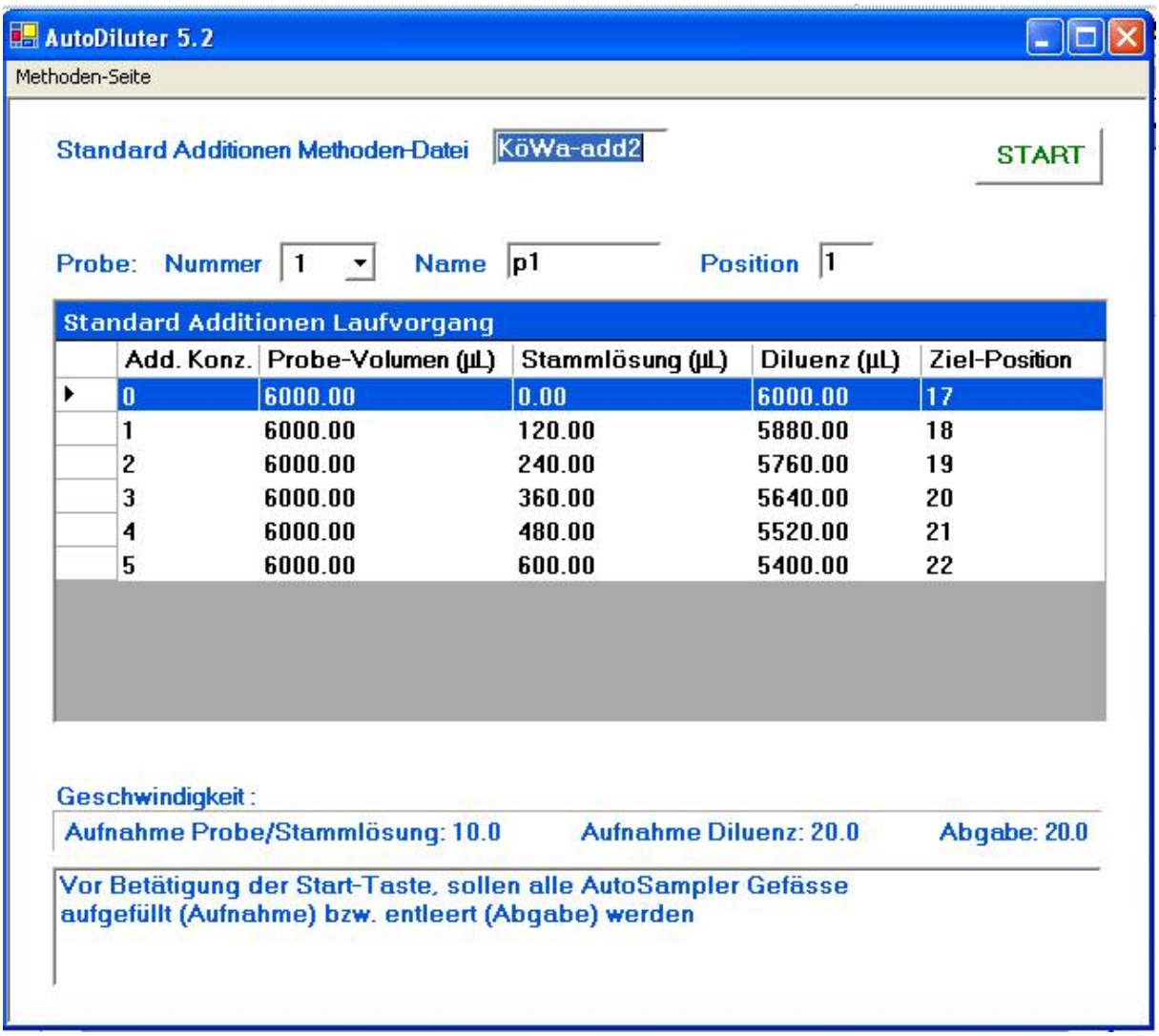

Abb. 7: Methodenseite für ein Standardadditions-Programm (Laufvorgang)

Nicht immer stehen Multielementstandardlösungen in der geeigneten Kombination an Elementen für eine bestimmte Aufgabenstellung zur Verfügung. Über ein spezielles Programm für das Herstellen von Multielementstandardlösungen können die gewünschten Elemente aus Einzelelementlösungen in jeder beliebigen Konzentration und Kombination zusammengemischt werden, wobei hier natürlich durch die chemischen Eigenschaften möglicherweise entstehender Verbindungen in den Mischungen Grenzen gesetzt sind.

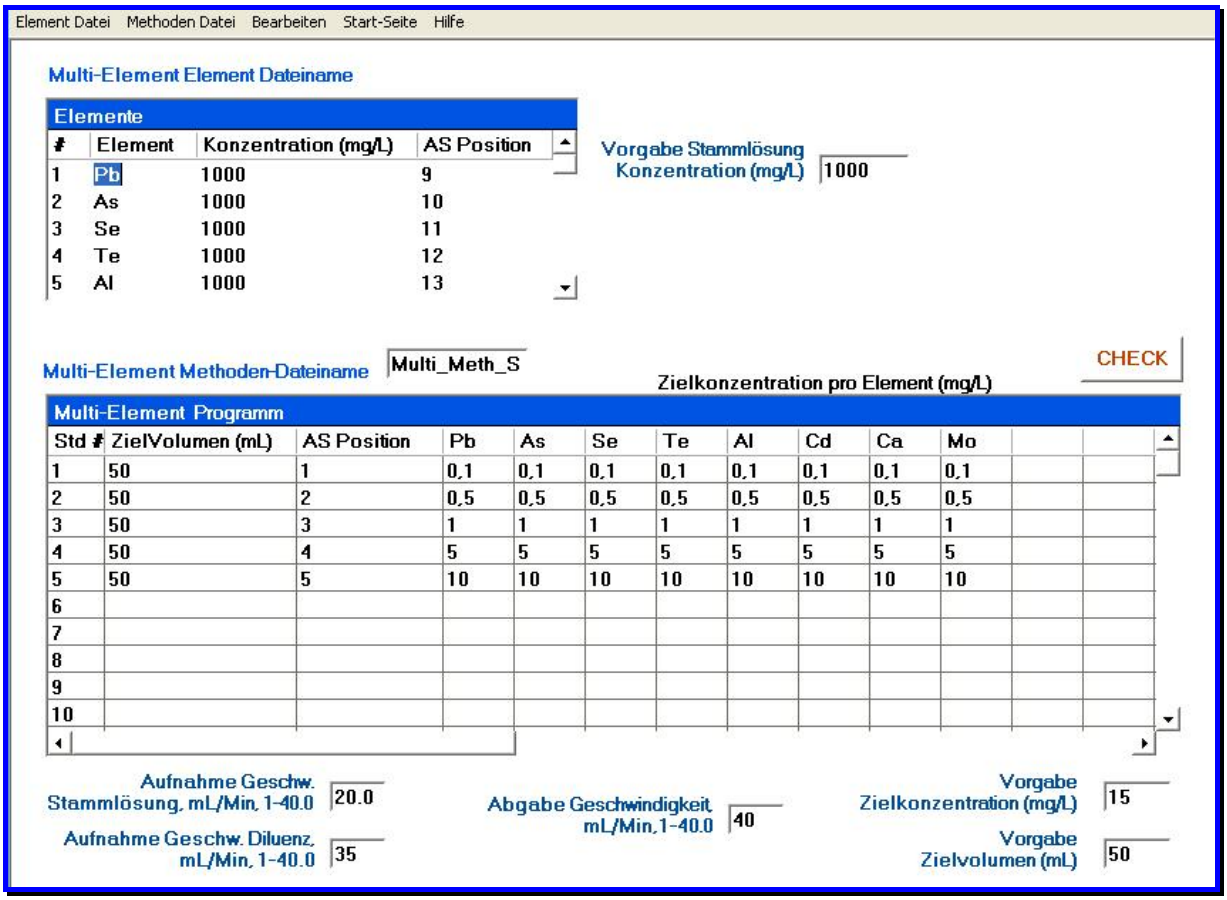

Abb. 8: Methodenseite für die Herstellung einer Multielement-Standardlösung aus verschiedenen Einzelelementstandardlösungen

3 Messergebnisse

Um die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der automatischen Verdünnungseinheit zu überprüfen und Aussagen über die kleinsten verlässlich dosierbaren Volumina treffen zu können, wurden Volumina zwischen 1 µL und 1000µL mit je 10 Wiederholungen dosiert und mit einer Präzisionswaage (Sartorius Analytic A200S) gewogen.

Tab. 1: Wägedaten von dosierten Volumina zwischen 1 und 1000 µL (10 Wiederholungen; Dichte von Wasser bei ca. 20-22°C 0.998 g/cm^3)

Sollwert [µL]	Mittelwert [µL]	Std-Abw. [%]	Richtigkeit [%]
1.0	0.86	0.052	13.83
2.0	1.89	0.129	5.31
3.0	2.87	0.144	4.49
4.0	3.97	0.118	0.80
5.0	4.95	0.108	1.00
6.0	6.18	0.171	3.04
7.0	7.06	0.184	0.92
8.0	7.87	0.085	1.68
9.0	8.99	0.106	0.13
10.0	9.85	0.116	1.50
15.0	15.16	0.095	1.07
20.0	19.96	0.140	0.20
50.0	49.92	0.162	0.16
100.0	99.86	0.118	0.14
300.0	299.93	0.357	0.02
500.0	500.35	0.625	0.07
700.0	700.39	0.402	0.06
1000.0	999.71	0.457	0.03

Bei sehr kleinen Volumina (<5-10µL) sind die relativen Abweichungen größer, wobei hier Benetzungseffekte, Oberflächenspannung der Flüssigkeit und auch die Schwankungsbreite der Wägung mit eingehen. Die Genauigkeit der Probenpumpe, die in sehr kleinen Schrittweiten von 0.025 Mikroliter arbeitet, sollte hier nicht der begrenzende Faktor sein. Es wird daher empfohlen, so weit möglich auf Dosiervolumina <5-10 µL zu verzichten. Dadurch und durch Gefäßvolumina von üblicherweise max. 50 mL sollte der maximale Verdünnungsfaktor in einem Schritt auf ca. 5000 begrenzt werden.

Die verschiedenen Dosierungsmethoden des AutoDiluter-5.2 wurden an Beispielen getestet und die hergestellten Lösungen mit Hilfe der ICP OES als Bestimmungsmethode analysiert. Die hierbei verwendeten ICP-Spektrometer sind ein Varian VISTA (Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Wasser- und Umweltlabor) und ein PerkinElmer OPTIMA 3000XL. Die ICP-OES-Messungen am PerkinElmer OPTIMA 3000 XL konnten Dank des Engagements von Frau Magdalena Wocken im Analytischen Labor der BASF Katalysatorproduktionsgesellschaft in Köln durchgeführt werden.

Zunächst wurden Standardlösungen für eine Kalibration von 0.01 bis 10 mg/L Cadmium in 1% HNO_3 hergestellt.

Tab. 2: mit AutoDiluter-5.2 aus Stammlösung mit 100 mg/L Cd hergestellte Lösungen [die mit (*) versehenen Lösungen wurden aus der Verdünnung Cd-1.0 mg/L hergestellt]

Bezeichnung	Cd-Konzentration (mg/L)
Cd-0.01mg/l (*)	0.01
Cd-0.02mg/l (*)	0.02
Cd-0.05 mg/l (*)	0.05
Cd-0.1 mg/l (*)	0.1
Cd-0.5 mg/l	0.5
Cd-1.0 mg/l	1
Cd-5.0 mg/l	5
Cd-10 mg/l	10

Aus diesen Lösungen und einem Blindwert wurde eine Kalibrationsfunktion mit der ICP OES (Varian VISTA) bei 3 verschiedenen Wellenlängen von Cd aufgestellt. Die sehr gute Linearität dieser Kalibrationsfunktionen (siehe Abb. 9) zeigt die genaue und zuverlässige Dosierung des automatischen Verdünnungssystems.

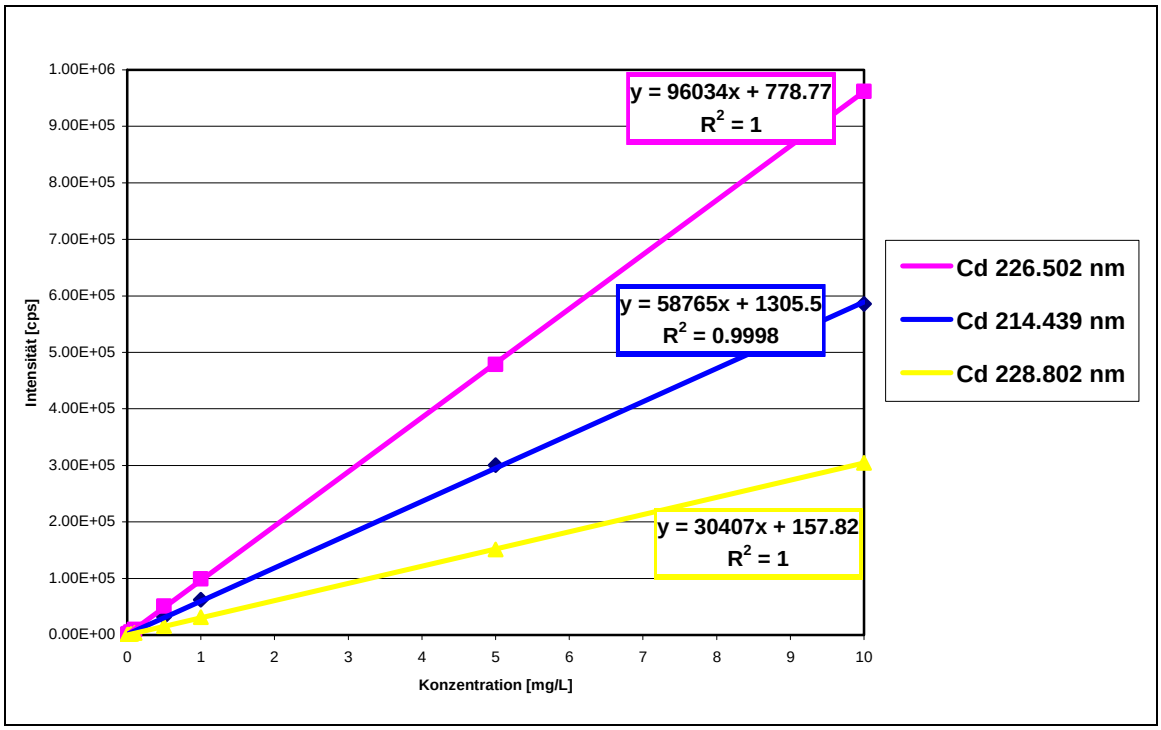

Abb. 9: Kalibrationsfunktionen (lineare Regression) für Cd bei 3 verschiedenen Wellenlängen (Varian VISTA)

Entsprechende Standardreihen von 0.01-1 mg/L wurden aus kommerziellen Multielement-standards hergestellt und mit der ICP OES Kalibrationsreihen aufgestellt (siehe Abb. 10) Auch hier zeigt sich eindeutig die Zuverlässigkeit der automatischen Verdünnung.

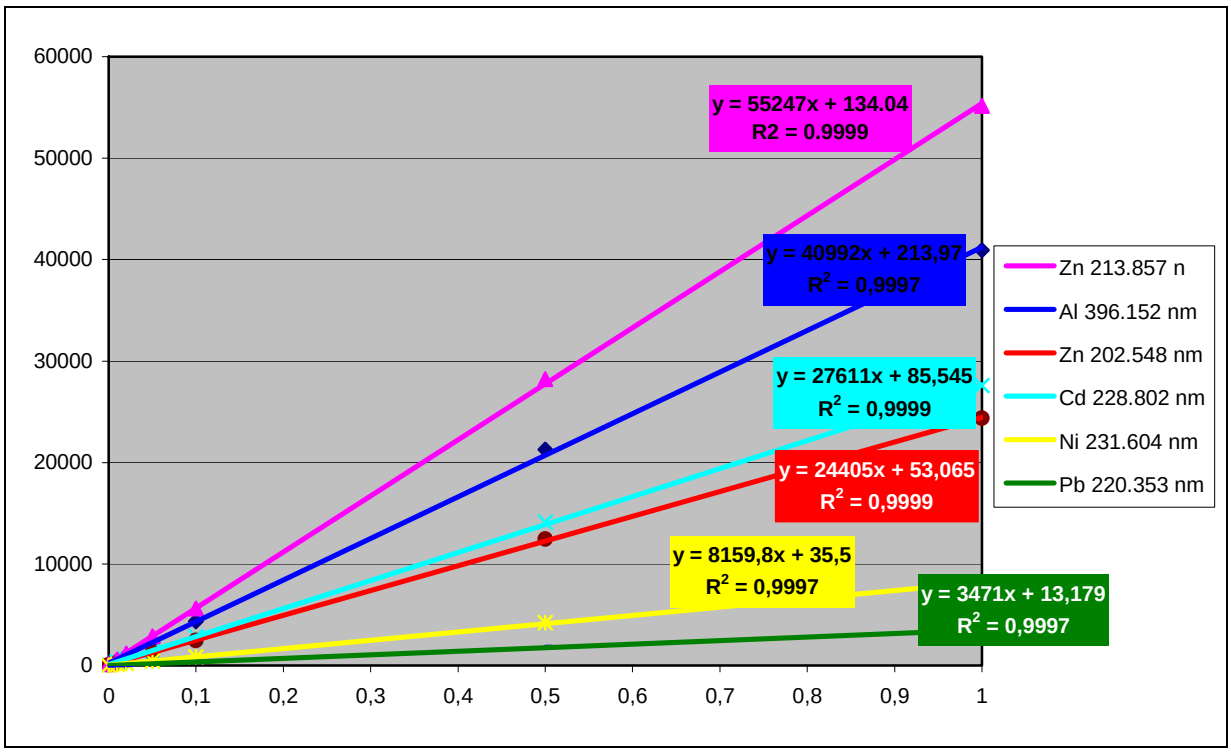

Abb. 10: Kalibrationsfunktionen (lineare Regression) nach Herstellung einer Standardreihe aus einem Merck VIII Multielementstandard (Varian VISTA)
(Ausgangskonzentration 100 mg/L; 6 Standardlösungen zwischen 0.01 und 1 mg/L)

Um zu überprüfen, wie präzise und genau das Verdünnungssystem mit schwierigeren, z.B. stärker viskosen Matrices wie Königswasser arbeitet, wurden verschiedene Verdünnungs- und Kalibrationsreihen hergestellt und mit der ICP OES gemessen. Da bei dieser Analysentechnik die Matrix aufgrund von Probentransport- und Anregungseffekten einen spürbaren Einfluss auf die Intensität der Signale hat, wurden verschiedene Strategien durchgeführt, um den Einfluss der Bestimmungsmethode beurteilen und minimieren zu können.

Königswasser als Probenmatrix wurde gewählt, da es eine der am häufigsten untersuchten Matrices in Routinelabors mit hohem Probendurchsatz ist, in denen automatische Verdünnungssysteme besonders sinnvoll eingesetzt werden können.

Zum einen wurden Multielementstandardlösungen mit Königswasser als Matrix hergestellt und synthetische, automatisch verdünnte Proben gegen diese Kalibration gemessen, zum anderen wurden Standardadditionsreihen in Königswasser hergestellt. In all diesen Lösungen wurde mit der für den klassischen Königswasseraufschluss nach DIN 38414 S7 typischen Konzentration (28 mL Königswasser auf 100 mL Probevolumen mit H_2O verdünnt) gearbeitet. Alle Lösungen wurden mit der ICP OES (Perkin Elmer OPTIMA 3000XL) gemessen.

Standardadditionen sind zwar keine gängige Methode in Umweltlabors für die Analyse von Königswasserproben, diese Kalibrationsstrategie wurde hier aber gewählt, um wie bereits erwähnt Einflüsse durch Matrixeffekte in der ICP OES ausschließen und damit eindeutig die Zuverlässigkeit des Verdünnungssystems überprüfen zu können.

Tab. 3: Kalibration mit 4 Standardlösungen, Stammlösung und Diluent mit Königswassermatrix (PerkinElmer OPTIMA3000XL)

Element und Wellenlänge (nm)		Korrelationskoeffizient (lineare Regression)
Ag	328.068	0.999994
Al	396.152	0.999997
Ca	317.933	0.999998
Ca	315.887	0.999999
Cd	228.802	1.000000
Cd	214.438	0.999999
Cr	267.716	0.999998
Cr	205.552	0.999998
Cu	327.396	0.999995
Cu	324.754	0.999998
Fe	238.204	1.000000
Mg	285.213	0.999999
Mg	280.270	0.999998
Mn	257.610	0.999996
Ni	232.003	0.999996
Ni	231.604	1.000000
Ni	221.647	0.999999
Zn	206.191	0.999995
Zn	213.856	0.999992

(Stammlösung 10 mg/L; Kalibrationslösungen 0.01mg/L, 0.02mg/L, 0.1mg/L, 1mg/L)

Tab. 4: Bestimmung der Konzentration von vier über automatische Verdünnung hergestellten synthetischen Proben in Königswassermatrix, bezogen auf die Kalibration in Tab. 3 (PerkinElmer OPTIMA 3000XL)

Element und Wellenlänge [nm]		Sollwert* [mg/L]	Probe 1 [mg/L]	Probe 2 [mg/L]	Probe 3 [mg/L]	Probe 4 [mg/L]
Ag	328.068	0.01	0.010	0.011	0.009	0.008
Al	396.152	0.01	0.013	0.016	0.015	0.014
Ca	317.933	0.01	0.011	0.014	0.014	0.011
Ca	315.887	0.01	0.011	0.014	0.014	0.013
Cd	228.802	0.01	0.012	0.015	0.013	0.011
Cd	214.438	0.01	0.012	0.015	0.013	0.011
Cr	267.716	0.01	0.011	0.013	0.010	0.008
Cr	205.552	0.01	0.011	0.013	0.011	0.008
Cu	327.396	0.01	0.011	0.014	0.012	0.010
Cu	324.754	0.01	0.011	0.014	0.012	0.010
Fe	238.204	0.01	0.011	0.014	0.013	0.012
Mg	285.213	0.01	0.011	0.015	0.013	0.011
Mg	280.270	0.01	0.011	0.015	0.012	0.011
Mn	257.610	0.01	0.011	0.014	0.012	0.011
Ni	232.003	0.01	0.011	0.016	0.013	0.012
Ni	231.604	0.01	0.012	0.014	0.011	0.012
Ni	221.647	0.01	0.013	0.014	0.010	0.010
Zn	206.191	0.01	0.012	0.015	0.013	0.012
Zn	213.856	0.01	0.013	0.015	0.013	0.012

*Merck IV Multielementstandard

Im Rahmen der in Konzentrationsbereichen von 10µg/L mit der ICP OES möglichen Genauigkeiten sind die Ergebnisse der 4 synthetischen Proben sehr gut, insbesondere wenn man berücksichtigt, dass die Proben durch 1:1000 Verdünnung mit einem kleinsten dosierten Volumen von 10 µL hergestellt wurden. Damit konnte gezeigt werden, dass sowohl die Dosierung von Königswasserlösungen problemlos durchgeführt werden kann als auch die Dosierung kleiner Volumina zuverlässig und reproduzierbar erfolgt.

Für die Königswasserlösungen wurde die Probeaufnahmegeschwindigkeit variiert, um deren Einfluss auf die Dosierung viskoser Lösungen zu untersuchen. Die Standardeinstellung der Software für einfache wässrige Lösungen liegt zwischen 20 und 40 mL/Min. Bei stärker viskosen Lösungen sollte eine langsamere Probenaufnahme für eine gleichmäßige Dosierung von Vorteil sein. Tab. 4 zeigt anhand von Standardadditionsreihen, die ebenfalls mit dem AutoDiluter-5.2 hergestellt und mit der ICP OES analysiert wurden, das bereits bei Probeaufnahmegeschwindigkeiten von 5-10 mL/Min. gute Ergebnisse erzielt werden (vgl. Programm Abb. 6 + 7).

Tab. 4: Ergebnisse von Standardadditionsreihen einer synthetischen Königswasserprobe, Königswasser als Diluent (PerkinElmer OPTIMA 3000XL)

	Probenaufnahme 5 mL/Min [mg/L]	Probenaufnahme 10 mL/Min [mg/L]	Sollwert* [mg/L]
Al 396.152	0.993	0.958	1
Ca 317.933	0.977	0.889	1
Ca 315.887	0.984	0.897	1
Cd 226.502	1.075	0.990	1
Cd 228.802	1.065	0.978	1
Cd 214.438	1.105	1.028	1
Cr 267.716	1.041	0.987	1
Cr 205.552	1.039	0.986	1
Cu 327.396	1.035	1.022	1
Cu 324.754	1.031	1.011	1
Fe 238.204	1.065	0.999	1
Mg 285.213	1.014	0.978	1
Mg 280.270	1.086	1.033	1
Mn 257.610	1.091	1.053	1
Ni 232.003	1.072	1.002	1
Ni 231.604	1.092	1.005	1
Ni 221.647	1.101	1.011	1
Pb 220.353	1.089	0.996	1
Zn 206.191	1.083	0.995	1
Zn 213.856	1.087	0.986	1
Zn 202.548	1.104	1.010	1

*Merck IV Multielementstandard

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Untersuchung wurde gezeigt, dass das automatische Verdünnungssystem „AutoDiluter-5.2“ der Firma ProLiquid GmbH, Überlingen, sehr zuverlässig und exakt die gewünschten Dosierungsprogramme erfüllt. Die Qualität der hergestellten Lösungen ist vergleichbar oder besser als eine Handdosierung mit kalibrierten Pipetten bei sehr konzentriertem und sauberem Arbeiten. Die automatische Verdünnung ist aber weniger störanfällig und bedeutet einen enormen Zeitgewinn im analytischen Labor.
Bei Abstimmung der Autosampler und Probentabletts für das Verdünnungssystem und das anschließend eingesetzte Analysengerät ist ein direkter Transfer der Proben im Tablett von einem Gerät zum anderen möglich.

Durch den großen Bereich dosierbarer Volumina, der durch Austausch der standardmäßig vorgegebenen Pumpenvolumina noch variiert werden kann, ist ein breiter Einsatz in analytischen Labors, insbesondere z.B. für alle Methoden der Atomspektrometrie (ICP OES, ICP-MS, AAS, usw.), sinnvoll.

5 Anhang

Abb. 11: Verfahrenskenndaten aus dem Statistikprogramm SQS für Cd 228 nm (Standardreihe zwischen 0.01 und 10 mg/L mit Autidiluter-5.2 hergestellt)

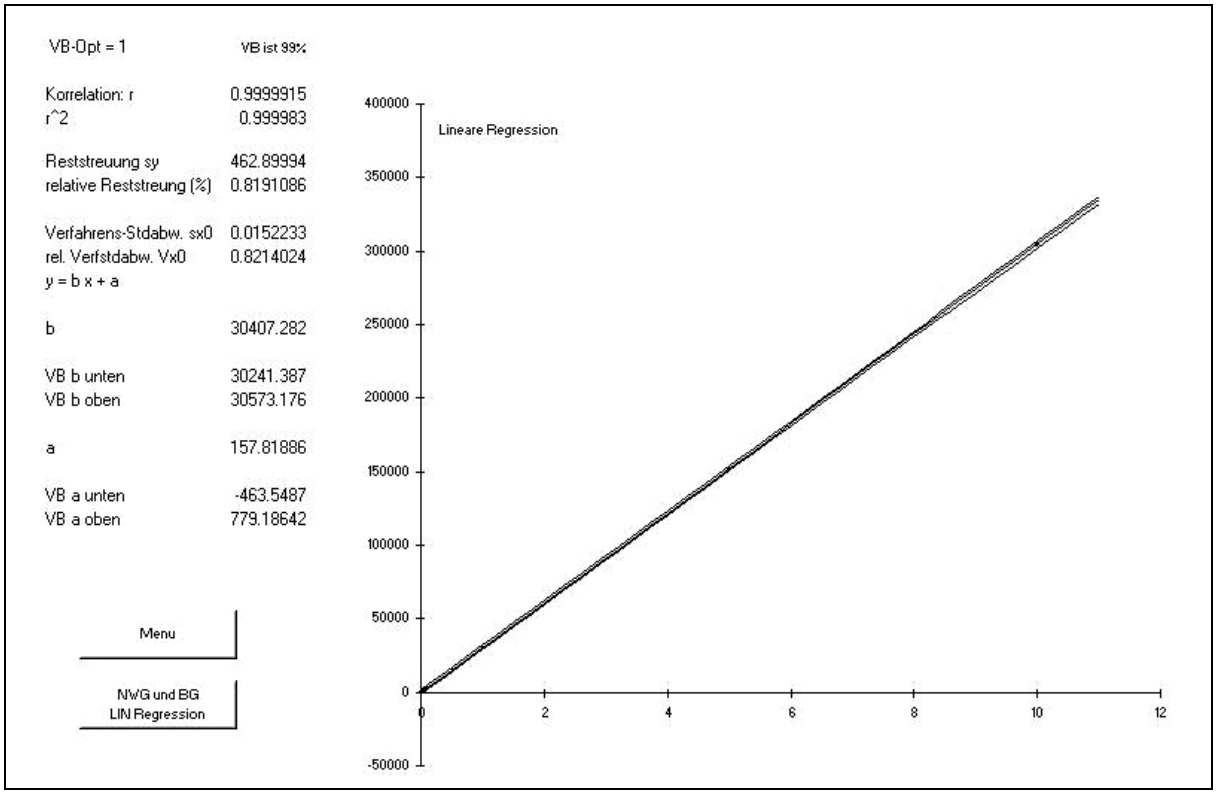

Abb. 12: Verfahrenskenndaten aus dem Statistikprogramm SQS für Cd 228 nm (Standardreihe zwischen 0.01 und 10 mg/L per Hand hergestellt)

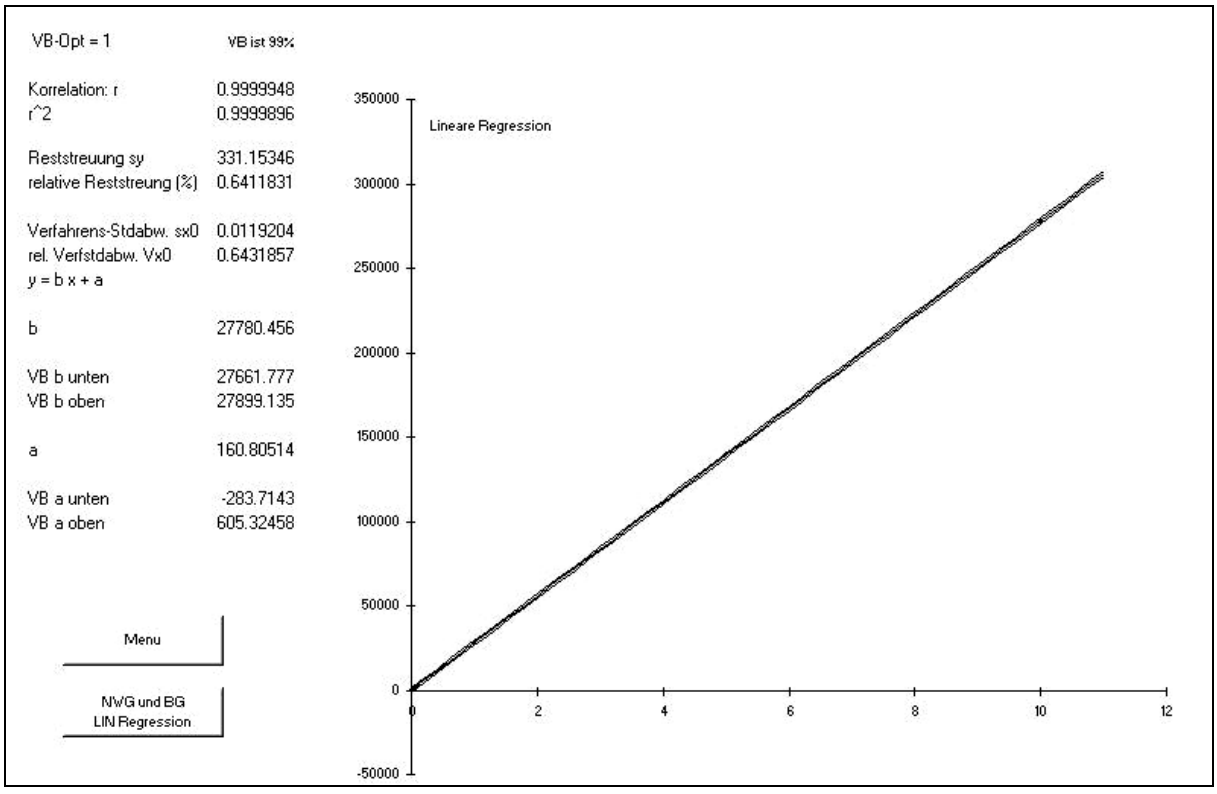

Abb. 13: Verfahrenskenndaten aus dem Statistikprogramm SQS für Cd 226 nm (Standardreihe zwischen 0.01 und 10 mg/L mit Autidiluter-5.2 hergestellt)

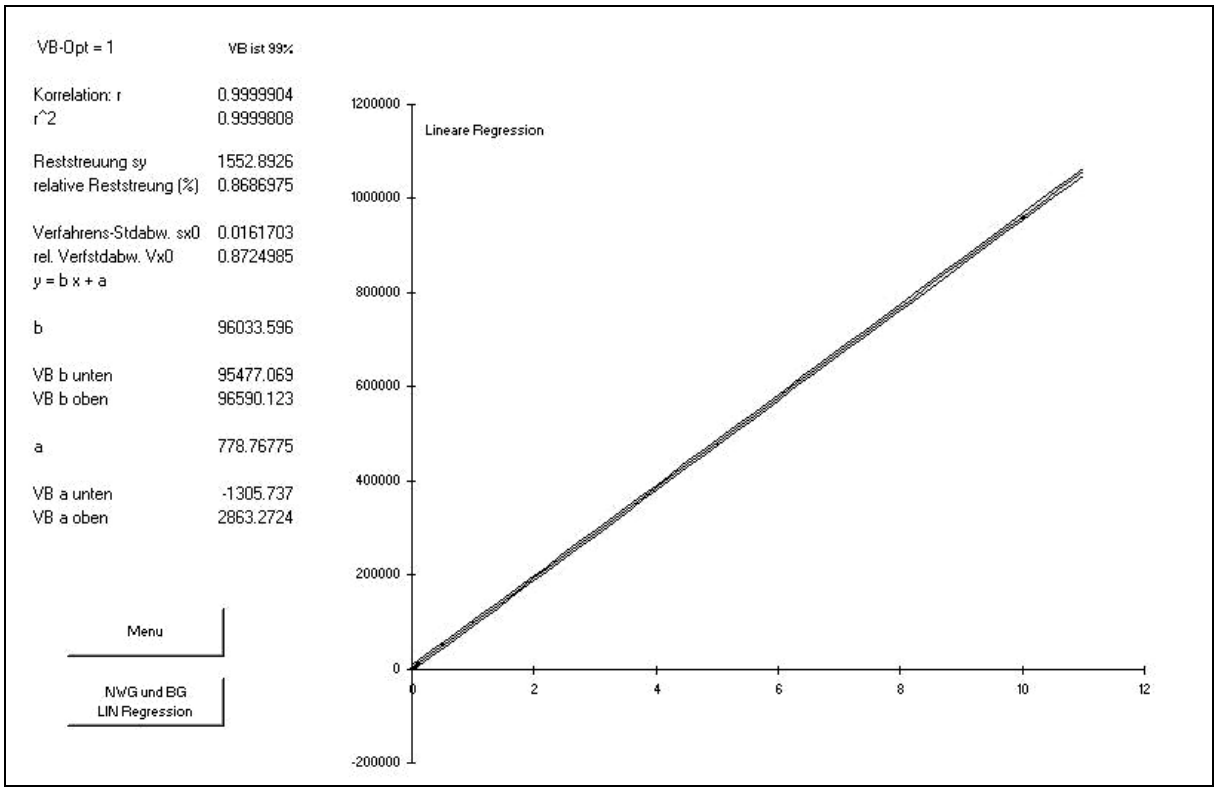
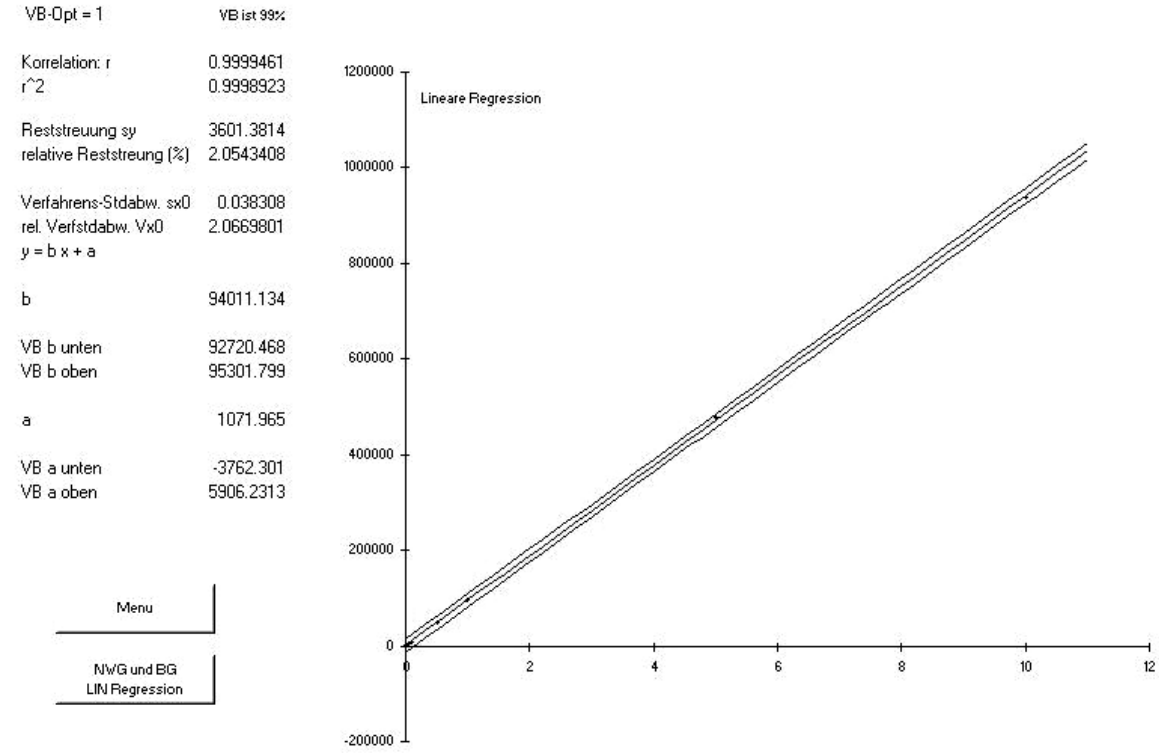
Abb. 14: Verfahrenskenndaten aus dem Statistikprogramm SQS für Cd 226 nm (Standardreihe zwischen 0.01 und 10 mg/L per Hand hergestellt)