



Bericht zur Herstellung und Zertifizierung eines Cadmium-Isotopenreferenzmaterials

Zertifiziertes Referenzmaterial BAM-I012

Koordinator: J. Vogl

**Herstellung und Probenvorbereitung: D. Becker, N. Janisch, M. Koenig
Messungen, Berechnungen und Berichterstellung: W. Pritzkow, J. Vogl**

Berlin, 19. Februar 2015

**BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Fachbereich 1.1 Anorganische Spurenanalytik
D-12200 Berlin**

Verkauf

e-mail: sales.crm@bam.de

internet: www.webshop.bam.de

ZUSAMMENFASSUNG

Dieser Bericht beschreibt die Herstellung und Zertifizierung einer Cadmiumlösung mit natürlicher Isotopenzusammensetzung. Für das Isotopen-Referenzmaterial sind sowohl die Isotopenverhältnisse als auch Isotopenhäufigkeiten und die molare Masse von Cadmium zertifiziert. Die Unsicherheiten sind erweiterte Messunsicherheiten $U = k \cdot u_c$ mit $k = 2$. Der Cadmium-Massenanteil in der Lösung wird als indikativer Wert angegeben mit einer erweiterten Messunsicherheit $U = k \cdot u_c$ mit $k = 4,5$.

Größe	Zertifizierte Werte	Unsicherheit
Isotopenverhältnis		
$n(^{106}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	0,09751	0,00007
$n(^{108}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	0,06951	0,00003
$n(^{110}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	0,97504	0,00010
$n(^{112}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	1,8835	0,0004
$n(^{113}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	0,95479	0,00016
$n(^{114}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	2,2437	0,0007
$n(^{116}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	0,58583	0,00026
Isotopenhäufigkeit		
$n(^{106}\text{Cd})/n(\text{Cd})$	0,012485	0,000009
$n(^{108}\text{Cd})/n(\text{Cd})$	0,008901	0,000004
$n(^{110}\text{Cd})/n(\text{Cd})$	0,124846	0,000016
$n(^{111}\text{Cd})/n(\text{Cd})$	0,128043	0,000013
$n(^{112}\text{Cd})/n(\text{Cd})$	0,24117	0,00004
$n(^{113}\text{Cd})/n(\text{Cd})$	0,122254	0,000022
$n(^{114}\text{Cd})/n(\text{Cd})$	0,28729	0,00006
$n(^{116}\text{Cd})/n(\text{Cd})$	0,07501	0,00004
Molare Masse		
$M(\text{Cd})$ in g/mol	112,41218	0,00018

Größe	Indikativer Wert	Unsicherheit
Cadmium-Massenanteil in der Lösung		
$w(\text{Cd})$ in mg/kg	994	5

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Zusammenfassung	3
Inhaltsverzeichnis	4
1 Einleitung.....	5
2 Nachfrage / Marktstudie	6
3 Herstellung des ZRM.....	6
3.1 Verwendete Geräte, Materialien und Chemikalien	6
3.2 Herstellung des Isotopenreferenzmaterials	6
4 Homogenität	7
5 Stabilität.....	7
6 Zertifizierungsanalysen	8
7 Unsicherheiten	11
8 Gebrauchsanweisung für das ZRM.....	11
9 Abkürzungsverzeichnis	12
10 Literatur	13

1 Einleitung

Cadmium ist ein chalkophiles und hoch volatiles Element und enthält sieben stabile Isotope und ein quasi-stabiles Isotop, welche Häufigkeiten von 0,0089 bis 0,2870 aufweisen. Die relativen Atommassen der Isotope liegen zwischen 106 und 116 und umfassen eine Massendifferenz von ca, 8,6 %. Das relative Atomgewicht von Cadmium beträgt 112,411(8) [1]. Das quasi stabile ^{113}Cd hat eine Halbwertszeit von $9 \cdot 10^{15}$ a (β^- 0,3 MeV),

Die Unsicherheiten für die einzelnen Cadmium-Isotopenhäufigkeiten, die 2000 durch die *Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights (CIAAW)* der *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* festgelegt wurden, bewegen sich zwischen 0,9 und 4,8 % [2]. Die bisher anerkannt besten Messungen zur Isotopie einer Einzelprobe von Cadmium wurden 1980 von Rosman et al. [3] durchgeführt. Diese Isotopenhäufigkeiten wurden in terrestrischen Mineralien und Meteoriten (Chondrite) bestimmt. Eine Nachvollziehbarkeit der IUPAC Werte von Cadmium auf Basis der angegebenen Literatur ist nur in eingeschränktem Maße möglich. Die angegebenen Unsicherheiten der Isotopenhäufigkeiten des Cadmiums dieser Messung weisen Werte zwischen 0,3 und 1,6 % auf.

Die genaue Analyse der Isotope von Cadmium in Meteoriten und terrestrischen Proben kann neue Hinweise auf Entwicklungsvorgänge, wie frühe Prozesse der Erdentstehung, oder der Evaporation/Kondensation von Cadmium im frühen Sonnensystem geben. Eine Unterscheidung zwischen einzelnen Mechanismen ist jedoch zur Zeit nur schwer möglich, da hierfür relative Messunsicherheiten von 10^{-3} und kleiner erforderlich sind, während die IUPAC-Werte relative Unsicherheiten um 10^{-2} aufweisen. Die IUPAC-Werte für die Isotopenhäufigkeiten und das Atomgewicht von Cadmium sowie deren Unsicherheiten werden auch bei der Elementquantifizierung mit Hilfe der IDMS (*isotope dilution mass spectrometry*) verwendet. In vielen Fällen machen die durch die IUPAC-Werte eingebrachten Unsicherheitsbeiträge den Hauptanteil eines berechneten Unsicherheits-Budgets für ein IDMS Ergebnis aus.

Eine genauere Kenntnis der Isotopenzusammensetzung des natürlichen Cadmiums sowie ein entsprechendes zertifiziertes Isotopenreferenzmaterial mit relativen Unsicherheiten von 10^{-3} sind daher unbedingt erforderlich, um offene Fragen in der Geo- und Kosmochemie zu klären und um das volle Potential der IDMS auszuschöpfen. Um dies zu ermöglichen wurde in einem kombinierten Projekt einerseits das Atomgewicht bzw. die Isotopenzusammensetzung von terrestrischem Cadmium neu bestimmt [4] und andererseits wurde ein Cadmium-Isotopenreferenzmaterial hergestellt und zertifiziert.

2 Nachfrage / Marktstudie

Im Zuge der Neubestimmung des Cadmium-Atomgewichtes bot es sich an mit relativ geringem Aufwand ein Cadmium-Isotopenreferenzmaterial herzustellen und zu zertifizieren. Dieses Isotopenreferenzmaterial ist für die Lösung geo- und kosmochemischer Fragestellungen dringend erforderlich und für IDMS-Anwendungen äußerst wünschenswert, wie von verschiedenen Arbeitsgruppen versichert wurde. Das Isotopenreferenzmaterial dient zusätzlich als Bezugspunkt für relative Messungen (Nullpunkt der Delta-Skala) und konnte daher aufgrund entsprechender Nachfrage bereits vor Abschluss der Zertifizierung mehrfach verkauft werden.

3 Herstellung des ZRM

3.1 Verwendete Geräte, Materialien und Chemikalien

Die Bestimmung von Isotopenvariationen ist generell sehr kontaminationsanfällig, da jede Kontaminationen das Isotopenverhältnis verändert und dieser Effekt in der Regel nicht korrigiert werden kann. Daher müssen Kontaminationen soweit wie möglich vermieden werden, Aus diesem Grund wurden alle Arbeiten unter Verwendung von speziell gereinigten Kunststoff-Geräten (PFA: Flaschen, Becher, Mikrogefäße; PE: Pipettenspitzen, Filtrationstrichter; PP: Messkolben) durchgeführt. Details über den Reinigungsprozess können der Literatur [5] entnommen werden. Salpetersäure wurde zweifach oberflächendestilliert und Wasser wurde ausschließlich als Reinstwasser (18,2 M Ω ·cm) eingesetzt.

3.2 Herstellung des Isotopenreferenzmaterials

Als Ausgangsmaterial wurde hochreines Cadmium-Metall von *Alfa Aesar - A Johnson Matthey Company* bezogen. Das Material (Lab. Nr. 2246) hat eine nominelle Reinheit von mindestens 99,9999 % (Metallbasis) und liegt in Form von „Tränen“ mit einer Masse von jeweils 50 mg bis 250 mg vor. Ca. 1 g dieses Materials wurde in einer 1 L PFA-Flasche in konzentrierter, oberflächendestillierter HNO₃ aufgelöst und so auf 1 L aufgefüllt, dass eine Säurekonzentration von 1 mol/L resultiert. Die Lösung wurde dann mit einer peristaltischen Pumpe in Quarzampullen gepumpt. Die Pumpschläuche wurden durch vorheriges 30-minütiges Pumpen einer separat genommenen Menge derselben Lösung konditioniert. Der Füllprozess wurde vor Beginn überprüft, um eine Mindestfüllmenge von 7 mL zu garantieren. Nach dem Befüllen wurden die Quarzampullen im Eisbad gekühlt, um Verdunstungsverluste beim Zuschmelzen der Ampullen zu vermeiden. Es wurden ca. 80 Ampullen BAM-I012 produziert. Der Cd-Massenanteil in der Lösung wurde an Ampulle Nr. 1 mit IDMS bestimmt.

Tabelle1: Einzelwerte des in Ampulle Nr. 1 mit IDMS bestimmten Cd-Massenanteils mit den jeweiligen kombinierten Standardunsicherheiten u_c

Probe	Cd-Massenanteil in mg/kg	
	Wert	u_c
2246/10	993,7	1,1
2246/11	993,3	1,2
2246/13	993,6	1,1
2246/14	993,4	1,1
2246/15	993,8	1,1
Mittelwert	993,6	
σ_n	0,09	
\bar{u}	1,12	
$u_{\text{gesamt}} (k = 1)$	1,12	
$U_{\text{gesamt}} (k = 4,5)$	5,0	
$U_{\text{gesamt}} (k = 4,5) \text{ rel,}$	0,50 %	

Der Cd-Massenanteil in der Lösung wird nur als indikativer Wert angegeben, da er nur in einer Ampulle bestimmt wurde. Da die Messwertverteilung nicht eindeutig bestimmt werden kann, wird der Erweiterungsfaktor in einer konservativen Schätzung, die alle möglichen Verteilungen beinhaltet, auf den Wert 4,5 gesetzt.

4 Homogenität

Das vorliegende Isotopen-ZRM wurde wie bereits beschrieben durch Auflösen reiner, homogener Cadmium-Metalle hergestellt. Liegt in einer Lösung nur eine Spezies des gesuchten Elementes vor, wie in diesem Fall, bzw. stehen alle vorliegenden Spezies mit einander im Gleichgewicht, so ist davon auszugehen, dass sich ebenfalls ein Gleichgewicht bezüglich der Isotopenverteilung einstellt. Die Lösung ist dann bezüglich ihrer Isotopenverteilung homogen. Die zur Bestimmung der Isotopenzusammensetzung in der Stammlösung und in den Ampullen Nr. 20 und Nr. 80 durchgeführten Messungen ergaben darüber hinaus keinen Hinweis auf eine mögliche Inhomogenität (siehe auch Bemerkung in Kap. 6). Ein Unsicherheitsbeitrag für die Inhomogenität der Lösung geht daher nicht in die Gesamtunsicherheit ein.

5 Stabilität

Langjährige Erfahrung (ca. 20 Jahre) mit den BAM-Spike- und Rückspike-Lösungen sowie Arbeiten am IRMM und NIST zur Herstellung und Lagerung von Einzelementlösungen zeigen, dass angesäuerte wässrige Lösungen im mg/kg Bereich in der Regel über längere Zeiträume (10 Jahre und mehr) sowohl bezüglich des Gehaltes als auch der

Isotopenverhältnisse stabil gelagert werden können. Bei dem Material NIST SRM 3108, einer ampullierten Cd-Lösung mit ca. 10 mg/g, wird eine Haltbarkeit von 12 Jahren angegeben. Das Material IRMM-622, eine Cd-Lösung mit ca. 1 µg/g, wurde 1997 zertifiziert und wird 2014 unverändert verkauft. Die BAM-Spike und Rückspike-Lösungen, in PFA-Flaschen gewichtskontrolliert gelagert, sind seit 1995 stabil.

Die Stabilität derartiger Lösungen wird nur durch Kontamination, Adsorption an Gefäßwänden und Verdunstung des Lösungsmittels beeinträchtigt. Durch Verwendung speziell gereinigter und geschlossener Behältnisse werden Kontaminationen bis zum erstmaligen Gebrauch durch den Kunden verhindert. Adsorption an Gefäßwänden spielt hier keine Rolle, da als Behältermaterial Quarzglas eingesetzt wurde und da die Cd-Konzentration ca. 1 g/kg beträgt. Die Verdunstung von Lösungsmittel kann vollständig ausgeschlossen werden, da die Lösungen in Quarzglasampullen eingeschmolzen sind.

Für BAM-I012 wird daher kein Unsicherheitsbeitrag für Instabilität erhoben. Die Haltbarkeit wird mit 20 Jahren angegeben.

6 Zertifizierungsanalysen

Die Messungen für die Bestimmung der Cadmium-Isotopenverhältnisse wurden mit dem Thermionen-Massenspektrometer Sector 54 (Micromass, Manchester, UK) und dem induktiv gekoppelten Plasma Massenspektrometer IsoProbe (Micromass, Manchester, UK) durchgeführt. Durch die Verwendung eines Multikollektorsystems werden die Ionenströme aller Cadmiumisotope gleichzeitig gemessen. Die Messtechnik wurde im Detail von Pritzkow et al. [4] beschrieben.

Tabelle 2: Beobachtete Isotopenverhältnisse von BAM-I012 mit MC-TIMS und MC-ICPMS, die relative Standardabweichung des Mittelwertes, $s_{m,rel}$, sowie die Korrekturfaktoren für die Massenfraktionierung am MC-TIMS (in Klammern angegeben: s_m für die Isotopenverhältnisse, Standardunsicherheit u_c für K_i).

Isotopenverhältnis	$R_{oi,IC}$	$s_{m,rel}$ in %	$R_{oi,TI}$	$s_{m,rel}$ in %	K_i
$n(^{106}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	0,087677(4)	0,0046	0,098976(33)	0,033	0,985186(40)
$n(^{108}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	0,065087(3)	0,0046	0,070130(15)	0,021	0,991204(40)
$n(^{110}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	0,949930(9)	0,0009	0,977970(43)	0,004	0,996999(20)
$n(^{112}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	1,906701(17)	0,0009	1,87822(11)	0,006	1,002821(60)
$n(^{113}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	0,984484(19)	0,0019	0,948970(76)	0,008	1,006138(30)
$n(^{114}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	2,369790(85)	0,0036	2,22458(29)	0,013	1,008598(40)
$n(^{116}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	0,636551(21)	0,0033	0,57775(13)	0,023	1,013980(20)

Die massenspektrometrischen Messungen lieferten beobachtete Isotopenverhältnisse, die durch die Massenfraktionierung (TIMS) bzw. Massendiskriminierung (ICPMS) verfälscht sind. Die erforderlichen Korrekturfaktoren können nur mit einem Isotopenreferenzmaterial bestimmt werden. Da für Cadmium bis jetzt kein Isotopenreferenzmaterial zur Verfügung stand, mussten synthetische Mischungen aus gereinigten Cd-Isotopenmaterialien gravimetrisch hergestellt werden. Die Cd-Isotopenmaterialien sollten bezüglich eines Isotops möglichst hoch (< 90 %) angereichert sein. Diese synthetischen Mischungen wurden im Rahmen der Neubestimmung des Atomgewichts von Cd hergestellt [4]. Mit diesen Mischungen wurden die Massenfraktionierungsfaktoren für die MC-TIMS bestimmt und berechnet, die dann in Gleichung 1 verwendet wurden.

$$R_{ti} = K_i \cdot R_{oi,TI} \quad \text{Gl. 1}$$

Sowohl bei MC-TIMS als auch bei MC-ICPMS wurden neben der Stammlösung auch die Ampullen mit der Nr. 20 und 80 gemessen: Im Falle von MC-TIMS wurden 24 Einzelmessungen durchgeführt, im Falle von MC-ICPMS wurden über 35 Einzelmessungen durchgeführt.

In der Tabelle 2 sind jeweils die Mittelwerte der beobachteten Isotopenverhältnisse von BAM-I012 angegeben. Die MC-ICP-MS Messungen, $R_{oi,IC}$, zeigen für die natürlichen Cd-Materialien eine bessere Reproduzierbarkeit als die MC-TIMS Messungen, $R_{oi,TI}$, (Tab. 2), wurden aber für die Zertifizierung nicht verwendet, da die Massenfraktionierungsfaktoren der TIMS nicht direkt auf die MC-ICPMS anwendbar sind. Die beobachteten Isotopenverhältnisse, $R_{oi,IC}$, sind jedoch aufgeführt, da sie eine Information zur Homogenität der Lösung liefern. Für die Zertifizierungsanalysen wurden die mit MC-TIMS beobachteten Isotopenverhältnisse, $R_{oi,TI}$, (Tab. 2) verwendet und entsprechend nach Gleichung 1 korrigiert. Die daraus resultierenden Isotopenverhältnisse R_{ti} sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 3: Atomgewichte der Cadmium-Isotope nach Audi und Wapstra [8]

Isotop	Atomgewicht	Standardunsicherheit
¹⁰⁶ Cd	105,906 459	0,000 006
¹⁰⁸ Cd	107,904 184	0,000 006
¹¹⁰ Cd	109,903 002 1	0,000 002 9
¹¹¹ Cd	110,904 178 1	0,000 002 9
¹¹² Cd	111,902 757 8	0,000 002 9
¹¹³ Cd	112,904 401 7	0,000 002 9
¹¹⁴ Cd	113,903 358 5	0,000 002 9
¹¹⁶ Cd	115,904 756	0,000 003

Aus R_{ii} kann nun die Isotopenhäufigkeit H_{111} sowie die anderen Isotopenhäufigkeiten H_i berechnet werden (Gl. 2). Mit den Isotopenhäufigkeiten und den Atomgewichten der Isotope nach Audi und Wapstra (Tab. 3 [8]) können mit Gleichung 3 und 4 die relative Atommasse sowie die molare Masse von Cadmium berechnet werden. Die Isotopenverhältnisse R_{ii} , die Isotopenhäufigkeiten H_i und die molare Masse $M(\text{Cd})$ sind in Tabelle 4 jeweils mit ihrer kombinierten Standardunsicherheit u_c , den erweiterten Unsicherheiten U sowie den relativen erweiterten Unsicherheiten U_{rel} angegeben.

$$H_b = \frac{1}{\sum_a R_{ii}} \quad \text{Gl. 2}$$

$$A_r(\text{Cd}) = \sum_i H_i \cdot A_{r,i} \quad \text{Gl. 3}$$

$$M(\text{Cd}) = A_r(\text{Cd}) \cdot N_A \cdot u \quad \text{Gl. 4}$$

Parameter, Indices und Abkürzungen sind in Kapitel 9 „Abkürzungsverzeichnis“ erläutert.

Tabelle 4: Isotopenverhältnisse, Isotopenhäufigkeiten und molare Masse von Cadmium in BAM-I012

	Zertifizierte Werte	u_c (k = 1)	U (k = 2)	U_{rel} (k = 2)
Isotopenverhältnis				
$n(^{106}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	0,097510	0,000033	0,000066	0,067 %
$n(^{108}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	0,069513	0,000015	0,000030	0,044 %
$n(^{110}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	0,975035	0,000047	0,000094	0,0097 %
$n(^{112}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	1,883518	0,000158	0,000316	0,017 %
$n(^{113}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	0,954795	0,000082	0,000164	0,017 %
$n(^{114}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	2,243707	0,000306	0,000612	0,027 %
$n(^{116}\text{Cd})/n(^{111}\text{Cd})$	0,585827	0,000132	0,000264	0,045 %
Isotopenhäufigkeit				
$n(^{106}\text{Cd})/n(\text{Cd})$	0,012485	0,000004	0,000009	0,072 %
$n(^{108}\text{Cd})/n(\text{Cd})$	0,008901	0,000002	0,000004	0,044 %
$n(^{110}\text{Cd})/n(\text{Cd})$	0,124846	0,000008	0,000016	0,013 %
$n(^{111}\text{Cd})/n(\text{Cd})$	0,128043	0,000006	0,000013	0,010 %
$n(^{112}\text{Cd})/n(\text{Cd})$	0,241170	0,000019	0,000038	0,016 %
$n(^{113}\text{Cd})/n(\text{Cd})$	0,122254	0,000011	0,000022	0,018 %
$n(^{114}\text{Cd})/n(\text{Cd})$	0,287290	0,000029	0,000058	0,020 %
$n(^{116}\text{Cd})/n(\text{Cd})$	0,075011	0,000016	0,000032	0,043 %
Molare Masse				
$M(\text{Cd})$ in g/mol	112,412180	0,000090	0,000180	0,00016 %

Weitere Details zur Herstellung der synthetischen Mischungen und der Berechnung sind in der Arbeit „The isotope abundances and the atomic weight of cadmium by a metrological approach“ [4] beschrieben.

7 Unsicherheiten

Die Rückführbarkeit aller Messwerte wird durch gravimetrische Kontrolle und durch Verwendung von synthetischen Isotopenmischungen gewährleistet. Alle zertifizierten Größen sind von einem kompletten Unsicherheitsbudget begleitet, welches unter Berücksichtigung der ISO- und EURACHEM-Richtlinien [7,8] erstellt wurde.

Alle angegebenen Unsicherheiten sind Standardmessunsicherheiten oder erweiterte Messunsicherheiten (Erweiterungsfaktor $k=2$), sofern nicht anders vermerkt. Die Berechnung der Messunsicherheiten wurde mit dem Programm "GUM Workbench" [9] durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten dabei nach den Gleichungen 1 bis 8 (Kapitel 6). Das Messunsicherheitsbudget für die molare Masse von Cd, $M(\text{Cd})$ ist im Anhang 1 aufgeführt. Daraus sind auch die Messunsicherheiten für die Isotopenverhältnisse und die Isotopenhäufigkeiten ersichtlich.

8 Gebrauchsanweisung für das ZRM

Um die zertifizierten Werte gewährleisten zu können, sollten folgende Hinweise beachtet werden:

- Die Ampullen sollten unter normalen Laborbedingungen gelagert werden.
- Jede Kontamination verändert das zertifizierte Isotopenverhältnis und ist daher zu vermeiden.
- Vor dem Öffnen sollte die Ampulle zur Homogenisierung geschüttelt werden. Anschließend sollte sie außen gereinigt werden, um Staub zu entfernen (Abwischen genügt).
- Das Öffnen der Flaschen sollte immer unter staubfreien Bedingungen erfolgen.
- Nach dem Öffnen der Ampulle sollte die Lösung mit einer gereinigten Spritze oder Pipette entnommen werden und in eine gereinigte PFA-Flasche überführt werden.

9 Abkürzungsverzeichnis

Verwendete Parameter und Indices:

Der Index i steht für das Isotopenverhältnisse ($^{i}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$), TI für MC-TIMS Messungen und IC für MC-ICP-MS Messungen.

K_i	Massenfractionierungsfaktor MC-TIMS
K_{Di}	Massendiskriminierungsfaktor MC-ICP-MS
K_{Gi}	Gerätefaktor zwischen MC-TIMS und MC-ICP-MS
$R_{oi,IC}$	Mit MC-ICP-MS beobachtete Isotopenverhältnisse
$R_{oi,TI}$	Mit MC-TIMS beobachtete Isotopenverhältnisse
R_{ti}	Korrigierte, sogenannte absolute (wahre) Isotopenverhältnisse zur Basis 111
H_{111}	Häufigkeit des Isotopes 111
$A_{r,i}$	Relative Atommasse des Isotopes i
$A_r(\text{Cd})$	Relative Atommasse von Cd
$M(\text{Cd})$	Molare Masse von Cadmium
N_A	Avogadro-Konstante
u	atomare Masseneinheit

Verwendete Abkürzungen:

CIAAW	Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights
IDMS	Isotope Dilution Mass Spectrometry
IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements, EU
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MC-TIMS	Thermionen-Massenspektrometer mit Multikollektor-Anordnung
MC-ICPMS	Induktiv gekoppeltes Plasma Massenspektrometer mit Multikollektor-Anordnung
NIST	National Institute of Standards and Technology, USA
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PFA	Perfluoralkoxy-Polymer
SRM	Standard Reference Material, eingetragenes Warenzeichen von NIST

10 Literatur

- 1 Loss R.D., *Atomic weights of the elements 2001 (IUPAC Technical Report)*, Pure Appl. Chem. 75 (2003) 1107-1122
- 2 de Laeter J.R., Böhlke J.K., De Bièvre P., Hidaka H., Peiser H.S., Rosman K.J.R., Taylor P.D.P., *Atomic weights of the elements, Review 2000 (IUPAC Technical Report)*, Pure Appl. Chem. 75 (2003) 683-800
- 3 Rosman K.J.R., Barnes I.L., Moore L.J., Gramlich J.W., *Isotope composition of Cd, Ca and Mg in the Brownfield Chondrite*, *Geochem. J.* 14 (1980) 269–277
- 4 Pritzkow W., Wunderli S., Vogl J., Fortunato G., *The isotope abundances and the atomic weight of cadmium by a metrological approach*, *Int. J. Mass Spectrom.* 261 (2007) 74-85
- 5 Klingbeil P., Vogl J., Pritzkow W., Riebe G., Müller J., *Comparative studies on the certification of reference materials by ICP-MS and TIMS using isotope dilution procedures*, *Anal. Chem.* 73 (2001) 1881-1888
- 6 Audi G., Wapstra A., Thibault C., *The Ame2003 atomic mass evaluation (II)*, *Nucl. Phys.* A729 (2003) 337-676
- 7 International Standardization Organization (1995) *Guide to Expression of Uncertainty in Measurement*, ISO, Geneva
- 8 EURACHEM (2000) *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, LGC, Teddington, UK
- 9 Metrodata GmbH, Internet Homepage: <http://www.metrodata.de>, Weil am Rhein, Germany

**Anhang 1: Messunsicherheitsbudget für die molare Masse von Cadmium,
M(Cd), in BAM-I012**

Bemerkungen:

Atomgewichte der Isotope:	IUPAC Werte
$R_o(i/111)$:	Mittelwert von TIMS-Messung (PR445 - PR449), n = 24
Cd-Lösung:	BAM-I012
K-Werte:	aus den synthetischen Isotopenmischungen, Iteration

Modell Gleichung:

$$A_r(\text{Cd}) = (R_{t106} * A_r(^{106}\text{Cd}) + R_{t108} * A_r(^{108}\text{Cd}) + R_{t110} * A_r(^{110}\text{Cd}) + R_{t111} * A_r(^{111}\text{Cd}) + R_{t112} * A_r(^{112}\text{Cd}) +$$

$$R_{t113} * A_r(^{113}\text{Cd}) + R_{t114} * A_r(^{114}\text{Cd}) + R_{t116} * A_r(^{116}\text{Cd})) / \text{SumR} ;$$

$$\text{SumR} = R_{t106} + R_{t108} + R_{t110} + R_{t111} + R_{t112} + R_{t113} + R_{t114} + R_{t116} ;$$

$$R_{t106} = K_{t106} * R_{o106} ;$$

$$R_{t108} = K_{t108} * R_{o108} ;$$

$$R_{t110} = K_{t110} * R_{o110} ;$$

$$R_{t112} = K_{t112} * R_{o112} ;$$

$$R_{t113} = K_{t113} * R_{o113} ;$$

$$R_{t114} = K_{t114} * R_{o114} ;$$

$$R_{t116} = K_{t116} * R_{o116} ;$$

$$h_{t106} = R_{t106} / \text{SumR} ;$$

$$h_{t108} = R_{t108} / \text{SumR} ;$$

$$h_{t110} = R_{t110} / \text{SumR} ;$$

$$h_{t111} = R_{t111} / \text{SumR} ;$$

$$h_{t112} = R_{t112} / \text{SumR} ;$$

$$h_{t113} = R_{t113} / \text{SumR} ;$$

$$h_{t114} = R_{t114} / \text{SumR} ;$$

$$h_{t116} = R_{t116} / \text{SumR} ;$$

Größe	Wert	Standard- unsicherhei t	Einheit	Type A/B	Beschreibung	Index
$A_r(^{106}\text{Cd})$	105,9064590	$6,0 \cdot 10^{-6}$	1	B	Atomgewicht von ^{106}Cd	0,0 %
$A_r(^{108}\text{Cd})$	107,9041840	$6,0 \cdot 10^{-6}$	1	B	Atomgewicht von ^{108}Cd	0,0 %
$A_r(^{110}\text{Cd})$	109,9030021	$2,9 \cdot 10^{-6}$	1	B	Atomgewicht von ^{110}Cd	0,0 %
$A_r(^{111}\text{Cd})$	110,9041781	$2,9 \cdot 10^{-6}$	1	B	Atomgewicht von ^{111}Cd	0,0 %
$A_r(^{112}\text{Cd})$	111,9027578	$2,9 \cdot 10^{-6}$	1	B	Atomgewicht von ^{112}Cd	0,0 %
$A_r(^{113}\text{Cd})$	112,9044017	$2,9 \cdot 10^{-6}$	1	B	Atomgewicht von ^{113}Cd	0,0 %
$A_r(^{114}\text{Cd})$	113,9033585	$2,9 \cdot 10^{-6}$	1	B	Atomgewicht von ^{114}Cd	0,0 %
$A_r(^{116}\text{Cd})$	115,9047560	$3,0 \cdot 10^{-6}$	1	B	Atomgewicht von ^{116}Cd	0,0 %
R_{0106}	0,098976	$33 \cdot 10^{-6}$	1	A	Beobachtetes Isotopenverhältnis $^{106}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	9,1 %
R_{0108}	0,070130	$15 \cdot 10^{-6}$	1	A	Beobachtetes Isotopenverhältnis $^{108}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	0,9 %
R_{0110}	0,977970	$43 \cdot 10^{-6}$	1	A	Beobachtetes Isotopenverhältnis $^{110}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	2,3 %
R_{0112}	1,878220	$110 \cdot 10^{-6}$	1	A	Beobachtetes Isotopenverhältnis $^{112}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	0,6 %
R_{0113}	0,948970	$76 \cdot 10^{-6}$	1	A	Beobachtetes Isotopenverhältnis $^{113}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	0,3 %
R_{0114}	2,224580	$290 \cdot 10^{-6}$	1	A	Beobachtetes Isotopenverhältnis $^{114}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	38,5 %
R_{0116}	0,577750	$130 \cdot 10^{-6}$	1	A	Beobachtetes Isotopenverhältnis $^{116}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	42,9 %
K_{t106}	0,985186	$40 \cdot 10^{-6}$	1	B	Faktor für die Korrektur der Massen- fraktionierung auf $^{106}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	0,1 %
K_{t108}	0,991204	$40 \cdot 10^{-6}$	1	B	Faktor für die Korrektur der Massen- fraktionierung auf $^{108}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	0,0 %
K_{t110}	0,996999	$20 \cdot 10^{-6}$	1	B	Faktor für die Korrektur der Massen- fraktionierung auf $^{110}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	0,5 %
K_{t112}	1,002821	$60 \cdot 10^{-6}$	1	B	Faktor für die Korrektur der Massen- fraktionierung auf $^{112}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	0,7 %
K_{t113}	1,006138	$30 \cdot 10^{-6}$	1	B	Faktor für die Korrektur der Massen- fraktionierung auf $^{113}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	0,0 %
K_{t114}	1,008598	$40 \cdot 10^{-6}$	1	B	Faktor für die Korrektur der Massen- fraktionierung auf $^{114}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	3,6 %
K_{t116}	1,013980	$20 \cdot 10^{-6}$	1	B	Faktor für die Korrektur der Massen- fraktionierung auf $^{116}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	0,3 %
R_{t106}	0,097510	$33 \cdot 10^{-6}$	1	B	Isotopenverhältnis $^{106}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	
R_{t108}	0,069513	$15 \cdot 10^{-6}$	1	B	Isotopenverhältnis $^{106}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	
R_{t110}	0,975035	$47 \cdot 10^{-6}$	1	B	Isotopenverhältnis $^{106}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	
R_{t111}	1	0	1	const	Isotopenverhältnis $^{111}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	
R_{t112}	1,883518	$158 \cdot 10^{-6}$	1	B	Isotopenverhältnis $^{106}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	
R_{t113}	0,954795	$82 \cdot 10^{-6}$	1	B	Isotopenverhältnis $^{106}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	
R_{t114}	2,243707	$306 \cdot 10^{-6}$	1	B	Isotopenverhältnis $^{106}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	
R_{t116}	0,585827	$132 \cdot 10^{-6}$	1	B	Isotopenverhältnis $^{106}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	
$SumR$	7,809905	$382 \cdot 10^{-6}$	1	B	Summe aller Isotopenverhältnisse zur Basis 111	
$A_r(\text{Cd})$	112,412180	$90 \cdot 10^{-6}$				