

6 Experimenteller Teil II – Extraktion und Anreicherung schwermetallhaltiger Gase

Zur Extraktion von Quecksilber aus Quecksilberdampf wird eine Vier-Loch-Chromatomembran-Zelle mit 4-molarer salpetersaurer Lösung gefüllt. Der Quecksilberdampf wird aus einer gasdichten Spritze in die Chromatomembran-Zelle injiziert. Das Volumen der Spritze beträgt 100 ml. Um eine konstante Strömungsgeschwindigkeit des Gases in das System zu gewährleisten, wird mittels einer peristaltischen Pumpe ein Unterdruck erzeugt, der den Kolben der Spritze kontinuierlich in Bewegung setzt. So gelangt das Gas aus der Spritze - quasi automatisiert - über einen PTFE-Schlauch in die Chromatomembran-Zelle. Die Strömungsgeschwindigkeit der salpetersauren Extraktions-Lösung durch die Zelle wird mit einer Drehschieberpumpe geregelt. Am Gas-Ausgang der Chromatomembran-Zelle sind Waschflaschen mit Absorptionslösung installiert, die das Quecksilber auffangen, das nicht extrahiert wird. Anschließend wird die Konzentration des Quecksilbers in der Extraktions-Lösung bestimmt. Die folgende Abbildung zeigt den Versuchsaufbau für die Injektion des Quecksilberdampfes in die Chromatomembran-Zelle (Abb. 6-1).

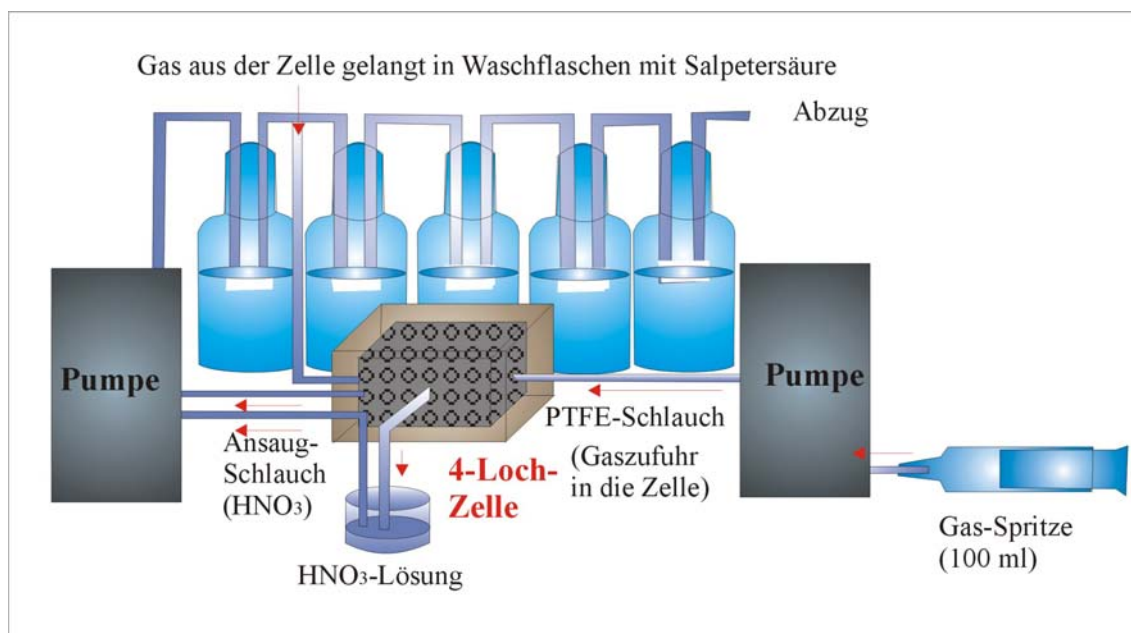


Abb. 6-1: Injektion von Hg-Dampf in die Chromatomembran-Zelle

Das Gas kann jedoch nicht die befüllte Zelle durchdringen. Dieses führt zu einem „Durchbrechen“ der Zelle, d.h. es können keine geeigneten Druckverhältnisse von

polarer und unpolare Phase in der Zelle aufgebaut werden und das Gas strömt am selben Ausgang der Zelle aus, wie die polare Phase.

Die Lösung dieses Problems kann nur in einer Verstärkung des Gasdrucks bestehen, da das Gas auch dann nicht durch die Zelle zum Gas-Ausgang gelangt, wenn die salpetersaure Lösung in der Zelle nicht bewegt wird. Dieses führt zum Aufbau eines Fließsystems, in dem ein Trägergas die Probe zum Extraktionskörper transportiert. Der Gasdruck des Trägergases kann dabei sehr variabel eingestellt werden, zum Beispiel mittels eines Feinventils an einer Gasflasche. So ergibt sich zwangsläufig der Aufbau, der in der theoretischen Einführung in die Fließinjektionsanalyse beschrieben worden ist. Das Trägergas, das mit der Probe nicht reagieren darf, strömt in gleichem Maße kontinuierlich durch die Zelle, wie die polare Phase. In das stabile System kann jetzt die Gasprobe eingebracht werden. Dafür befindet sich ein Einspritz-Ventil (Injection-Port) am Schlauch, über den das Trägergas in die Zelle strömt. Die Gasprobe wird nach obigem Muster mit Pumpe und Gasspritze bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit der Probe in das Trägergas eingeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gasmisches wird am Ausgang der Zelle bestimmt. Die wässrige Lösung wird mittels einer peristaltischen Pumpe in das Emissions-Spektrometer eingeführt und kann sogleich vermessen werden.

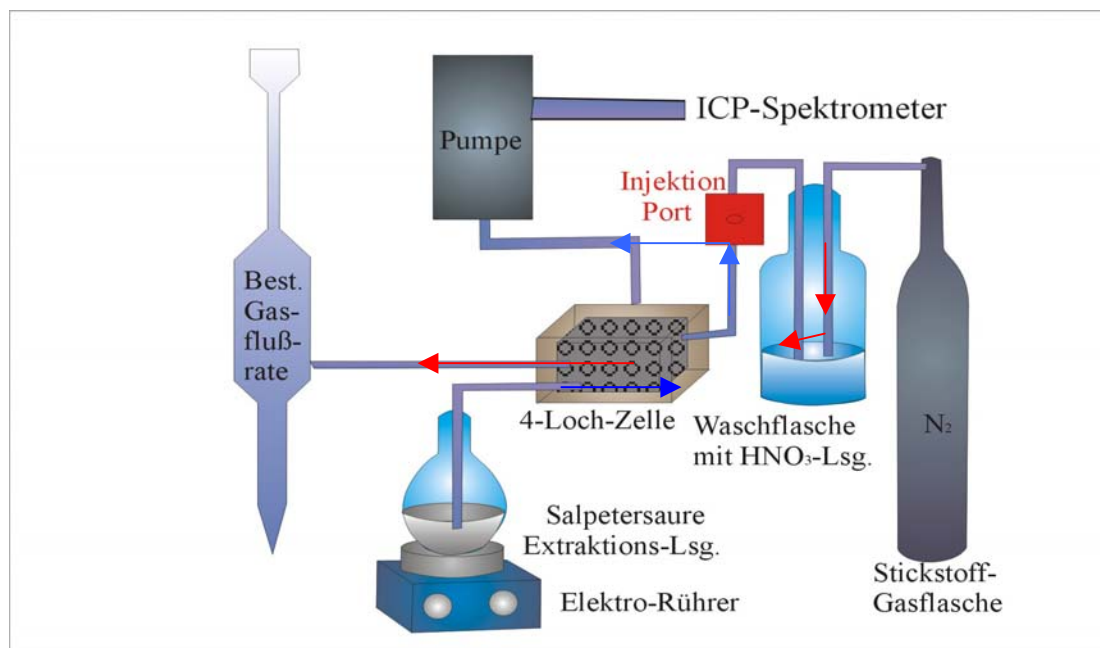


Abb. 6-2: FIA-System mit CMZ

Um sicher zu gehen, dass das Gas nicht unkontrolliert aus der Zelle strömt, wird die Vier-Loch-Zelle in ein Wasserbad versenkt. So kann anhand eventuell

auftretender Gasblasen überwacht werden, ob der zusammengeschaubte Edelstahlkörper wie auch die Ein- und Ausgänge des Systems wirklich dicht sind. Die Chromatomembran-Zelle, die aus mehreren Teilen zusammengeschaubt wird, erweist sich als dichtes System, in welches weder Gas noch Flüssigkeit unkontrolliert ein- oder austreten kann. Da Edelstahl gegenüber Wasser unempfindlich ist, kann die Zelle permanent im Wasserbad verbleiben.

6.1 Durchführung der Messungen mit der 4-Loch-Chromatomembran-Zelle

Die Extraktion von Quecksilber aus einem Stickstoffgasstrom mittels der Chromatomembran-Methode erfolgt bei verschiedenen Flussraten von unpolarer (Gas) und polarer (wässrige Lösung) Phase im Fließsystem.

Vor Einbringen des Probengases (Quecksilberdampf) in das System müssen die Flussraten von Trägergas und salpetersaurer Lösung so aufeinander eingestellt werden, dass die Druckverhältnisse in der Zelle eine Separierung von polarer und unpolarer Phase ermöglichen.

Die Flussrate der wässrigen, polaren Phase wurde bei jedem Versuch so weit geändert, dass die Druckverhältnisse in der Zelle stimmten. Die Injektion erfolgt mittels einer gasdichten Spritze, wie sie in Abbildung 5-1 dargestellt ist.

6.1.1 Extraktion von Quecksilber aus Quecksilberdampf in salpetersaure Lösung mit der Chromatomembran-Methode

50 ml gesättigter Quecksilberdampf wird mit einer Spritze über den Injection-Port in das Fließsystem eingebracht. In 50 ml gesättigtem Quecksilberdampf sind (bei 20°C und 1bar) 0,659 µg Quecksilber enthalten. Die Gas-Probe wird kontinuierlich über einen Zeitraum von 9,5 Minuten in das System eingebracht.

Tabelle 4 Injektion von Quecksilberdampf

Zeit / min	Gasvolumen / ml	Quecksilber / µg
1	5.5	0.073
2	11	0.145
3	16.5	0.218
4	22	0.290
5	27.5	0.352
6	33	0.435
7	38.5	0.507
8	44	0.58
9	49.5	0.652
9.5	50	0.659

Die Gasvolumen-Durchflussrate des Trägergases und die Flussrate der polaren Phase wird folgendermaßen variiert :

Tabelle 1 Variation der Flussraten

Messung	unpolare Phase (Trägergas) in ml/min	polare Phase in ml/min
1	5,5	1,1
2	10	2
3	10	2
4	10	1,1
5	11	2
6	11,4	12,5
7	12	2
8	15	1
9	20,7	13
10	23	1,1
11	30	1,5
12	85,7	0,7

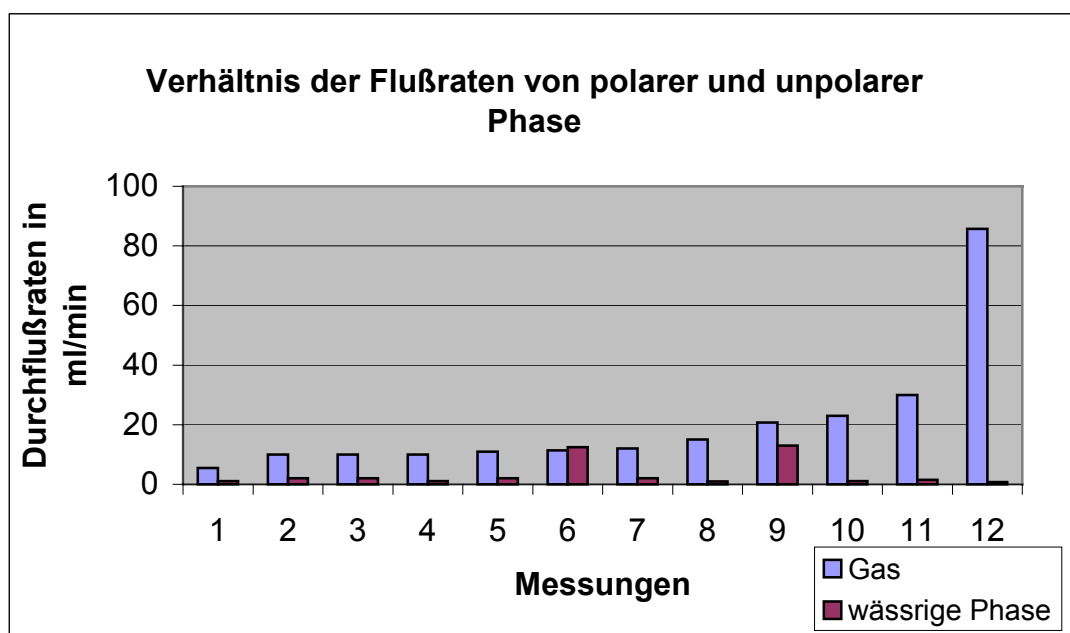
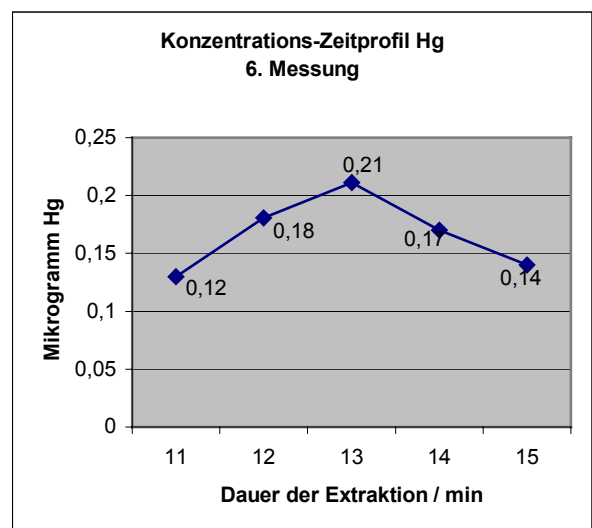
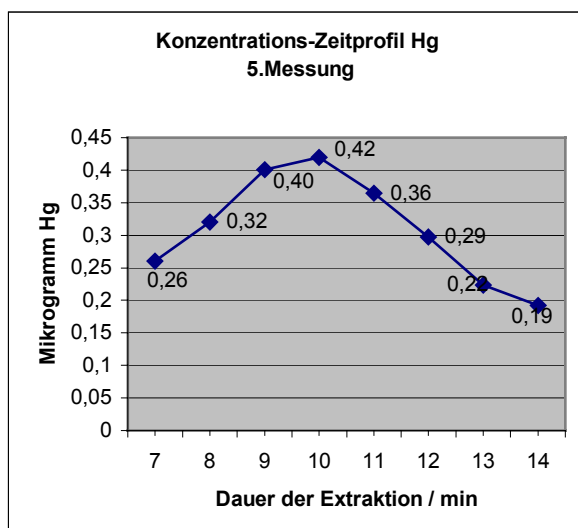
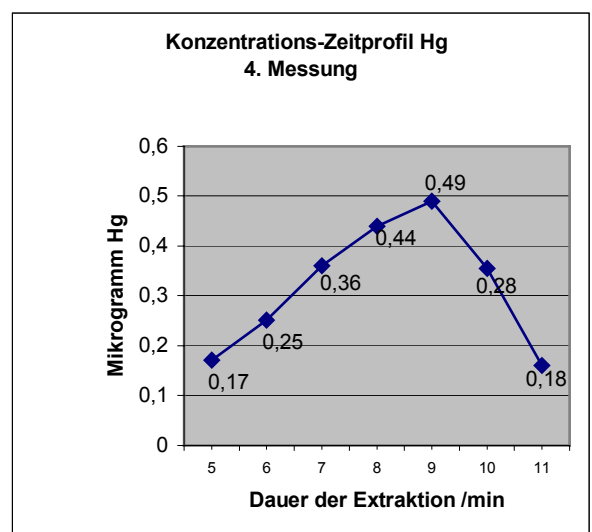
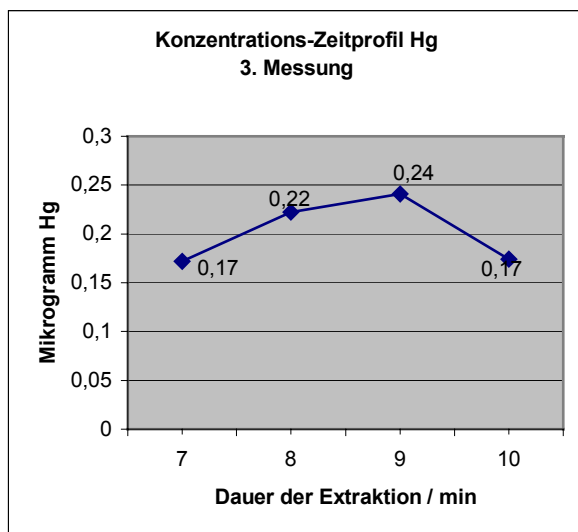
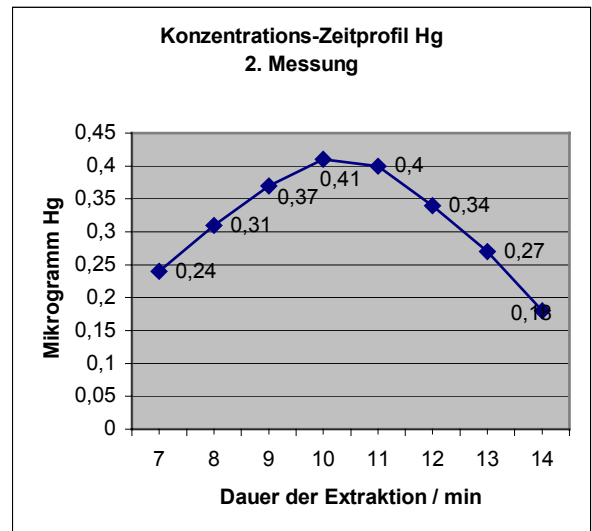
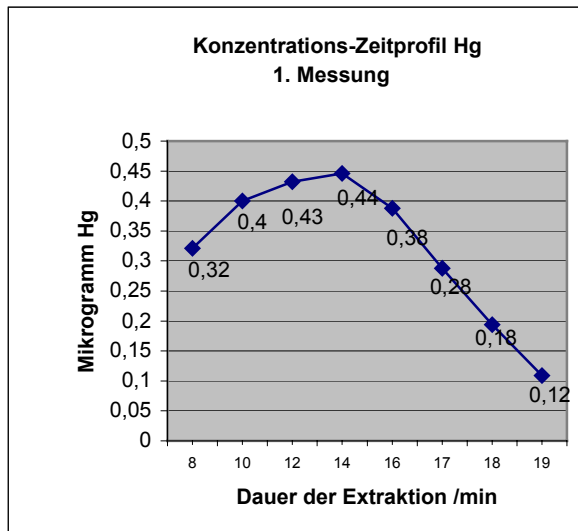


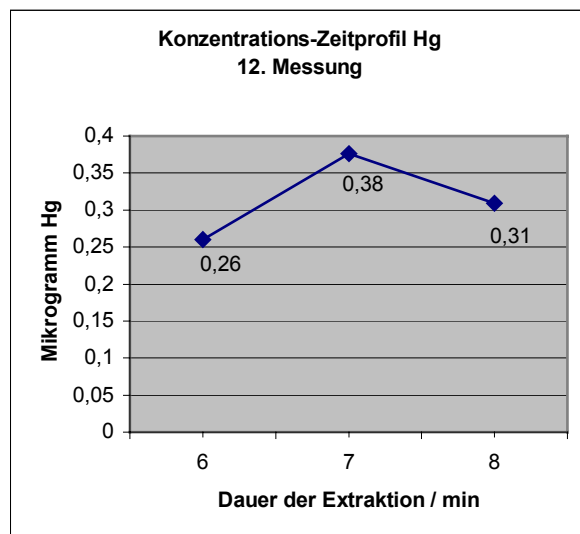
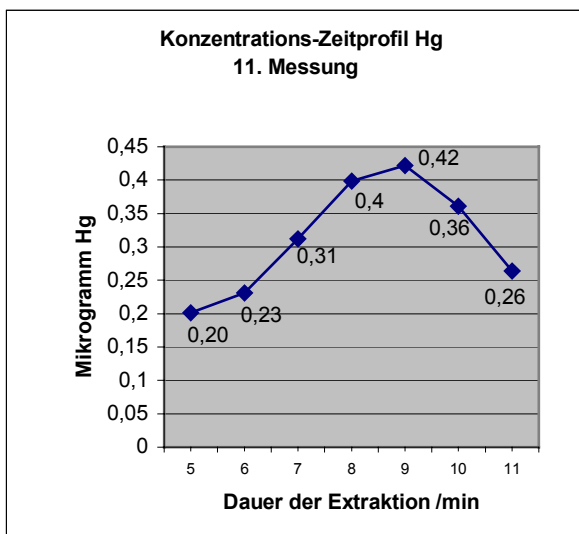
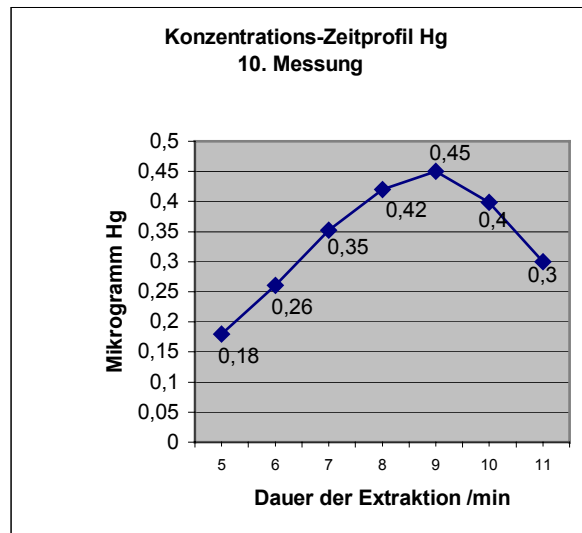
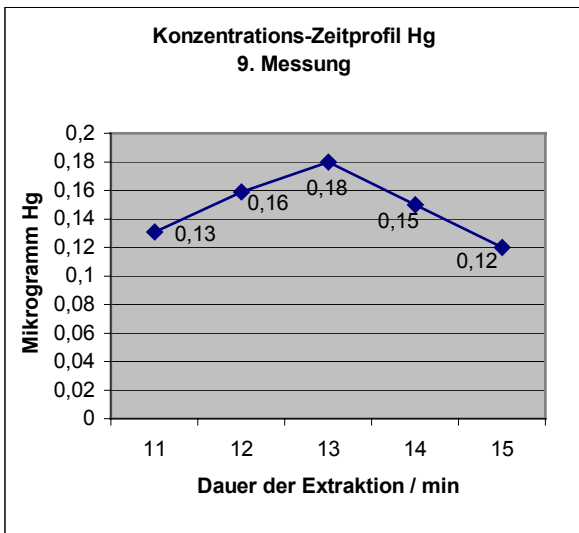
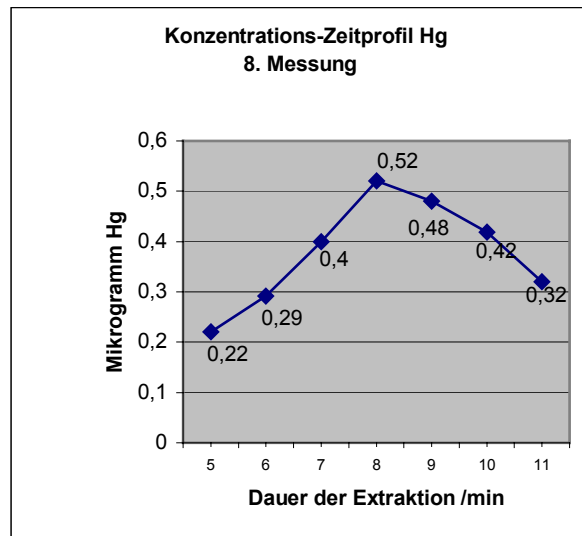
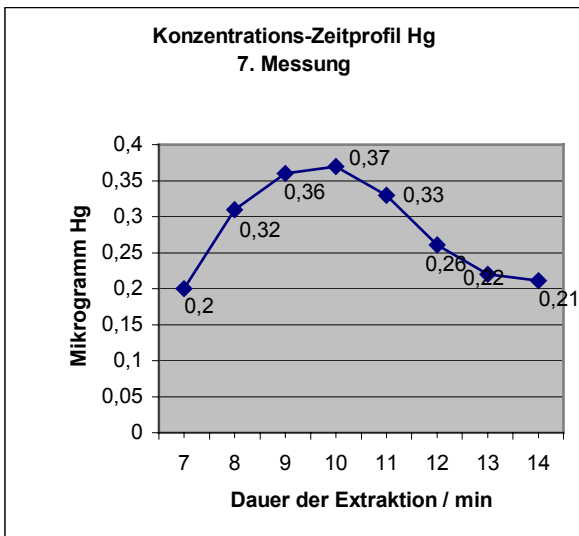
Abb. 6-3 Flussratenverhältnisse (polare-/unpolare Phase) für Messungen 1-12 (CMZ)

Im weiteren Verlauf der Versuchsreihe wird eine Optimierung der Extraktionsbedingungen angestrebt, in dem man ein möglichst großes Volumen des Gases durch die Zelle leitet und die Flussrate der salpetersauren Lösung kontinuierlich verringert. Damit soll eine Aufkonzentrierung des Quecksilbers in der Extraktionslösung erreicht werden, um eine schnelle Detektion im Spektrometer zu ermöglichen.

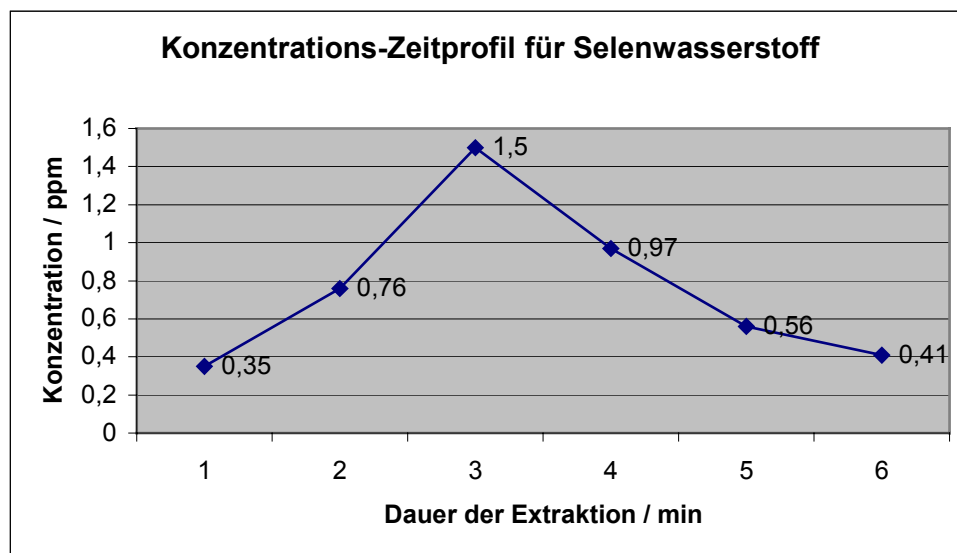
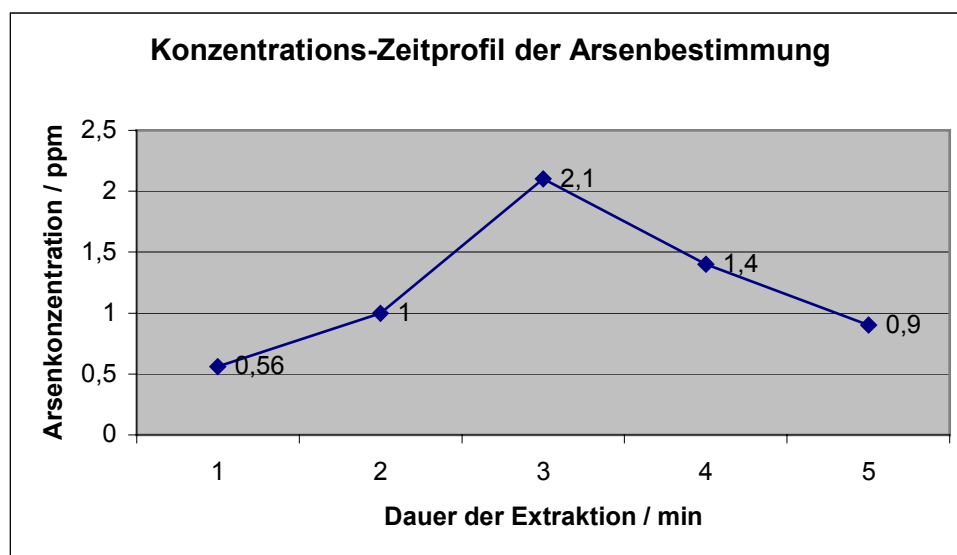
Bei der dritten und vierten Messung wird das Verhältnis der Flussraten beider Phasen beibehalten, und das Probengas mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in das Fließsystem eingebracht.

6.2 Konzentrations-Zeit-Profile für die Extraktion von Quecksilber

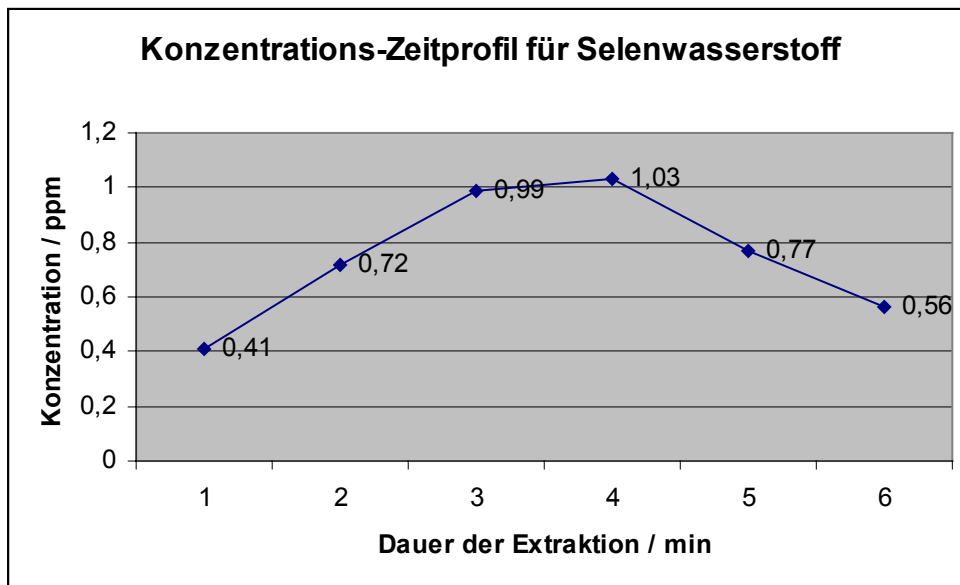
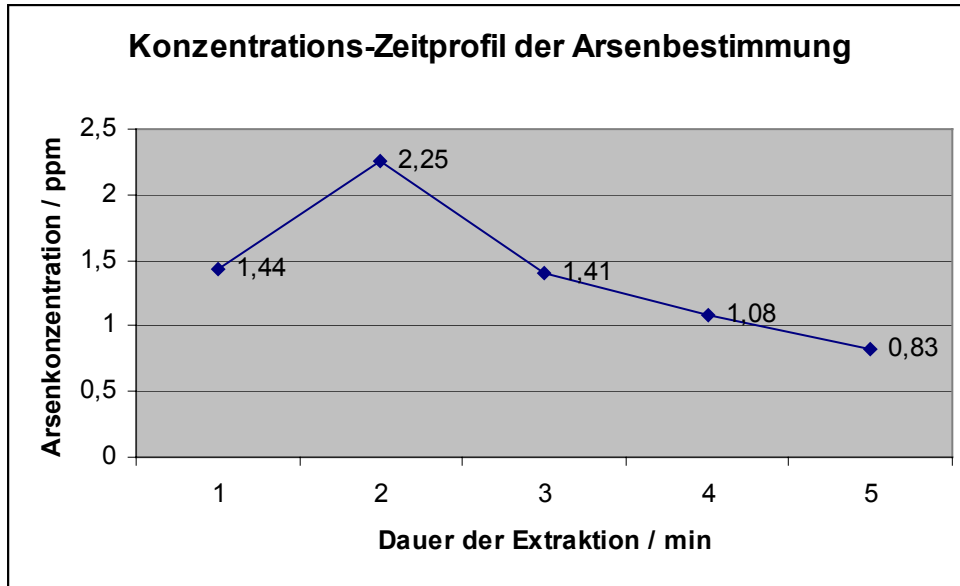




Die Extraktion von Arsen- und Selen in salpetersaurer Lösung wird bei zwei verschiedenen Gasvolumen-Durchflussraten durchgeführt. Hierbei werden die Ergebnisse aus den Extraktions-Versuchen mit Quecksilber berücksichtigt. Die erste Extraktion erfolgt bei einer Gasdurchflussrate von 15ml/min und einer Flussrate der polaren Phase von 1ml/min.



Die zweite Messung für Arsen und Selen erfolgt unter den gleichen Bedingungen, wie bei der zwölften Messung der Quecksilber-Extraktion (Gas: 85,7 ml/min; Flüssigkeit: 0,7 ml/min):



Die Möglichkeit der Separierung und Anreicherung von Quecksilber aus Quecksilberdampf in der Chromatomembran-Zelle ist die Voraussetzung zur Erfassung dieser Komponente mit einem ICP-AES. Es zeigt sich, dass bei einer Gasdurchflussrate von 15 ml/min und einer Flussrate der polaren, wässrigen Phase von 1ml/min schon nach 5 Minuten ein Signal erhalten werden kann, mit dem der Anteil an Quecksilber in einer Gasprobe zuverlässig und reproduzierbar zu bestimmen ist. Die Bestimmung der Selen- und Arsenkonzentrationen kann in sehr viel kürzerer Zeit erfolgen, nämlich schon nach einer Minute, da auch bei hohen Gasdurchflussraten (87.5 ml/min) eine Extraktion und Anreicherung der beiden Metalle in der salpetersauren, wässrigen Extraktionslösung stattfindet.

6.3 Durchführung der simultanen quantitativen Bestimmung von Arsen, Selen und Quecksilber mittels ICP-AES

6.3.1 Die simultane quantitative Bestimmung von Arsen, Selen- und Quecksilber aus einem Luft-Gasgemisch

Nachdem die optimalen Flussraten zur Extraktion und Anreicherung von Arsen, Quecksilber und Selen in der Vier-Loch-Chromatomembran-Zelle bestimmt worden sind, wird eine quantitative, simultane Messung der drei toxischen Schwermetalle mit einem induktiv gekoppelten Emissionsspektrometer durchgeführt. Dafür werden die einzelnen Gasproben, aus Quecksilberdampf, Arsen- und Selenwasserstoff zu einem Gasgemisch vereint. Das Gasgemisch wird mittels einer gasdichten Spritze in das FIA-System injiziert und mit einem Trägergas in die Vier-Loch-Zelle geleitet. Das Trägergas strömt mit einem Druck von 0,5 bar direkt aus der Stickstoffgasflasche in das FIA-System. Daraus ergibt sich ein kontinuierliches Gasdurchflussvolumen von 15 ml/min. Unter diesen Bedingungen ist eine kontrollierte Dispersion der Gasprobe im Trägergas auf dem Weg zur Extraktionseinheit möglich. Die Flussrate der polaren Phase (HNO₃-Lösung) durch die Zelle beträgt nur 1 ml/min. Diese Bedingungen lassen aufgrund der großen inneren Oberfläche des PTFE-Blocks in der Chromatomembran-Zelle eine optimale Anreicherung der Analyten in der polaren Phase zu. Die Anreicherung in der polaren, wässrigen Phase führt zu Analytkonzentrationen, die weit über den Nachweisgrenzen des ICP-AES für die Elemente Quecksilber, Arsen und Selen liegen, wie sie in den vorhergehenden Kalibrierungsversuchen (*Kap.4.6*) ermittelt worden sind.

Bevor eine simultane Messung mit einem ICP-Spektrometer durchgeführt werden kann, müssen diejenigen Emissionslinien eines Elementes ausgewählt werden, die keine Interferenzen mit den Emissionslinien der anderen Elemente zeigen und deren Intensitäten keinen Matrixeffekten unterliegen. Die Vielzahl an Emissionslinien, die in der Wellenlängenbibliothek der ICP-Software für jedes Element zu finden sind, werden gemeinsam mit ihren relativen Intensitäten angegeben. Die relativen Intensitäten sind ein Maß dafür, wie stark sich ein Signal vom Untergrund (background) einer Messung abhebt. Da der Untergrund aber von der jeweiligen Proben-Matrix abhängt, darf die in der Wellenlängenbibliothek in der Einheit der

Zählrate (counts/second) angegebene Signalintensität eben nur als eine relative Angabe verstanden werden. Einige Elemente (z.B. Selen) haben zudem die Eigenschaft den gesamten Untergrund einer Messung anzuheben. Die unmittelbare Nähe einiger Linien von Arsen und Selen auf dem CID-Chip, kann zu Messfehlern und/oder fehlerhaften Interpretationen ihrer jeweiligen Konzentrationen in der Probe führen. In der folgenden Tabelle werden die Linien mit der höchsten relativen Signalintensität für die Elemente Quecksilber, Arsen und Selen, wie sie in der Wellenlängenbibliothek zu finden sind, aufgeführt:.

Tabelle 6 Wellenlängen mit der höchsten relativen Intensität

(Firma Thermo Jarrel Ash)

Element	Wellenlänge	Relative Intensität
Quecksilber	194.227(133)	360
Arsen	189.042(136)	150
Selen	196.090(133)	100

Dabei behält sich die Herstellerfirma die Angaben für Probenmatrix und Probenkonzentration zur Bestimmung der relativen Intensität einer Linie vor.

Dementsprechend muss eine genaue Auswahl der Linien in der tatsächlichen Probenmatrix erfolgen. Zur Standardisierung und Kalibrierung des Gerätes darf daher ausschließlich die eingesetzte Extraktionslösung dienen. Nur so ist eine gezielte Untergrundkorrektur möglich und die durch die Probenmatrix bedingten Abweichungen in den Signalintensitäten zu quantifizieren. Dies ist auch der Grund für die ungeraden Werte der Elementkonzentrationen in den Probenlösungen, die vorher durch Extraktion gewonnen werden müssen.

Die Bestimmung der Quecksilberkonzentration in einer Probe in der auch die Elemente Selen und Arsen vorhanden sind, kann bei unterschiedlichen Wellenlängen erfolgen. Dafür werden drei unterschiedliche Gasproben aus dem oben beschriebenen Gasmisch durch die Chromatomembran-Zelle geleitet. Anschließend werden die Konzentrationen der Elemente, die in die polare Phase übergegangen sind, zunächst mit der UV/VIS Methode (sequentiell) und anschließend simultan mit dem ICP-Spektrometer bestimmt. Die Messungen mit dem UV/VIS-Spektrophotometer ergeben, dass sich in den drei Extraktionslösungen aus

den Gasproben jeweils 0,5; 0,8 und 1,5 ppm Quecksilber befinden. Diese Konzentrationen können bei der simultanen Messung mit dem ICP-Spektrometer bestätigt werden. Bei einer größeren Anzahl von Messungen zeigt sich jedoch, dass die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse nicht für jede Wellenlänge in allen Konzentrationsbereichen gleich gut ist. Der sogenannte dynamische Bereich für quantitative Messungen mit einem ICP-Spektrometer erstreckt sich zwar über mehrere Zehnerpotenzen, jedoch ist die Qualität der Messung, besonders für sehr kleine Elementkonzentrationen, in beträchtlichem Maße von der Wellenlängenauswahl abhängig. In der folgenden Tabelle wird daher diejenige Wellenlänge angegeben, mit der in einem bestimmten Konzentrationsbereich mit höchster Präzision und Reproduzierbarkeit gemessen werden konnte. Die für jede einzelne Messung angegebenen Konzentrationen sind die Mittelwerte aus jeweils zehn Wiederholungsmessungen, bei gleichen Elementgehalten in der Probe.

Tabelle 7 Ergebnisse für Quecksilber bei der simultanen Messung

Quecksilber	Wellenlänge (nm)		
	184.950(139)	194.227(133)	253.652(102)
Messung 1	0,5841 ppm	0,7620 ppm	1,499 ppm
Messung 2	0,5702 ppm	0,7621 ppm	1,499 ppm
Messung 3	0,5733 ppm	0,7611 ppm	1,499 ppm
Mittelwert	0,5759 ppm	0,7617 ppm	1,499 ppm
Standardabw.	0,0073 ppm	0,003 ppm	0 ppm
%RSD	1,267	0,393	0

Die Messungen zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes mit drei ausgewählten Linien zeigen deutlich, dass die Reproduzierbarkeit umso größer ist, desto höher die Quecksilberkonzentration in der Probe ist. Eine Störung durch die ebenfalls zunehmenden Konzentrationen an Arsen und Selen ist nicht nachweisbar. Die niedrigste Nachweisgrenze liegt nicht bei der Linie mit der höchsten relativen Intensität (194.227(133)). Allerdings weisen die Ergebnisse, die aus den Messungen mit dieser Linie stammen die höchste Reproduzierbarkeit in demjenigen Konzentrationsbereich auf, in dem die Luftverunreinigungen durch Quecksilberdämpfe zu erwarten sind. Die präzise quantitative Bestimmung des

6.3 Durchführung der simultanen quantitativen Bestimmung von Arsen, Selen und Quecksilber
mittels ICP-AES

Arsen- und Selengehalts einer Probe mittels ICP-Spektrometer wird durch die relativ hohen Ionisierungsenergien dieser Elemente stark beeinträchtigt, da die Verweilzeit in der sogenannten Beobachtungszone der Fackel verkürzt wird. Daher treten häufig bei der Messung von Arsen und Selen mittels ICP-AES in niedrigen Konzentrationsbereichen starke Schwankungen auf. Durch die Anreicherung dieser Elemente in der Chromatomembran-Zelle wird eine präzise Konzentrationsbestimmung auch in einem stark verdünnendem Medium (Gasraum) ermöglicht. Die im UV/VIS gemessenen Arsenkonzentrationen in den hergestellten Extraktionslösungen betragen 2,3, 3,0 und 9 ppm.

Tabelle 8 Ergebnisse für Arsen bei der simultanen Messung

	Wellenlänge (nm)		
	193.759(133)	189.042(136)	197.262(131)
Arsen			
Messung 1	2,21 ppm	3,17 ppm	8,95 ppm
Messung 2	2,21 ppm	3,17 ppm	8,95 ppm
Messung 3	2,43 ppm	2,82 ppm	9,41 ppm
Messung 4	2,38 ppm	3,5 ppm	7,92 ppm
Mittelwert	2,31 ppm	3,16 ppm	8,80 ppm
Standardabw.	0,12 ppm	0,34 ppm	0,88 ppm
%RSD	5,195	10,759	10,0

Bei der Messung auf der Wellenlänge von 193.759 nm erhält man die richtige Elementkonzentration von 2,3 ppm. Die intensivste Linie von Arsen (189.042 nm) interferiert mit den Emissionslinien der beiden anderen Elemente und ihrer ionisierten Spezies. Dieses lässt sich durch Betrachtung und Auswertung des Untergrundes (Subarray) der Messungen feststellen.

Die Lösungen zur Wellenlängenauswahl für die Selenbestimmung bei der simultanen Messung enthalten jeweils 2,0, 4,0 und 6 ppm.

Tabelle 9 Ergebnisse für Selen bei der simultanen Messung

Selen	Wellenlänge (nm)		
	196.090(133)	196.090(132)	196.090(131)
Messung 1	1,80 ppm	4,20 ppm	5,93 ppm
Messung 2	1,86 ppm	4,21 ppm	5,87 ppm
Messung 3	1,87 ppm	4,00 ppm	5,88 ppm
Messung 4	1,83 ppm	4,29 ppm	5,88 ppm
Mittelwert	1,84 ppm	4,15 ppm	5,89 ppm
Standardabw.	0,04 ppm	0,14 ppm	0,04 ppm
%RSD	2,17	3,37	0,68

Die Messungen für Selen zeigen für alle Linien eine gute Reproduzierbarkeit, auch bei niedriger Elementkonzentration.

Zur Berechnung der Wiederfindungsrate werden die Elementkonzentrationen aus den Einzelmessungen mit 100% gleichgesetzt.

Tabelle 10 Wiederfindungsrate bei simultaner Messung

Element	Einzelmessung (ppm)	Simultane Messung (ppm)	Wiederfindungs- rate (%)
Quecksilber	0,57	0,5	87
Arsen	2,31	2,3	99
Selen	2,0	1,84	92

Tabelle 11: Die Nachweisgrenzen für Hg, As und Se nach kontinuierlicher Anreicherung in der Vier-Loch-Chromatomembran-Zelle

Substanz	Metall	Nachweisgrenze ng mL ⁻¹	RSD
Quecksilberdampf	Quecksilber	0,2	4,2%
Selenwasserstoff	Selen	1,0	3,1%
Arsin	Arsen	1,2	4,7%

6.3.2 Linearität der Ergebnisse bei variierenden Einzelkonzentrationen

Verlässlichkeit der Methode

Um eine eventuelle Veränderung der Ergebnisse, in Abhängigkeit von den Elementen in der Probenmatrix, quantifizieren zu können, wird zu einer konstanten Menge an Arsen- und Selenwasserstoffgas eine immer größer werdende Menge an gesättigtem Quecksilberdampf hinzugefügt. Dieses ist notwendig, da gerade sehr intensive Linien durch Interferenzen gestört werden können, und zwar besonders dann, wenn die Konzentration eines Elementes im Gasgemisch deutlich höher ist als die der anderen im Gasgemisch vorhandenen Elemente. Die Wellenlängenauswahl für die einzelnen Elemente erfolgt unter Berücksichtigung der oben dargestellten Ergebnisse:

Quecksilber 194.227(133) nm,

Arsen 193.759(133) nm,

Selen 196.090(132) nm.

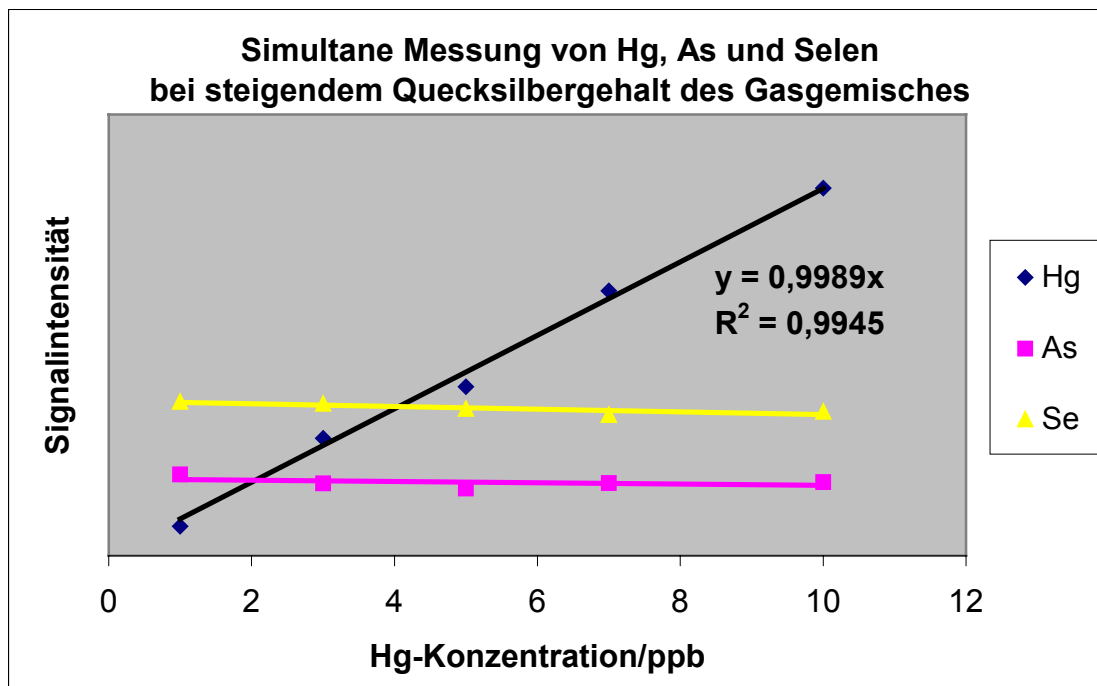


Abb. 6-4 Simultane Messung bei steigenden Quecksilberkonzentrationen

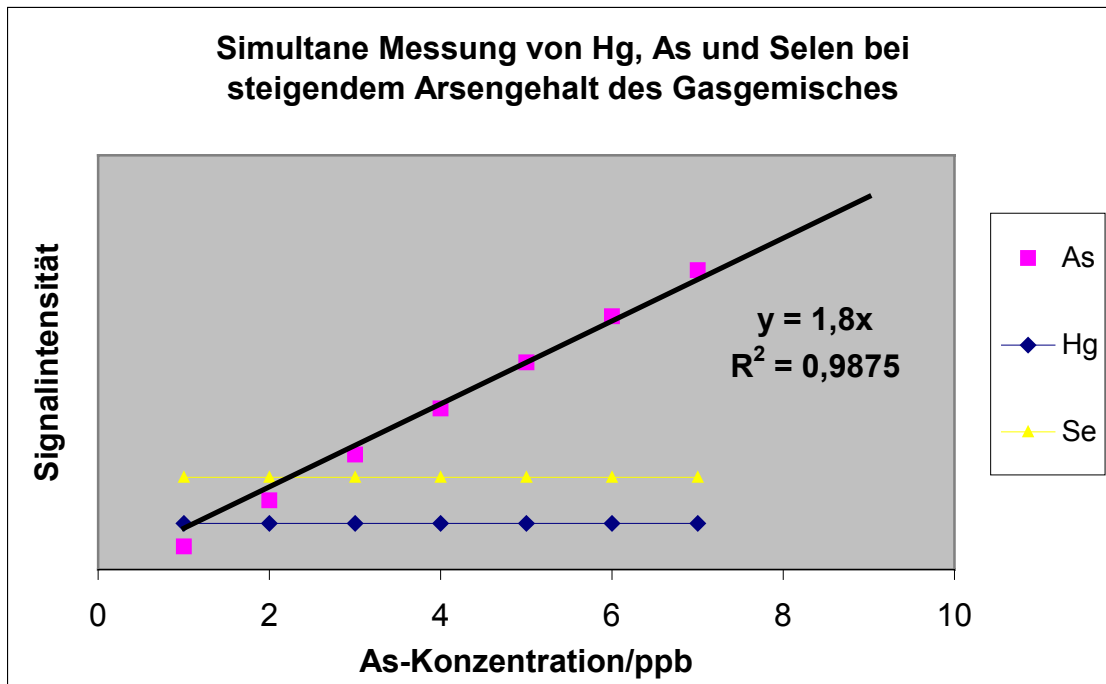


Abb. 6-5 Simultane Messung bei steigenden Arsenkonzentrationen

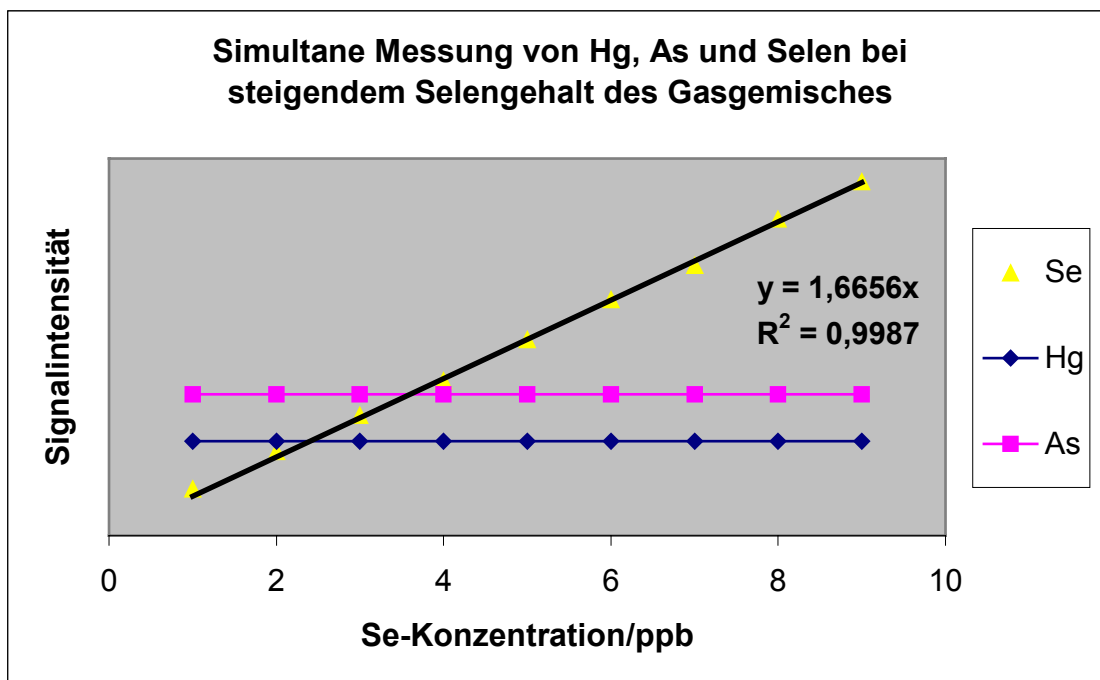


Abb. 6-6 Simultane Messung bei steigenden Selenkonzentrationen

Die simultane Messung der Elemente nach Abtrennung aus der Gasmatrix und der Extraktion in 30-prozentiger salpetersaurer Lösung verläuft problemlos, da eine Vielzahl empfindlicher Emissionslinien zur Verfügung stehen, die nicht miteinander interferieren. Bei Proben mit höheren Elementgehalten werden zur Vermeidung von Störungen (durch Interferenzen, Matrixeffekte etc.) auch Linien mit geringerer

6.3 Durchführung der simultanen quantitativen Bestimmung von Arsen, Selen und Quecksilber mittels ICP-AES

relativer Intensität zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Elemente genommen. Die Linearität der Ergebnisse wird durch das Vorhandensein anderer Elemente in unterschiedlichen Konzentrationen nicht beeinträchtigt. Dieses kann sich bei höheren Elementkonzentrationen ändern, die jedoch in der Gasphase nicht zu erwarten sind. Durch die Auswahl geeigneter Wellenlängen ist eine simultane und quantitative Konzentrationsbestimmung von Quecksilber, Arsen und Selen mittels ICP-AES möglich.