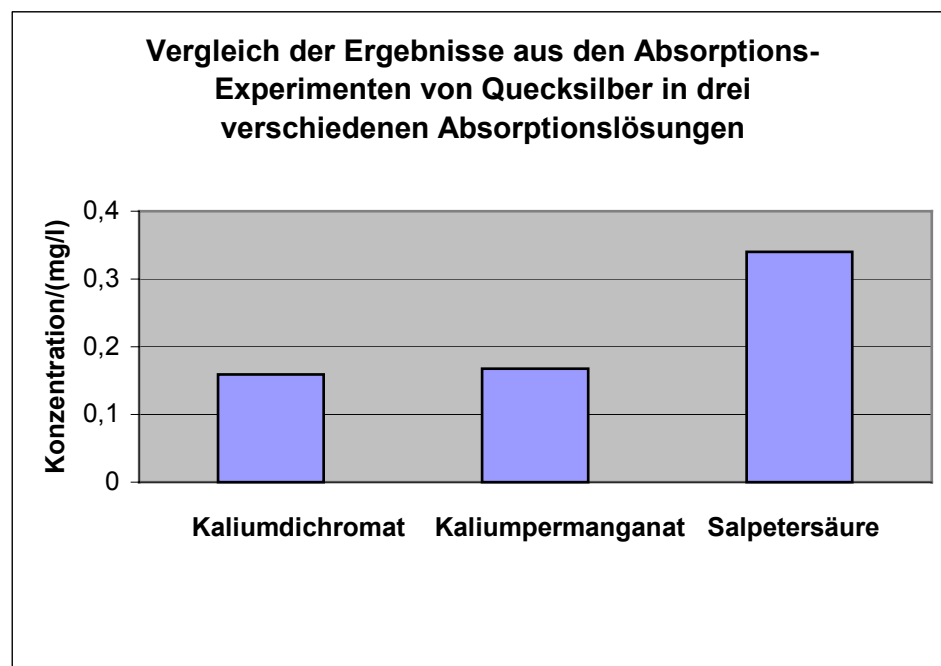


7 Auswertung und Zusammenfassung

7.1 Auswertung der Ergebnisse aus den Absorptionsversuchen

Aufgrund der kleinen Konzentrationen, die man für gewöhnlich für Proben im Gasraum zu erwarten hat, muss für die simultane und quantitative spektroskopische Analyse ein Anreicherungsprozess vorgeschaltet werden. Dieses geschieht in der Praxis zumeist in Waschflaschen, da der dafür notwendige apparative Aufwand sehr gering ist und die Absorption in einem Überschuss an Absorptionslösung quantitativ abläuft. Daher wurden gängige Absorptionslösungen für gasphasige Metaldämpfe, in Hinsicht auf ihr Absorptionsverhalten gegenüber Quecksilber aus Quecksilberdampf verglichen. Das unterschiedliche Absorptionsvermögen der Lösungen wird aus dem folgenden Balkendiagramm ersichtlich.



Vergleich der Absorptionslösungen

Die salpetersaure Lösung zeigt bei gleichen Versuchsbedingungen das größte Absorptionsvermögen gegenüber Quecksilber. Das Absorptionsverhalten kann dabei nicht durch Erhöhung der Salpetersäure-Konzentration verbessert werden.

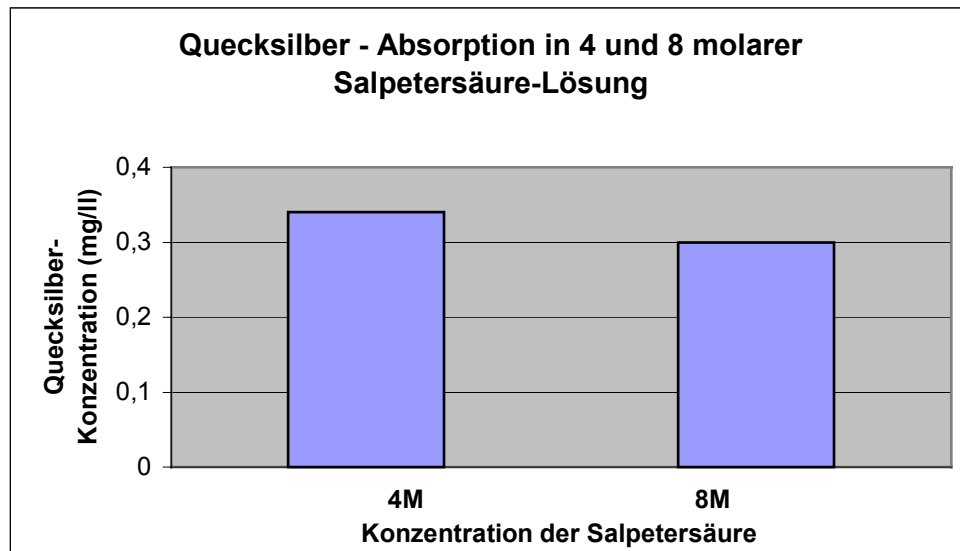


Abb. 7-1: Absorption und Konzentration von HNO_3

Da beim Eindringen des Gases in die Lösung die metallische Komponente aus dem Gas extrahiert und anschließend oxidiert wird, stellt sich eine Gleichgewichtslage ein, die von Temperatur, Druck und Konzentration des Analyten abhängig ist. Der Druck kann durch Variation der Gasdurchflussraten beeinflusst werden. Die Absorption von Quecksilberdampf in 4 molarer salpetersaurer Lösung kann so weit optimiert werden, dass eine vollständige Absorption des Gases schon im ersten Absorber (Waschflasche) stattfindet. Die Lösung aus dem Absorber kann nach Durchgang des Gases im ICP-Spektrometer vermessen werden.

Für die Absorptionsmessungen von Quecksilberdampf in salpetersaurer Lösung bei verschiedenen Gasdurchflussraten, erhält man folgende Ergebnisse:

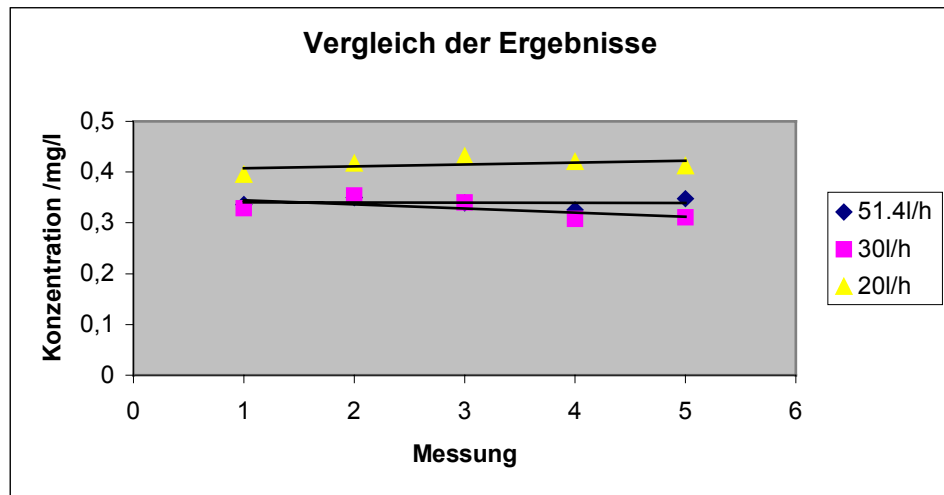


Abb. 7-2: Absorption bei verschiedener Flussrate

Bei einer Gasdurchflussrate von 20 l/min in 4 molarer Salpetersäure findet eine vollständige Absorption der toxischen Gaskomponente statt.

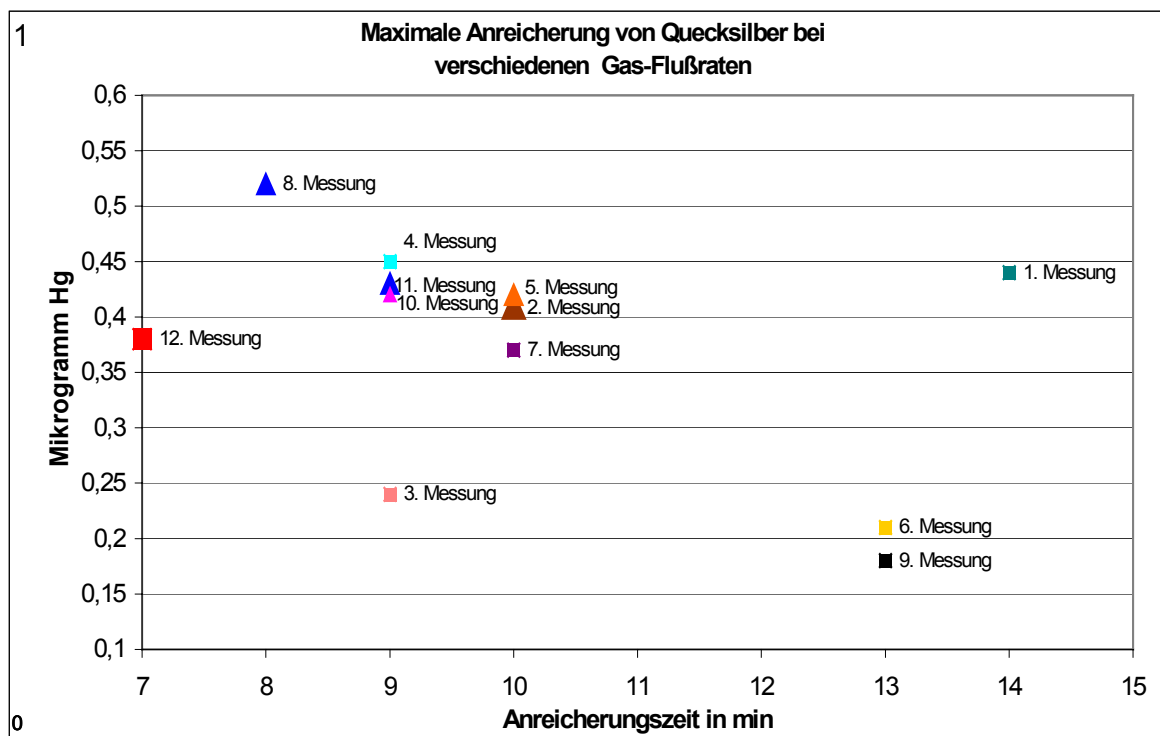
7.2 Auswertung der Ergebnisse aus den Extraktionsversuchen

Die Anzahl der Anwendungen in der Fließinjektionsanalyse zur Probenvorbereitung für die induktiv gekoppelte Emissionsspektroskopie sind eher gering. Das liegt sicherlich daran, dass man bisher, die Gasprobe direkt in die Fackel des Spektrometers überführt hat, da ansonsten aufwändige Anreicherungs-schritte die Messzeiten für den Routinebetrieb zu stark ausgedehnt hätten. Da das Plasma jedoch gegenüber Matrixeffekten sehr empfindlich ist, ist die direkte Zuführung des Gases mit einer aufwändigen und unflexiblen Methodeneinstellung verbunden, die bei jeder kleineren Veränderung der Probe vorgenommen werden muss. Besonders bei simultaner Messung mehrerer Elemente (Multielementanalyse) sind lange Messzeiten, verbunden mit geringen Probenaufkommen aus diesen Gründen sehr unwirtschaftlich. Jedoch wurde schon früh darauf hingewiesen, dass die Empfindlichkeit des Plasmas gegenüber Komponenten in wässrigem Medium wesentlich größer ist. Die Vielzahl an Komponenten, die im ICP-Spektrometer simultan vermessen werden können, gekoppelt mit der höheren Empfindlichkeit und damit des besseren Nachweisvermögens giftiger Stoffe in der Umwelt, führen dazu eine Methode zu entwickeln, die eine Abtrennung des Analyten aus der komplexen Gas-Matrix gekoppelt mit einer zeitlich begrenzten Anreicherung des Analyten in Lösung ermöglicht. Die optimale Lösung hierfür ist ein Extraktionsverfahren, mit dem die langwierigen Anreicherungsprozesse, wie Absorption in Lösung oder chromatographische Anreicherung in geeigneten Säulen vermieden werden können, so dass es im kontinuierlichen Betrieb zu einer schnellen Abtrennung des Analyten aus seiner Matrix kommt, mit der Folge einer schnellen Anreicherung in Lösung mit reproduzierbaren Ergebnissen. Die Stoffe sollen im Fließsystem so weit angereichert werden, dass sie im ICP-Spektrometer nachweisbar sind. Die Optimierung der Extraktion und der Detektion erfolgt unabhängig.

Daher wurde die Chromatomembran-Methode, ein Extraktions- und Anreicherungsverfahren, das im Fließsystem eingesetzt werden kann, auf die Analyse von metallischen Spurenstoffen in einem Gasgemisch (wie Luft) angewendet.

Die gasförmigen Komponenten werden aus einem definierten Gasstrom in eine 4 molare Salpetersäure-Lösung extrahiert und zum Detektor transportiert. Die Gas-Flüssig-Extraktion erfolgt in einem Online-Separator, einem in das FIA-System eingebauten Manifold (Vier-Loch-Chromatomembran-Zelle). Die Trennung der gasförmigen Komponenten erfolgt mittels Fließinjektionsanalyse, was zu einer großen Zeitersparnis bei der Auswertung führt, da unter nicht-Gleichgewichtsbedingungen präzise Konzentrationsbestimmung durch interne Kalibrierung des Systems möglich sind.

Die Extraktions-Versuche in der Vier-Loch-Chromatomembran-Zelle bei verschiedenen Flussraten von polarer und unpolarer Phase zeigen für jede Messung ein charakteristisches Konzentrations-Zeit-Profil. Für die präzise Reproduzierbarkeit der Kurvenverläufe bei einer bestimmten Flussrate sorgt ein definiertes Druckverhältnis von polarer und unpolarer Phase in der Zelle. In der folgenden Abbildung wird die maximale Anreicherungszeit der Quecksilberprobe bei verschiedenen Gasflussraten miteinander verglichen.



Bei der zwölften Messung mit einer Gasdurchflussrate von 87,5 ml/min und einer Flussrate der salpetersauren Lösung von 0,7 ml/min findet eine maximale Anreicherung des Quecksilbers nach 7 Minuten statt. Allerdings erhält man bereits nach 6 Minuten ein signifikantes Signal im Emissionsspektrometer.

Führt man die Messung bei einer Gasdurchflussrate von 15 ml/min und einer Flussrate der polaren Phase von 0,7 ml/min durch (Messung 8), erhält man schon nach 5 Minuten ein Signal. Es kann bei diesen in der Zelle sich aufbauenden Druckverhältnissen eine größere Anreicherung des Quecksilbers stattfinden. Maximale Anreicherung des Analyten erfolgt bei der achten Messung nach acht Minuten. Wie bereits im Theoretischen Teil bezüglich der genauen Reproduzierbarkeit bei FIA-Versuchen dargestellt wurde, kann die analytische Auswertung an jedem Punkt entlang des sich bildenden Konzentrationsgradienten erfolgen, so dass nicht bis zur maximalen Anreicherung des Analyten abgewartet werden muss.

Wie schon bei vorhergehenden Extraktions-Versuchen mit anorganischen Gasen wie Ammoniak, Schwefeldioxid oder Ozon festgestellt worden ist, sind besonders zwei Hauptfaktoren für die Extraktion mit der Chromatomembran-Methode verantwortlich: Die Flussraten von Gas und wässriger Lösung und die Menge des im Gasraum befindlichen Analyten.

Um ein System in der Praxis anwenden zu können, muss es über einen gewissen Konzentrationsbereich lineare Ergebnisse für unterschiedliche Elementgehalte liefern.

In der folgenden Abbildung wird die Linearität der Ergebnisse aus der Extraktion verschiedener Quecksilbergehalte aus einem Gasgemisch bei gleichen Flussraten besonders deutlich.

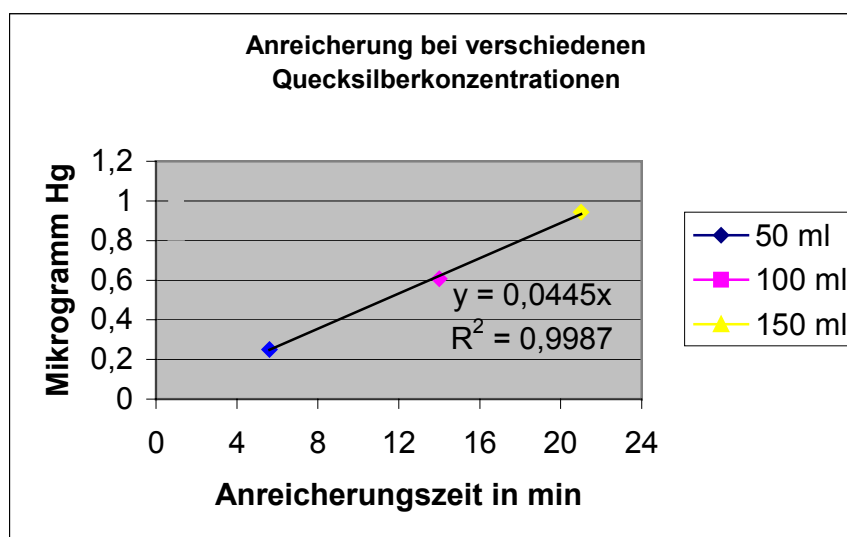


Abb. 7-3 Extraktion bei verschiedenen Quecksilberkonzentrationen

Die Versuche mit Selen- und Arsenwasserstoff führen zu erstaunlichen Ergebnissen, da bereits nach maximal zwei Minuten ein signifikantes Signal erfolgt, obwohl die Empfindlichkeit des ICP-Spektrometers nicht so hoch ist wie für Quecksilber. Die beiden Elemente werden demnach wesentlich besser in der Zelle angereichert, so dass ihre Werte über der Nachweisgrenze im Spektrometer liegen.

Die simultane Messung der Elemente nach Abtrennung aus der Gasmatrix und Extraktion in Lösung verläuft problemlos, da die empfindlichsten Emissionslinien nicht miteinander interferieren können. Bei Proben mit höheren Elementgehalten werden zur Vermeidung von Störungen (durch Interferenzen, Matrixeffekten etc.) auch Linien mit geringerer Intensität zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Elemente genommen. Die Linearität der Messung in einem bestimmten Bereich wird hier auch wieder durch Kalibrierung überprüft.

7.3 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein neues, automatisiertes Verfahren der Gasanalytik auf die Bestimmung von giftigen Quecksilber-, Arsen- und Selenanteilen in der Luft mit einem ICP-Atomemissionsspektrometer angewendet. Die automatisierte Bestimmung von flüchtigen, metallischen Stoffen in der Atmosphäre, stellt auch für die moderne Analytik eine große Herausforderung dar, da sich die Stoffe sehr stark verdünnt in der Luft befinden (Spuren bzw. Ultraspurenbereich). Ihre giftige und umweltgefährdende Wirkung wird dadurch jedoch nicht verringert, da sie lokal angereichert werden können, wobei die drei Schwermetalle Quecksilber, Arsen und Selen eine Sonderstellung einnehmen. Diese sind in der Lage, sehr stabile Verbindungen mit Thiolgruppen zu bilden, wie sie z.B. in den Enzymen im menschlichen Organismus vorkommen. Diese Eigenschaft führt zu ihrer Anreicherung im Körper und in der Folge zu meist schwerwiegenden gesundheitlichen Schäden für den Betroffenen. Dementsprechend war die Anwendung neuer analytischer Verfahren, wie die hochauflösende Plasmaemissionsspektroskopie, die eine frühzeitige und vor allem simultane Erfassung und Quantifizierung auch kleinster Mengen solcher giftigen Spezies ermöglicht, Ziel dieser Forschungsarbeit.

Zur Bestimmung von gasphasigen metallischen Spurenbestandteilen in der Luft mit einem ICP-Spektrometer, kann die Gasprobe direkt in die Fackel geleitet werden. Dieses führt jedoch meistens zu einem nicht stabilen Plasma und zu Interferenzerscheinungen, was eine hohe Messunsicherheit verursacht⁴⁴. Es ist jedoch bekannt, dass das Plasma des ICP-Spektrometers stabil brennt, wenn eine flüssige Probe kontinuierlich zerstäubt und mit einem definierten Gasstrom in die Fackel geleitet wird.

Da selbst die Erfassungsgrenzen eines ICP-Spektrometers für die Spurenkonzentrationen, wie sie in der Gasphase vorkommen, noch zu hoch sind, muss vor der Messung eine Anreicherung stattfinden.

Dieses Ziel konnte über die Anwendung der Chromatomembran-Methode erreicht werden, mit der sowohl eine Separierung der Analyten aus der Gasmatrix als auch deren Anreicherung und Messung in einem kontinuierlichen Probenstrom möglich ist.

Für die Routineanalytik erweist sich der Einsatz einer Vier-Loch-Chromatomembran-Zelle, die eine kontinuierlich ablaufende Gas-Flüssig-Extraktion ermöglicht, als eine bedeutende Alternative zum „Stopped-flow-Verfahren“ mit der Drei-Loch-Zelle. Die Ergebnisse aus den Versuchen beweisen, dass mit einer Vier-Loch-Chromatomembran-Zelle schon nach wenigen Minuten ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der flüssigen Phase eintritt. Damit wird eine kontinuierliche Extraktion und Anreicherung der Spurenbestandteile in der flüssigen Phase ermöglicht.

Die Kalibrierung von Messungen zur Bestimmung von Analytgehalten in der Gasphase ist außerordentlich schwierig. Die hierfür erforderlichen Gasstandards sind sehr kostspielig und werden häufig nicht in der gewünschten Matrix angeboten. Zur Lösung dieses Problems wird das hier vorgestellte, kompliziert erscheinende Verfahren zunächst mit dem der Gasabsorption der DIN-Norm verglichen. Die anschließende Messung mit der UV/VIS-Methode, wie sie in der DIN-Norm aufgeführt wird, ergibt eine unabhängige Referenz zu den Messungen mit dem ICP-Spektrometer.

Entsprechend den oben benannten Randbedingungen wurde hier ein simultanes Verfahren zur Bestimmung der Elemente Quecksilber, Arsen und Selen in der Luft mittels ICP-AES entwickelt. Durch automatisierte Auswahl der günstigsten Emissionslinien, werden Querempfindlichkeiten (Matrixeffekte) weitgehend ausgeschlossen. Die Erfassungsgrenzen in der Luft liegen für Quecksilber bei 0,2 ppb, für As bei 1 ppb und für Selen bei 1,2 ppb. Die relativen Standardabweichungen liegen bei 3 bis 4 % für mittlere Konzentrationswerte.

Mit Hilfe eines FIA-Systems können die Messzeiten stark verkürzt und dadurch eine größere Probenzahl vermessen werden. Die Gas-Flüssig-Extraktion mit der Vier-Loch-Chromatomembran-Zelle führt zu stabilen Plasmabedingungen und daher reproduzierbaren Messergebnissen bei der simultanen Bestimmung von Spuren im

Plasma. Die hohe Wirtschaftlichkeit gegenüber anderen Methoden liegt im Wegfall zahlreicher manueller Arbeitsschritte, dem Einsatz kleiner Proben- und Reagenzmengen, so wie dem hohen Automatisierungsgrad. Durch Aufnahme zeitaufgelöster Spektren mit dem ICP-Spektrometer ist eine automatisierte Prozesskontrolle möglich.

Es ist in dieser Arbeit gelungen, die Möglichkeiten der Multielementanalyse mit einem ICP-Atomemissionsspektrometer durch Abtrennung der Analyten aus der Gasphase in einem Fließsystem optimal zu nutzen und zu automatisieren. Die verfahrensbedingten Nachweisgrenzen des ICP-Spektrometers werden nach vorheriger Anreicherung in einer Vier-Loch-Chromatomembran-Zelle erreicht.