

## 2 Analytik gasförmiger Metallspezies

Es gibt nur wenige Metalle bzw. Metall-Verbindungen, die unter den natürlich vorherrschenden Bedingungen von signifikanter Flüchtigkeit sind. Bei den Stoffen, die in der Luft gasförmig vorliegen, ist der Umgang mit der Probe vollkommen anders als bei partikelförmigen Verunreinigungen, auch wenn sich die eine oder andere Ähnlichkeit findet<sup>7</sup>. Manche flüchtige Metallverbindungen werden mit kontinuierlichen Verfahren überwacht (z.B. Nickelcarbonyl, Bleitetraethyl usw.), während andere zuvor angereichert werden müssen. Die Anreicherung erfolgt in Probensammlern, wie z.B. Waschflaschen, die mit speziellen Absorptionslösungen gefüllt sind oder über geeignete Adsorptionskörper. Eine geschickte Form der Anreicherung besteht darin, die Substanzen von ihrer flüchtigen Form in eine nicht-flüchtige Form überzuführen. Dazu zählt auch die Überführung in den flüssigen oder kristallinen Aggregatzustand durch Einfrieren in geeignete Kühlfallen<sup>8</sup>.

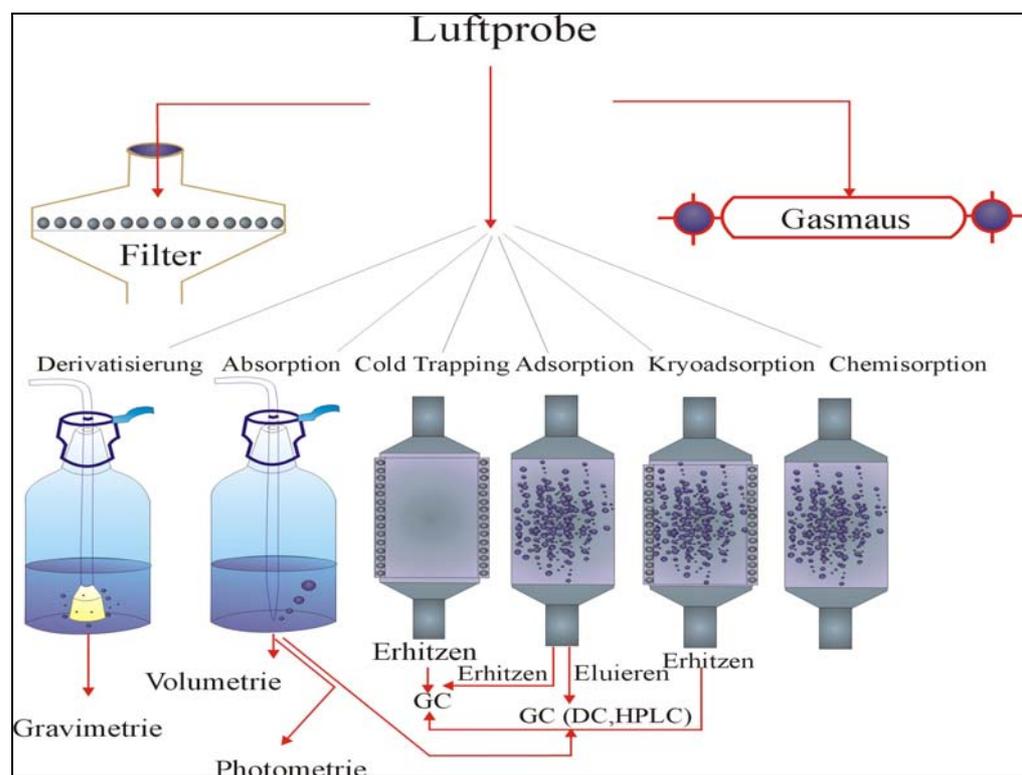
Keine von diesen Methoden kann für sich beanspruchen, dass sie die Kontaminanten vollständig, d.h. 100-prozentig auffangen kann. Deshalb ist immer eine genaue vorherige Kalibration notwendig. Die Bedingungen, die während der Messung herrschen, müssen genau berücksichtigt werden, um den Einfluss von Temperatur, Druck und Feuchtigkeit bei der Messung kontrollieren zu können.

Die Beschaffenheit der Geräte, die zur Probenentnahme und –messung benutzt werden, spielt natürlich eine entscheidende Rolle. Manche Glasbauteile adsorbieren bestimmte Gaskomponenten so stark, dass die gemessenen Konzentrationen bei viel niedrigeren Werten liegen als die tatsächlichen. Bei Messungen im kontinuierlichen Gasstrom können falsche positive Signale aus der konsequenten Eintragung kleinster Stoffmengen aus den Gasschläuchen entstehen<sup>9</sup>. Adsorption an Oberflächen und Sammlern können zu katalytischen Reaktionen mit anderen adsorbierten Teilchen und daher zu fehlerhaften Messungen führen. Besonders bei Anreicherungstechniken besteht die Gefahr, dass sowohl die Probenbestandteile nach außen diffundieren, während Stoffe, die sich in der umgebenden Luft befinden in das System hineindiffundieren können. Die Benutzung von Schmierölen und Fetten zur Abdichtung von Gasapparaturen kann zu großen Probeverlusten durch Absorptionseffekte führen. Hier sollten möglichst PTFE-Dichtungen benutzt werden, die „selbstschmierend“ sind.

Dementsprechend sind solche Oberflächen- und Diffusionseffekte für die Analytik, besonders dort ausschlaggebend, wo über eine Messung im Fließsystem gegenüber einer Methode mit entsprechenden Verweilzeiten der Probensubstanz entschieden wurde.

Stäube und Partikel in Luftproben können Flussraten und Volumenparameter genauso verändern, wie verengte Ein- und Ausgänge von Impinger-Gaswaschflaschen. Daher ist ein Vorfilter notwendig, um solche Probleme zu vermeiden. Genauso darf nicht außer acht gelassen werden, dass Gaskomponenten auch an Staubpartikeln adsorbieren können.

Zur Probenahme gasförmiger Bestandteile aus der Luft sind eine Reihe verschiedener Methoden entwickelt worden. In der Praxis werden am häufigsten die im Folgenden beschriebenen Probenahmetechniken eingesetzt:



**Abb. 2-1 Gebräuchliche Probenahmetechniken**

## 2.1 Arsen-, Selen und Quecksilberdämpfe

### 2.1.1. Absorption in Lösung

Die Probenahme von arsen-, selen- und quecksilberhaltigen Dämpfen aus der Luft wird im VDI/DIN Handbuch zur Reinhaltung der Luft, Band 5, beschrieben<sup>10</sup>.

Die gasphasigen Metallkomponenten werden mittels Wasch-, oder Impingerflaschen durch geeignete Absorptionslösungen hindurchgeleitet, wo sie von der Luft abgetrennt und angereichert werden. In mehreren DIN-Normen (z.B. E DIN 51865-2) und auch im Europäischen Norm-Entwurf pr13211 wird diese Methode der Probenahme empfohlen. Wie aus den DIN-Vorschriften hervorgeht, müssen zur quantitativen Probenahme mindestens zwei Absorber hintereinander installiert werden. Diese Methode wird häufig auch zur Gasreinigung benutzt. In der folgenden Abbildung findet sich eine Apparatur zur Absorption metallhaltiger Dämpfe mittels Waschflaschen, die mit einer salpetersauren wässrigen Absorptionslösung gefüllt sind, wie es die DIN-Norm E DIN 51865-2 beschreibt. Mittels einer Pumpe wird das Gasgemisch durch die Absorber mit der Absorptionslösung hindurchgeleitet.

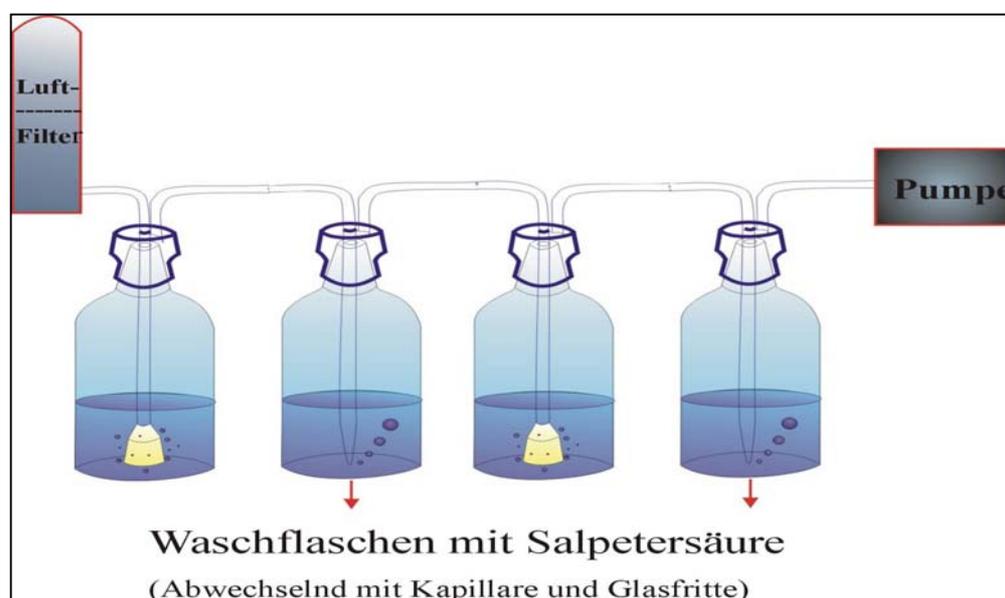


Abb. 2-2 Absorption in Waschflaschen

Bei der Absorption dringt das Gas oder Gasgemisch (Absorbat) in die Flüssigkeit (Absorbens) ein, ohne dass eine chemische Veränderung (Reaktion, Dissoziation,

Hydratation oder Assoziation) stattfindet. Hier gilt als Näherung für die Konzentration  $c$  eines in der Flüssigkeit gelösten Gases das Henrysche Gesetz:

$$c = k \cdot p \quad (\text{Henrysches Gesetz})$$

$p$  = Druck des Gases über der Flüssigkeit

$k$  = Absorptionskonstante

( $k$  hängt von der Temperatur, dem Druck, der Art des Gases und der Flüssigkeit ab)

Die anschließende Trennung der gasförmigen Komponenten in der Lösung erfolgt aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Eigenschaften. Einige der gasförmigen Stoffe setzen sich mit der Absorptionslösung zu einer neuen, nicht flüchtigen chemischen Verbindung um und verbleiben dann in Lösung. Daher kann die chemische Umsetzung bestimmter Komponenten aus dem Gasgemisch mit der Absorptionslösung, zur selektiven Anreicherung dieser Stoffe ausgenutzt werden. Der Vorgang der Abtrennung der metallischen Komponenten aus dem Gasgemisch, bei dem die Teilchen die gas-flüssig Phasengrenze überwinden, bezeichnet man als Gas-Flüssig-Extraktion.

Das folgende Schema beschreibt den Gesamtvorgang der Absorption, bei Einleiten eines Gasgemisches aus Quecksilberdampf und Stickstoff durch eine mit salpetersaurer Lösung gefüllten Waschflasche. Die folgende Abbildung verdeutlicht, dass bei allen Absorptionsverfahren zur Trennung und Anreicherung von Verunreinigungen aus der Luft neben der Absorption auch Extraktions- und Reaktionsprozesse stattfinden.

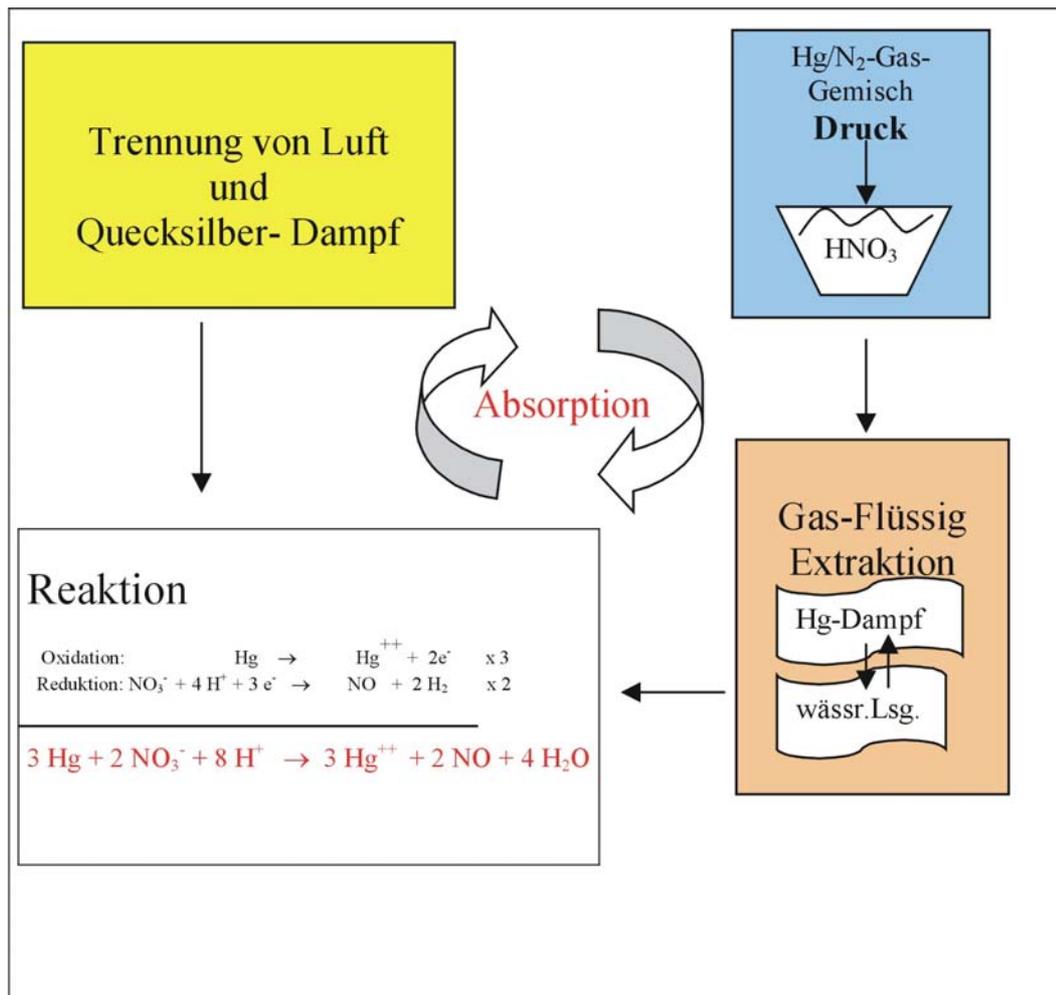


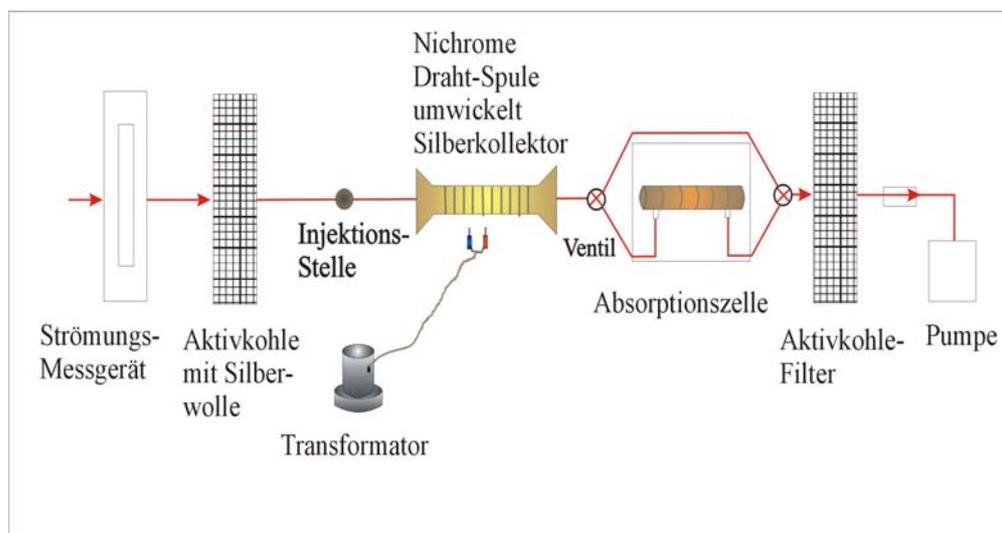
Abb. 2-3 Absorption, Extraktion, Reaktion

### 2.1.2 Adsorption an Oberflächen

Die Adsorption von Gasen an einer Oberfläche erfolgt fast immer, wenn Gase eine feste Phase (Adsorbens) berühren, und zwar um so stärker, je größer die relative Oberfläche (spezifische Oberfläche in  $\text{m}^2/\text{g}$ ) der festen Phase ist. Die Oberfläche kann bei porösen oder fein verteilten Stoffen (Aerosole, Stäube etc.) bedeutende Ausmaße annehmen. Die Gasadsorption wird physikalisch mit Hilfe von sog. Adsorptionsisothermen charakterisiert. Sie stellen meistens die Abhängigkeit der adsorbierten Gasmenge  $V$  von dem relativen gemessenen Gasdruck dar.

Die Adsorption metallischer Spurenbestandteile aus einem Gasgemisch, kann durch einen sogenannten Kollektor (in einem Glas oder Edelstahlröhrchen) erfolgen. Hier sei vor allem auf die Verwendung von silber- oder goldhaltigen Kollektoren zur Probenahme und Anreicherung von Quecksilberdampf hingewiesen. Das übliche Verfahren besteht darin, den quecksilberhaltigen Dampf

über eine definierte Menge an Silber- oder Goldwolle zu leiten, die sich in einem Edelstahlröhrchen befinden, das von einem Heizdraht umwickelt wird. Das auf diesem Wege angereicherte Quecksilber kann durch Aufheizen des Drahtes auf ca. 400 C wieder verflüchtigt werden (thermische Desorption) und z.B. mittels eines Trägergasstroms in die Absorptionszelle eines geeigneten Spektrometers überführt und vermessen werden<sup>11</sup>.



**Abb. 2-4: Probenahme von Quecksilber durch einen Silberkollektor**

Das oben beschriebene Verfahren wird in der Praxis von der Firma Leco Instrumente GmbH zur Quecksilberanalytik eingesetzt. Die Probe wird in einem Pyrolyseofen mit Sauerstoff aufgeschlossen und das verflüchtigte Quecksilber mit Hilfe eines Trägergases durch einen Katalysator in elementares Quecksilber überführt und auf einer Goldfalle amalgamiert. Nach Ausheizen der Goldfalle wird in einer 2-stufigen AAS Küvette das Quecksilber quantifiziert. Der lineare Messbereich liegt zwischen 0,02 ppb und 10 ppm Quecksilbergehalt<sup>12</sup>.

Das vollautomatische System MM3200 der Firma Thermo Separations Products (Gelnhausen), bedient sich des Prinzips der Kaltdampferzeugung<sup>13</sup>. In seinen Einzelkomponenten besteht es aus einem Quecksilberkaltdampfgenerator, einem Quecksilberdetektor zur Atomabsorptionsmessung und einem Probengeber mit Integrator<sup>14</sup>.

### 3 Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit soll die herkömmliche Methode der Absorption in Waschflaschen zur Trennung und Anreicherung von gasförmigen Metallkomponenten in der Luft durch die Chromatomembran-Methode ersetzt und die Ergebnisse miteinander verglichen werden. Mit dieser neuartigen Extraktions- und Anreicherungsmethode soll die simultane Bestimmung von verschiedenen gasförmigen metallischen Spurengiften mittels eines simultanen, hochauflösenden induktiv gekoppeltem Atomemissionsspektrometer (ICP-AES) ermöglicht werden. Die in der Luft nur in starker Verdünnung vorhandenen toxischen Spurengase liegen zum größten Teil unter der Nachweisgrenze des ICP-Spektrometers. Daher muss eine vorherige Anreicherung der giftigen Spurenbestandteile stattfinden. Durch ein automatisiertes Verfahren der Extraktion (FIA) könnten die Stoffe reproduzierbar von der Gasmatrix abgetrennt und angereichert werden. Dadurch würden eine Vielzahl von Interferenzen und die sich daraus ergebenden komplizierten Matrixeffekte im Plasma verringert werden. Die automatisierte Trennung und Anreicherung kleinster Spuren mit der Chromatomebran-Zelle zur Probenvorbereitung für die ICP-Spektroskopie, eröffnet die Möglichkeit zu einer schnellen und präzisen Multielementanalyse giftiger Spurenbestandteile in der Luft.

Dieses Ziel soll über folgende Teilschritte erreicht werden:

1. Mit besonderer Rücksicht auf die Problematik, der Probenahme von gasförmigen Stoffgemischen, soll ein kalibrierbares Verfahren der Probenahme entwickelt werden, um häufig auftretende Fehler zu vermeiden.
2. Kopplung von Chromatomembran-Methode und Fließinjektionsanalyse zur Extraktion und Anreicherung von flüchtigen Metallen und Metallverbindungen im Fließsystem
3. Erstmaliger Einsatz einer Vier-Loch-Chromatomembran-Zelle zur Gas-Flüssig-Extraktion.
4. Entwicklung eines Online-Verfahrens zur Probenvorbereitung gasförmiger Komponenten für die Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma.

5. Vergleich der Ergebnisse mit herkömmlichen Methoden zur Probenahme, Anreicherung und Detektion von gasförmigen Metallkomponenten.
6. Das zu entwickelnde Verfahren soll exemplarisch auf die Bestimmung von Quecksilber-, Arsen- bzw. Selenspuren in der Luft angewendet werden.