

4 Theoretischer Teil

4.1 Flüchtige Metalle und Metallverbindungen

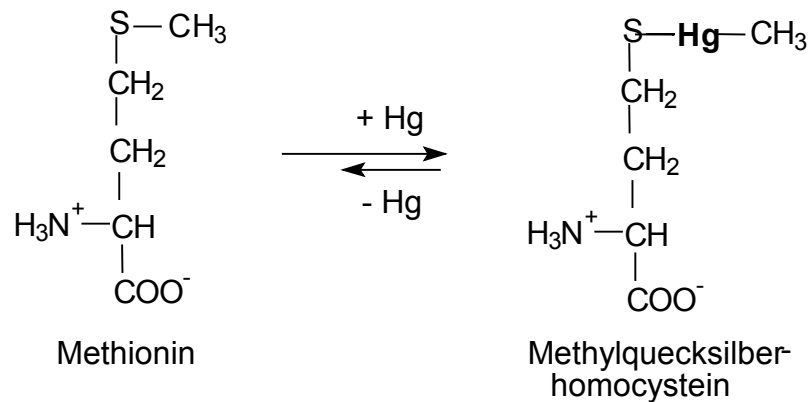
4.1.1 Quecksilber

Quecksilber findet sich in der Luft in verschiedenen chemischen und physikalischen Formen. Elementares Quecksilber kommt als Gas vor oder haftet an Flüssigkeitströpfchen in der Luft¹⁵. Organisch gebundenes Quecksilber existiert vorwiegend als Monoalkylverbindung wie z.B. Methylquecksilberchlorid oder in Form von Dimethylquecksilber in der Gasphase. Anorganische Quecksilberverbindungen sind relativ schwerflüchtig und befinden sich als Partikel in der Luft, obwohl einige, namentlich die Quecksilberchloride, auch in der Gasphase anzutreffen sind¹⁶. Quecksilber-Dämpfe wirken im Gegensatz zum flüssigen Quecksilber stark toxisch ebenso wie zahlreiche Quecksilber-Verbindungen, wobei die des zweiwertigen Quecksilbers generell giftiger sind als die des einwertigen. Die Toxizität der anorganischen Quecksilber-Verbindungen nimmt mit zunehmender Löslichkeit der Substanz zu, bleibt jedoch unter der von organischen Verbindungen im besonderen unter der von Methylquecksilber. Akute Vergiftungen, die durch Einatmen von Quecksilber-Dampf, quecksilberhaltigem Staub, durch orale Aufnahme größerer Mengen Quecksilber-Verbindungen oder durch Aufnahme über die Haut (z.B. aus Salben) zustande kommen, äußern sich in schweren Magen- und Darmkoliken, lokalen Schleimhautverätzungen, einem dunklen Saum von HgS im Zahnfleisch (ähnlich dem Bleisaum) und in Nierenversagen. Quecksilber-Ionen reagieren wie Ionen anderer Schwermetalle leicht mit freien Thiol-Gruppen von Proteinen und sind daher starke Enzym-Inhibitoren; das Quecksilber wird in den Organen gespeichert, was die besondere Gefährlichkeit des Quecksilbers ausmacht:



Lipophile organische Quecksilber-Verbindungen wirken hauptsächlich auf das Zentralnervensystem. Möglicherweise spielt die essentielle Aminosäure Methionin eine Rolle bei Transport, Stoffwechsel und Entgiftung von Quecksilber. Ein

entstehender Methylquecksilber-Homocystein-Komplex kann mit Methionin verwechselt werden:



Chronische Quecksilber-Vergiftungen äußern sich anfänglich durch Entzündungen der Mundschleimhaut, leichte Erregbarkeit und feines Zittern der Hände (sogenanntes Quecksilber-Zittern) und führen zu Gedächtnisschwäche oder sogar zu Verblödung und Tod durch Gewebserkrankungen.

Jährlich gelangen durch Vulkanismus und Verwitterung 500–5.000 t Quecksilber in die Hydrosphäre (bei einem einzigen Vulkan auf Hawaii wurde eine jährliche Ausstoßmenge von 260 t Quecksilber gemessen), 25.000–150.000 t entweichen gasförmig aus der Erdkruste, 23.000 t aus dem Meer und 3.800 t stammen aus Flüssen und Gletschern. Zu den natürlichen Quecksilber-Emissionen (55.000–180.000 t/Jahr) addieren sich 8.000–38.000 t/Jahr aus anthropogenen Quellen: 6.000–10.000 t von der Quecksilber-verarbeitenden Industrie, 1.500–20.000 t aus der Erz- und Mineral-Aufbereitung und 100–8.000 t aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe; auch bei der Müllverbrennung wird Quecksilber emittiert.

Der MAK-Wert von Quecksilber ist auf 0,1 mg/m³ festgesetzt, der BAT-Wert auf 5 mg/dl im Blut bzw. 200 mg/l im Harn.

4.1.1.1 Der biologische Zyklus des Quecksilbers¹⁷

Das Hg²⁺ wird unter Mitwirkung von Methyl-Vitamin B₁₂ (Methylpentacyano-cobalamin) als CH₃-Donator zu Methylquecksilber methyliert.

Im Magen der Tiere kann die Verbindung zu Methylquecksilberchlorid (CH₃HgCl) umgewandelt werden, das quantitativ im Blut absorbiert wird.

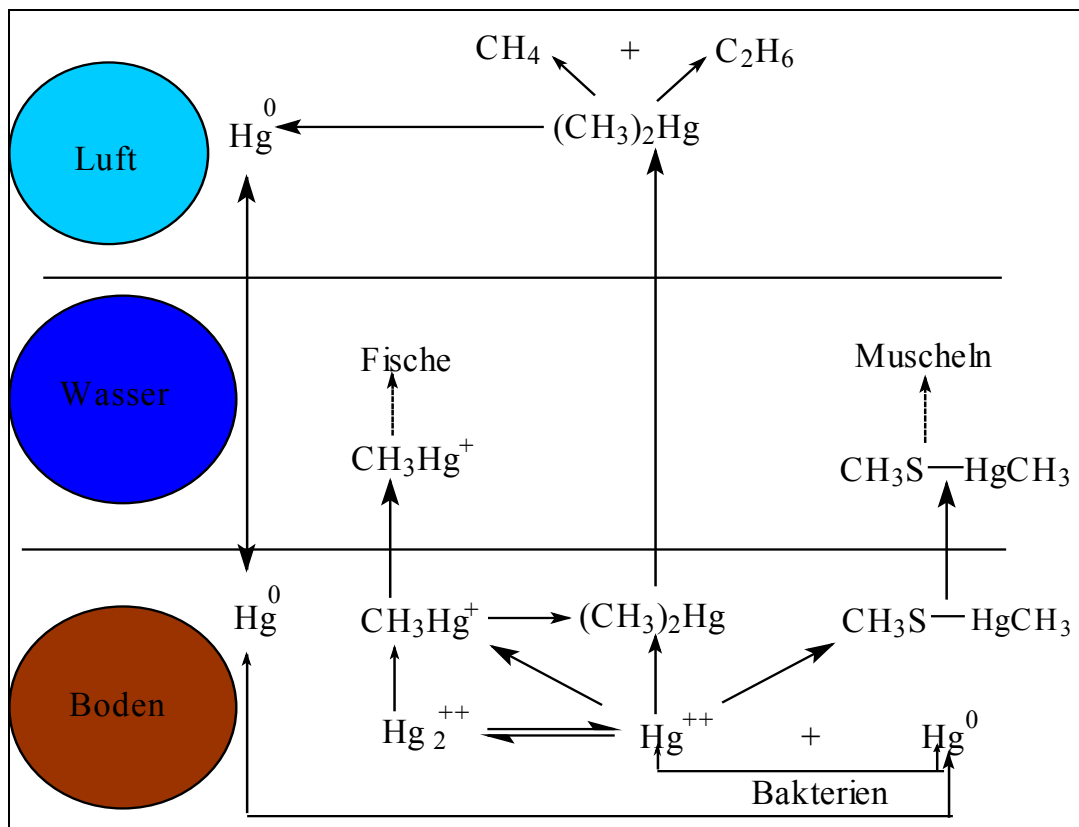


Abb. 4-1: Der biologische Zyklus des Quecksilbers in der Umwelt

In bestimmten Muschelsorten werden zum Beispiel sowohl das Methylquecksilber (CH_3Hg^+), als auch das Dimethylquecksilber ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) und das Methylquecksilberthiomethyl ($\text{CH}_3\text{S}-\text{HgCH}_3$) synthetisiert und akkumuliert.

Gewisse Mikroorganismen können das neurotoxische CH_3Hg^+ durch Reduktion zum flüchtigen Hg^0 und Methan detoxifizieren.

4.1.2 Arsen

Arsen-Verbindungen wurden früher zu kosmetischen und medizinischen Zwecken eingesetzt. Mit der Fowler-Lösung (Kaliumarsenat) behandelte man z.B. Schuppenflechte und Syphilis. Arsenik (As_2O_3) wurde vielfach als Mordgift verwendet. Erst Marsh (1836) gelang die Entwicklung eines geeigneten As-Nachweises. Heute werden Arsen-Verbindungen industriell in der Glas- und Keramikindustrie und als Legierungsbestandteil eingesetzt. Kupferhütten zählen zu den Hauptemittenten. Gallium- und Indiumarsenit werden zunehmend in der Halbleitertechnik eingesetzt. Arsen-Verbindungen werden in Holzschutzmitteln (Kupferarsenat) genutzt und in Form von Pestiziden und Herbiziden in der

Landwirtschaft eingesetzt. Insgesamt ist der Einsatz arsenhaltiger Mittel jedoch rückläufig und in Deutschland seit 1974 verboten.

Die Luft unbelasteter Gebiete enthält $<1 \text{ ng/m}^3$ Arsen. Städtische Luft kann mit bis zu 20 ng/m^3 Arsen belastet sein, insbesondere bei Kohleheizung im Winter. In der Nähe von Kupferhütten und Kohlekraftwerken wurden Werte von 70 bis 500 ng/m^3 gemessen. Im Trinkwasser liegen die Werte meist unter $10 \text{ } \mu\text{g/L}$. Über die Nahrung werden ca. $11 \text{ } \mu\text{g/d}$ aufgenommen. Besonders belastet sind Meeresfische und Schalentiere, die bis zu 10 mg Arsen pro Kilogramm an (weniger giftigen) organischen Arsenverbindungen enthalten.

4.1.2.1 Toxikokinetik

Die Kinetik organischer Arsenverbindungen ist kaum bekannt. Anorganische Verbindungen werden zu ca. 80% im Gastrointestinaltrakt (GIT) und ca. 10% in der Lunge resorbiert. Geringe Mengen (1%) Arsen werden auch über die Haut resorbiert. Nach dem Übertritt ins Blut wird Arsen rasch im Körper verteilt. Es reichert sich zunächst in der Leber und Niere, dann in Milz und Lunge an. Langfristig akkumuliert Arsen in Haut, Haar und Nägeln sowie in Nebenhoden, Schilddrüse, Linsenkörper und Skelett. Anorganische Arsenverbindungen werden im Körper zu weniger giftigen Methylverbindungen biotransformiert. Hauptmetabolit im Urin ist die Dimethylarsinsäure. Arsen wird innerhalb 24 Stunden über den Urin ausgeschieden (30%) und zu einem geringen Anteil über die Fäzes (4%).

4.1.2.2 Toxizität

Die Toxizität von Arsen hängt von der Art und Wertigkeit seiner Verbindungen ab¹⁸. Dreiwertige anorganische Verbindungen (z.B. As_2O_3) sind 2-4fach toxischer als fünfwertige anorganische Verbindungen (z.B. As_2O_5). Während organische Phenylarsenverbindungen im allgemeinen eine hohe Toxizität besitzen, sind natürliche, organische As-Metaboliten wie Dimethylarsinsäure und Arsenobetain weniger giftig¹⁹. Symptome akuter Vergiftungen zeigen sich nach oraler Aufnahme anorganischer Verbindungen ($0,01\text{-}0,05 \text{ g As}_2\text{O}_3$, tödlich: $0,3 \text{ g}$) in Minuten bis Stunden. Typischerweise treten gastrointestinale Beschwerden mit Übelkeit, Erbrechen, retrosternal-abdominalen Schmerzen und wässrigen Durchfällen auf. Nach 24-58 Stunden kann ein Kreislaufschock eintreten, nach ca. 3 Wochen

Polyneuritis. Chronische Symptome nach inhalativer Aufnahme sind Schädigungen der Schleimhäute und Atemwege. Nach oraler Vergiftung stehen Veränderungen der Haut in Form von Hyperkeratosen und Melanosen im Vordergrund. Die Schädigung des Gastrointestinaltraktes äußert sich in Verdauungsstörungen, Krämpfen und Gewichtsverlust. Charakteristisches Zeichen einer chronischen Vergiftung sind nach ca. 2 Monaten Mees-Streifen in den Fingernägeln. Arsen wirkt mutagen und teratogen. So zeigten z.B. Arbeiterinnen einer schwedischen Kupferhütte eine erhöhte Anzahl von Fehlgeburten. Neugeborene waren dort häufiger als normal untergewichtig bei Geburt und missgebildet. In Taiwan führte der hohe Anteil an Arsen in Trinkwasser (bis 780 µg/L) zu einer endemischen Gefäßerkrankung (Blackfoot disease). Arsen ist humankanzerogen (MAK III/1); der TRK-Wert beträgt 0,1 mg/m³. Für das Halbmetall Arsen, wurden Toleranzen in einer Reihe von niederen und höheren Pflanzen nachgewiesen). Wie bei bestimmten Mikroorganismen wird das Element auch in höheren Pflanzen als Lipidkomplex inkorporiert. Eine Detoxifikation erfolgt durch Methylierung über einen Vitamin B₁₂-abhängigen CH₃-Transfer

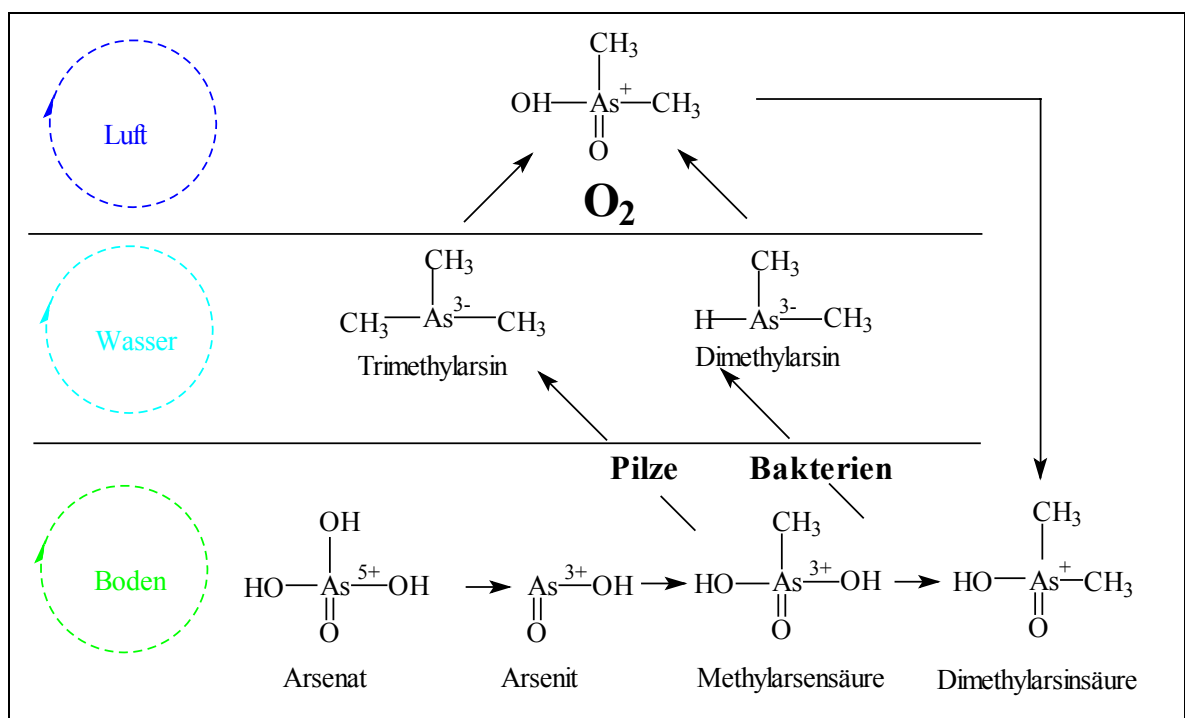


Abb. 4-2: Der biogeochemische Zyklus des Arsens in der Umwelt

Im biogeochemischen Zyklus des Arsens reduzieren und methylieren anaerobe Mikroorganismen (Methanbakterien) As über organische As-Säuren zum

flüchtigen Dimethyl- und Trimethylarsin. Diese Arsine können leicht zu weniger toxischen Verbindungen, wie Kakodylsäure, oxidiert werden. Als Entgiftungsreaktion gilt auch die Bildung von schwerlöslichem As-Sulfid und Eisenarsenat.

4.1.3 Selen

Selen und seine Verbindungen wirken stark toxisch. Der MAK-Wert für Selenverbindungen beträgt $0,1\text{mg}/\text{m}^3$ (berechnet als Selen). Bei längerer Einwirkung von Selen auf den Organismus (als Dampf oder Staub) können Entzündungen der Atmungs- und Verdauungsorgane, Schleimhäute und Außenhaut auftreten. Selenwasserstoff (H_2Se) ist ein farbloses Gas, das noch giftiger ist als Schwefelwasserstoff. Der MAK-Wert beträgt $0,2\text{ mg}/\text{m}^3$. Die Ausscheidung erfolgt als Selenat über den Harn und Darm bzw. als Dimethylselenid (Knoblauchgeruch) über die Lunge.

Wie Schwefel vermag auch Selen organische Verbindungen zu bilden. Die Toxizität wird darauf zurückgeführt, dass Selen den Schwefel in Proteinen verdrängen kann. Im Selenocystein ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{Se}$), einem Analogon des Cysteins, wird ein Schwefel-Atom durch Selen ersetzt.

Selen ist jedoch auch ein essentieller Bestandteil von Enzymen, die am Stoffwechsel von Sauerstoff- bzw. Schilddrüsenhormonen beteiligt sind. Deutschland gilt als Selenmangelgebiet. Mangelzustände, die zu Kardiomyopathien (Keshan-Krankheit) führen, und die dort mit der Ausbildung einer Arthritis-Form (Big-Joint-Krankheit, Kashin-Beck-Syndrom) in Verbindung gebracht werden, sind in bestimmten Regionen Chinas bekannt. Beide Erkrankungsformen können durch Selensubstitution behandelt werden.

Selen ist genauso wie Vitamin E ein Antioxidant und steht im Verdacht, oxidative Prozesse verhindern zu können, die durch freie Radikale verursacht werden und zu Schäden an (Bio-) Lipidmembranen führen.

Ein Mangel an Selen führt zu Skelettmyopathie, Kardiomyopathie und erythrozytären Makrozytose. Die empfohlene Tageszufuhr liegt bei $100\text{ }\mu\text{g}/\text{d}$ und kann auf natürlichem Wege durch Verzehr von Fleisch, Getreide und Nüssen aufgenommen werden. Die toxische Dosis liegt bei über 3 mg.

4.2 Fließinjektionsanalyse (FIA)

4.2.1 Batch- und kontinuierliche Verfahren

Eine der bedeutendsten Veränderungen in der analytischen Chemie während der letzten drei Jahrzehnte stellt die Entwicklung von kontinuierlich arbeitenden automatischen Analysensystemen dar²⁰. Die ersten Systeme dieser Art wurden für diagnostische Zwecke und zum Screening vorerst nur im klinischem Bereich eingesetzt. Ihre Anwendung führte zu einer Verringerung an Kosten bei der routinemäßigen Bestimmung einer Vielzahl von Substanzen bei gleichzeitiger Maximierung von Probendurchgängen. Heute finden sich solche Geräte in so unterschiedlichen Bereichen wie der Kontrolle industrieller Prozesse sowie zur Qualitätskontrolle pharmazeutischer und landwirtschaftlicher Produkte²¹.

Man unterscheidet zwei generelle Typen automatischer Analysensysteme, nämlich diskrete (engl. discrete) und mit kontinuierlichem Fluss (engl. continuous flow analysis, CFA) arbeitende; gelegentlich trifft man auf eine Kombination aus beiden. In einem diskontinuierlich arbeitendem Gerät werden die Proben separat behandelt und während jedem Analysenschritt in gesonderten Gefäßen aufbewahrt. Dieses stellt eine automatisierte Form aller Einzelschritte dar, die auch beim herkömmlichen Batch-Verfahren stattfinden. Beim Batch-Verfahren wird die in einem Reaktionsgefäß (Kolben o.ä.) befindliche Analytlösung mit den entsprechenden Reagenzien versetzt. Unter Zuführung von Wärme wird so lange gerührt bis sich ein chemisches Gleichgewicht eingestellt hat. Anschließend wird die Lösung in die Messzelle eines geeigneten Detektors, oder in die Messküvette eines Spektrophotometers überführt.

Ungeachtet der Funktionsweise der verschiedenen, meist auf klinischem Gebiet genutzten Apparate, ist ihnen allen eins gemeinsam, nämlich dass die Lösung im Reaktionsgefäß stationär verbleibt während der Kolben selber von einem Schritt zum nächsten bewegt wird. Solchen gewerblich eingesetzten Geräten, liegt folglich das Prinzip des Förderbandes zugrunde.

Im Gegensatz dazu wird die Probe in Systemen mit kontinuierlichem Fluss in einem stetig fließenden Solvens gelöst, und die verschiedenen Analysenschritte werden durchgeführt, während die Probe vom Injektionspunkt zur Durchfluss-Messeinheit und danach in ein Abfallgefäß befördert wird. Hierfür benötigt man ein

Leitungssystem, das meistens aus zusammengesetzten Schläuchen besteht. Das System bleibt also stationär, während die Lösung kontinuierlich durch das Reaktionsgefäß geleitet wird.

Bei Diskretanalysen-Geräten werden individuelle Behälter verwendet, daher ist eine Kreuzkontamination zwischen den Proben ausgeschlossen. Dagegen ist die Wechselwirkung zwischen den Proben in Permanentfluss-Systemen immer ein Problem, besonders dann, wenn die Geschwindigkeit des Probendurchsatzes verändert wird. Moderne Permanentfluss-Analysatoren sind in der Regel mechanisch einfacher aufgebaut und günstiger als Diskretanalysatoren. In der Tat sind in vielen kontinuierlich arbeitenden Systemen die einzigen beweglichen Teile peristaltische Pumpen und Schaltventile, beide Einzelteile sind günstig und zuverlässig. Im Gegensatz dazu besitzen diskret arbeitende Systeme oftmals eine Reihe beweglicher Teile wie Spritzen, Ventile und mechanische Bauteile zum Transport der Proben oder ganzer Probenpakete von einem Teil des Systems zum anderen. In den meisten ausgeklügelten diskreten Systemen werden die einzelnen Analysenschritte von vielseitig computergelenkten Robotern durchgeführt, die dazu in der Lage sind, Operationen in der fast gleichen Weise durchzuführen wie ein Mensch.

Das erste kommerziell erhältliche kontinuierliche Fließsystem wurde von der Firma Technicon produziert. Auch hier erfolgte vorerst die Homogenisierung der Probe und das Warten auf die Einstellung eines stationären Zustandes, vergleichbar mit der Einstellung eines chemischen Gleichgewichtes. Insofern bot diese Anwendung nichts wirklich konzeptionell neues zu dem, was nicht ohnehin schon bekannt gewesen wäre.

Des weiteren wurde versucht mit Luftblasen, die in den fließenden Strom eingeleitet wurden, eine übermäßige Dispersion der Probe zu verhindern und eine Vermischung von Probe und Reagenzien zu unterstützen. Der große Nachteil dieser Methode lag darin, dass unter diesen Bedingungen kaum ein echter stationärer Zustand erreicht werden konnte, da in einem Gemisch aus verschiedenen Lösungen und Luftblasen ein genau definierter zeitlicher Ablauf kaum möglich ist.

Der eigentliche Durchbruch zur kontinuierlichen Messung von kleinsten Probemengen innerhalb eines automatisierten Verfahrens gelang in der Mitte der 70er Jahre des vorigen Jahrhunderts.

Die erstmals in Dänemark von J. Ruzicka und E. H. Hansen eingeführte analytisch chemische Methode der sogenannten Fließinjektionsanalyse (FIA) revolutionierte die bis dahin gültige Vorgehensweise in der chemischen Analytik. Während man vorher die Einstellung eines stationären Zustandes abwarten musste, konnte mittels FIA bewiesen werden, dass dieses nicht mehr von essentieller Bedeutung für eine hochempfindliche, gut kontrollierbare und reproduzierbare Messung ist. Sie ist der einzige Typ einer kontinuierlich fließenden Anordnung, der zur Zeit in der Praxis Anwendung findet.

4.2.2 Prinzipien der Fließinjektionsanalyse

Bei der Fließinjektionsanalyse (FIA) wird die Probe in einen kontinuierlich fließenden Trägerstrom injiziert und zu einem Detektor transportiert. Auf dem Weg zum Detektor vermischt sich die Probenzone mit der umgebenden Trägerlösung (Dispersion). Durch geeignete Wahl des injizierten Probenvolumens, der Fließgeschwindigkeit, der Reaktionsstreckenlänge und des Innendurchmessers der verwendeten Schläuche lässt sich die Probendispersion sehr gut kontrollieren. Die präzise Wiederholbarkeit der zeitlichen Abläufe spiegelt sich in einem exakt definierten Konzentrations-Zeit-Profil des erhaltenen analytischen Signals wieder.

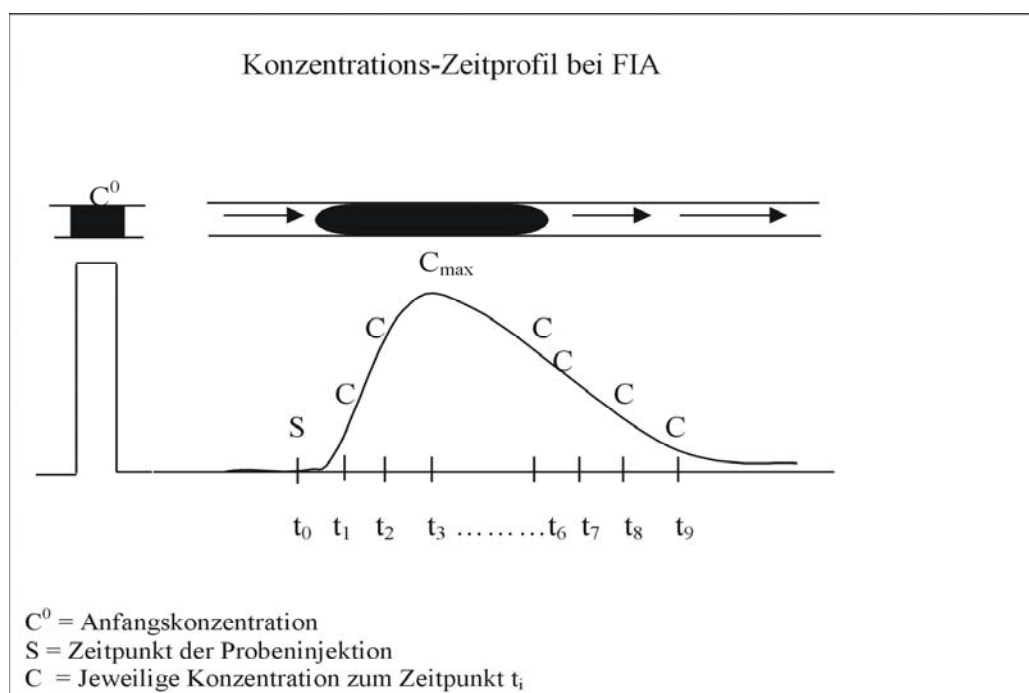


Abb. 4-3: Konzentrations-Zeit-Profil bei FIA

FIA basiert auf Probeninjektion, kontrollierter Dispersion und reproduzierbaren Zeitablauf-Intervallen.

Die Kombination dieser Merkmale, wird von einem Detektor geliefert, der eine kontinuierliche Messung von:

- Absorption/Emission bestimmter Wellenlängen
- Leitfähigkeit
- pH-Wert

oder eines anderen physikalischen Parameters durchführt, der sich beim Durchgang der Probe durch das System ändert. Daher ist es unnötig, ein chemisches Gleichgewicht (einen stationären Zustand) abzuwarten. An jedem Punkt auf dem Weg zum Signal, das den stationären Zustand markiert, lässt sich eine ebenso gute Messung machen, wie am Punkte des stationären Zustands selbst, vorausgesetzt das dieser exakt reproduzierbar ist. Die analytische Auswertung kann an jedem Punkt entlang des sich bildenden Konzentrationsgradienten erfolgen, wobei in den meisten Fällen diejenige Peak-Höhe, die bei C^{\max} liegt, benutzt wird, da sie schon bekannt ist. Der Gedanke der FIA zugrunde liegt ist demnach folgender: Jede Probe, die in einen dermaßen kontrollierten und kontinuierlichen Probenlauf eingebracht wird, erfährt die gleichen Prozeduren und Veränderungen. Das heißt, was mit einer Probe geschieht, das geschieht mit jeder anderen Probe auch.

FIA hat einige wichtige Charakteristika verglichen mit traditionellen Methoden der kontinuierlichen Messung von Proben:

- hoher Automatisierungsgrad
- hohe Analysengeschwindigkeit und –frequenz
- schnelle Ansprechzeiten
- geringer Proben- und Reagenzbedarf
- Flexibilität des Detektionssystems
- leichte Umrüstbarkeit auf andere Analyte
- einfache Probenkonditionierung

Ein großer Vorteil der FIA ist auch das wesentlich begrenzte Equipment, das hierfür benötigt wird. Die Wirtschaftlichkeit dieser Methode wird besonders dann sichtbar, wenn kleinere Probenmengen außerhalb des Routinebetriebes analysiert werden müssen.

FIA hat gewisse Variationen erfahren, z.B. durch SIA (Sequentielle Injektionsanalyse), blieb aber vom Grund her das gleiche wie ursprünglich definiert: Injektion eines genau definierten Volumens der Probe, reproduzierbares und genaues Timing der Probe und den Vorgängen, die sie im System durchläuft, vom Punkt der Eingabe bis zur Detektion und dem Auftreten eines Konzentrationsgradienten, der eine transiente aber strikt reproduzierbare Auswertung des erzeugten Signals ermöglicht.

4.2.2.1 Grundausrüstung für FIA

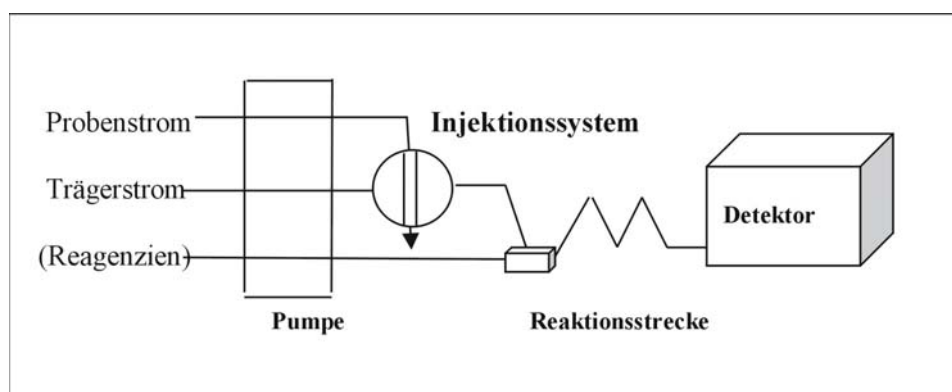


Abb. 4-4: Schematischer Aufbau eines FIA-Systems

Meistens werden Lösungen in einem Fließinjektionssystem mit einer peristaltischen Pumpe bewegt, in welcher die Flüssigkeit mittels mehrerer Roller durch Kunststoffschläuche gedrückt wird. Moderne Pumpen haben 8-10 Roller, die ringförmig angeordnet sind, so dass die Hälfte der Roller jeweils Druck auf den Schlauch ausüben. Die Fließgeschwindigkeit wird teils durch den Drehmotor und teils durch den Schlauchdurchmesser geregelt. Peristaltische Pumpen erlauben nicht nur relativ pulsfreie Operationen, sondern auch die Benutzung von mehreren Schläuchen gleichzeitig. Es können bei einer FIA-Operation auch Kolben-Pumpen zur Anwendung kommen.

Diese eignen sich zwar nicht zum Gebrauch komplexerer Operationen mit mehreren Schläuchen, sind aber sehr genau. Die Art der Detektoren ist sowohl für FIA als auch für SIA nicht von großer Bedeutung. Wünschenswert sind Injektionsventile, wie man sie zum Beispiel oft bei HPLC-Geräten findet, die den Anschluss mehrerer Schläuche ermöglichen. Die injizierte Probenmenge liegt normalerweise bei FIA zwischen 1-200 µl. D.h. pro Probendurchlauf genügt nur

ein sehr kleines Probenvolumen, was FIA zu einer sehr einfachen, mikrochemischen Technik, mit hohem Probendurchsatz bei sehr geringem Materialeinsatz macht, gepaart mit minimalem Abfall, dessen Entsorgung öfters aufwendiger und teurer ist als die eingesetzten Materialien.

Die Leitungen, die bei FIA verwendet werden bestehen meistens aus dünnen Kunststoffschläuchen (aus Materialien wie PVC oder PTFE) typischerweise mit einem Innendurchmesser von 0,5-0,8 mm. Die Schläuche sind normalerweise verknotet oder verschlungen, um eine minimale Vermischung zu erreichen (zur Förderung eines sekundären Fließmusters). Aber als Grundregel gilt, dass die Schlauchlänge bei FIA-Anwendungen so kurz wie möglich gewählt werden sollen, um ungewollte Verdünnung zu vermeiden.

4.2.3 Dispersion bei FIA

Nach Injektion der Probe in die Trägerlösung, vermischen sich beide auf dem Weg zum Detektor.

Hier spricht man von Dispersion. Der Grad der Vermischung oder Verdünnung der Probenzone wird bei FIA durch den Dispersionskoeffizienten D beschrieben. Ein einfaches gedankliches Experiment bezüglich der Dispersion der Probenzone im FIA-System: Eine Probe ist, bevor sie injiziert wird, homogen und hat die Anfangskonzentration C^0 . Ein Detektor würde ein Signal geben, dessen Höhe proportional zur Probenkonzentration ist. Wenn die Probenzone injiziert wird, folgt diese der Strömungsrichtung und es formt sich eine dispergierte Zone, deren Form von der Geometrie des Strömungskanals und der Strömungsgeschwindigkeit abhängt. Daher hat das entstehende Signal die Form eines Peaks und reflektiert ein Kontinuum von Konzentrationen.

Dabei formiert sich ein Konzentrationsgradient, der beweist, dass kein Teilstück innerhalb dieses Stromes die gleiche Konzentration an Probe beinhaltet. Stellt man sich die Strecke hin zum Detektor in mehrere Scheiben aufgeteilt vor, dann würde jede Scheibe eine ganz individuelle Konzentration an Probe C besitzen, so dass jede Teilstrecke die potentielle Möglichkeit bietet, beim Ablesen derselbigen auf die eigentliche Gesamtkonzentration zu schließen.

Um ein FIA-System zu installieren, ist es daher sehr wichtig die genaue Verdünnung der Probe auf dem Weg zum Detektor zu kennen und wie viel Zeit zwischen Injektion und Detektion gebraucht wird. Zu diesem Zwecke wurde der

Dispersionskoeffizient definiert als Verhältnis der Konzentrationen der Probe vor und nachdem eine Dispersion stattgefunden hat, und zwar in dem Teilabschnitt der flüssigen Phase welche zu einer Signalanzeige am Detektor führt.

$$D = C_0/C$$

dieses ergibt für $C = C_{\max}$ folgendes Ergebnis:

$$D = C_0/C_{\max} \quad (0 < D < \infty)$$

Wenn also am Maximum des Peaks abgelesen wird, muss dieser imaginäre Teilabschnitt bestimmt werden, der mit eben diesem Maximum der aufgenommenen Kurve korrespondiert. Dem gemäß wird mit Kenntnis von D die Probenkonzentration abgeschätzt. Die Bestimmung von D bei einer gegebenen FIA-Anwendung ist leicht auszuführen. Der leichteste Versuch ist die Injektion einer genau definierten Menge einer farbigen Substanz in einen farblosen Trägerstrom und den Verlauf der dispergierten Zone mit einem Spektrophotometer zu beobachten. Um den Wert von D_{\max} zu erhalten, muss die Höhe des Absorptionssignals mit dem Abstand zwischen der Basislinie und dem erhaltenen Signal, dass aus der unverdünnten farbigen Probe stammt, verglichen werden. Vorausgesetzt, dass das Lambert-Beer-Gesetz erfüllt wird, ergibt das Verhältnis von zugehöriger Absorption einen D_{\max} -Wert, der die FIA-Methode, den Detektor und die Methode der Detektion beschreibt. Dabei muss bedacht werden, dass diese Definition des Dispersionskoeffizienten nur die physikalischen Prozesse und nicht die chemischen Vorgänge mit einschließt, da D sich ausschließlich auf die Konzentration des Probenmaterials vor und nach erfolgter Dispersion bezieht. In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, dass FIA-Signale durch zwei kinetische Prozesse beeinflusst werden, die simultan ablaufen, nämlich dem physikalische Prozess der Probendispersion und den chemischen Prozess der Reaktion von Probe und Reagenz. Der zugrundeliegende physikalische Prozess ist gut reproduzierbar für jeden individuellen Injektionszyklus; sogar wenn keine homogene Vermischung stattfindet, ergibt sich eine reproduzierbare Änderung der Konzentration der Probenspezies in der Trägerflüssigkeit. Die Dispersion ist auch hier durch das Auftreten eines genau definierten Konzentrationsgradienten nachzuvollziehen.

Die Definition von D impliziert, dass wenn die Probenlösung mit dem Trägerstrom 1:1 verdünnt wurde, $D = 2$ ist. Die Parameter, die den Dispersionskoeffizienten bestimmen, sind das Thema vieler detaillierter Studien. Zusammengefasst kann

festgestellt werden, dass die stärksten Mittel zur Manipulation von D das injizierte Probenvolumen, die physikalische Dimensionen des FIA-Systems (Längen und Innendurchmesser der Schlauchverbindungen), die Verweilzeit und die Strömungsgeschwindigkeit sind. Zusätzlich ist die Entscheidung zwischen einem System mit mehreren verzweigten Schlauchsystemen, die sich gegenseitig beeinflussen können oder einem „single-line“ System, genauso wichtig, wie die Auswahl, ob das gemessene Element an jeder beliebigen Stelle des Konzentrationsgradient entlang der dispergierenden Zone oder am Peakmaximum zu vermessen sei.

Zur Erleichterung, wurde die Dispersion der Probe als *limited* ($D = 2$), *medium* ($D = 2 - 10$), *large* ($D > 10$), *reduced* ($D < 1$) definiert. Die bisherigen FIA-Anwendungen waren recht vielfältig: *limited dispersion* kommt dann zur Anwendung, wenn die injizierte Probe unvermischt zum Detektor gelangt, zum Beispiel wenn das FIA-System dazu dient eine Probe so genau wie möglich in den Strahlengang eines Atomabsorptionsspektrometers zu bringen. *Medium dispersion* wird dann verlangt, wenn die Probe sich vermischen und im Trägerstrom mit dem Reagenz zu einem Produkt reagieren soll, das anschließend im Detektor vermessen wird. *Large dispersion* wird nur dann zum Einsatz gebracht, wenn die Probe verdünnt werden muss, um sie dem Messbereich anzupassen. *Reduced dispersion* indiziert, dass die Konzentration der gemessenen Probe höher ist als die Konzentration der tatsächlich injizierten Probe, zum Beispiel durch ungewollte Anreicherung irgendwo im System.

4.2.3.1 Umsetzungen bei FIA-Anwendungen (medium dispersion)

Hier werden nicht detektierbare Spezies durch kinetisch kontrollierte Reaktionen in detektierbare Komponenten umgesetzt. Bei Installation eines solchen Systems, muss berücksichtigt werden, dass einerseits eine hinreichende Dispersion stattfindet, die eine zumindest teilweise Vermischung von Probe und Reagenz zulässt, dass aber andererseits keine zu große Verdünnung eintritt, die die Nachweisgrenze des Detektors unterschreiten würde. Die meisten FIA-Anwendungen basieren auf der *medium dispersion* Technik, da der Analyt einer „intelligenten Umsetzung“ ausgesetzt werden muss. Dabei werden solche Schritte wie die Probenvorbereitung, Matrixmodifizierung etc., obsolet. Um dieses zu erreichen, sind solche Werkzeuge wie kinetische Hemmung und kinetische

Bevorzugung unabdingbar und bieten mehrere Vorteile. Bei der kinetischen Hemmung werden die Unterschiede zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten von Probe und Reagenz und derjenigen der störenden Spezies ausgenutzt. Kinetische Bevorzugung heißt, dass die ablaufenden chemischen Vorgänge in die Richtung der interessierenden Spezies in der Probe gelenkt werden. Während bei den Batch-Verfahren ein sich einstellendes Gleichgewicht grundlegend ist, so dass subtile Unterschiede zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten nicht ausgenutzt werden, können bei FIA schon sehr kleine Unterschiede bei Anwendung des gleichen Reagenzes zu erheblichen Differenzen bei der Messung führen.

Die präzise gewählten Zeitintervalle bei FIA-Messungen, sind die Basis zur Vermessung kurzlebiger, metastabiler Zwischenprodukte.

Eine der Charakteristika von FIA ist die Möglichkeit, die Art der Probeneingabe und der Anreicherung vernünftig zu gestalten. Diese Aufgabe kann dadurch erfüllt werden, dass durch den Gebrauch eines geeigneten Ionenaustauschers diejenigen Ionen zurückgehalten werden, die zuvor in ein großes Probenvolumen injiziert worden sind. Durch Zugabe eines nur kleinen Volumens des Eluenten kann dann erreicht werden, dass die zu vermessende Konzentration im vorher festgelegten Messbereich liegt.

4.2.4 FIA-Gradienten-Techniken

Die Reproduzierbarkeit der Probenzyklen und die damit verbundene Kontrolle über die Konzentration der Probe in der Trägerlösung macht den Konzentrationsgradienten von zwei Parametern abhängig, die in Abb. 4-3 ein Wertepaar bilden, nämlich den Zeitpunkt t_i , nach Injektion der Probe zum Zeitpunkt t_0 ; und seinen zugehörigen Wert der Dispersion. Ist zum Beispiel der Dispersionskoeffizient der injizierten Probe $D_s = C_s^0 / C_s$ während der des Reagenz $D_r = C_r^0 / C_r$ ist, kann durch Ermittlung des Zeitintervalls t_i , das dem spezifischen Element zugehörig ist, auch auf seine Konzentration, die es bei $C = C^0 / D(t_i)$ hat, geschlossen werden. Diese Besonderheit stellt die Basis für die Entwicklung einer Vielzahl von FIA Gradienten-Techniken dar und eröffnet gleichzeitig die Möglichkeit auf eine Vielzahl neuer Anwendungsbereiche.

4.2.5 Anwendung der Fließinjektionsanalyse zur Gas-Flüssig-Extraktion

Die erste Gas-Flüssig-Extraktion mittels FIA wurde im Jahre 1979 von Baadenhuijsen und Seuren-Jacobs durchgeführt²². Sie benutzten das Prinzip der Gasdiffusion durch eine semipermeable Dimethylsilicon-Membran zur Bestimmung von Kohlendioxid im Blutplasma. Im selben Jahr beschrieben Zagatto et al. ein Fließsystem, in welchem Ammoniak aus einem Luftstrom in ein fließendes Solvens überführt wurde²³. Die erste theoretische Studie über Gasdiffusion im Fließsystem wurde von van der Linden veröffentlicht²⁴. Im Jahre 1982 wurde erstmals ein Fließsystem beschrieben, in dem flüchtige Hydride erzeugt und in einem Atomabsorptionsspektrometer detektiert worden sind²⁵.

4.3 Chromatomembran-Methode

4.3.1 Anwendung der Chromatomembran-Zelle in der Fließinjektionsanalyse

Die Chromatomembran-Methode (CM-Methode) ist ein neues Extraktionsverfahren zur Anwendung in Fließsystemen. Das Kernstück dieser Methode ist die Chromatomembran-Zelle (CM-Zelle), sie besteht aus einem biporösen PTFE-Block, der von einem PTFE-, Titan- oder Edelstahl-Gehäuse eingeschlossen wird (Abb. 4-5):

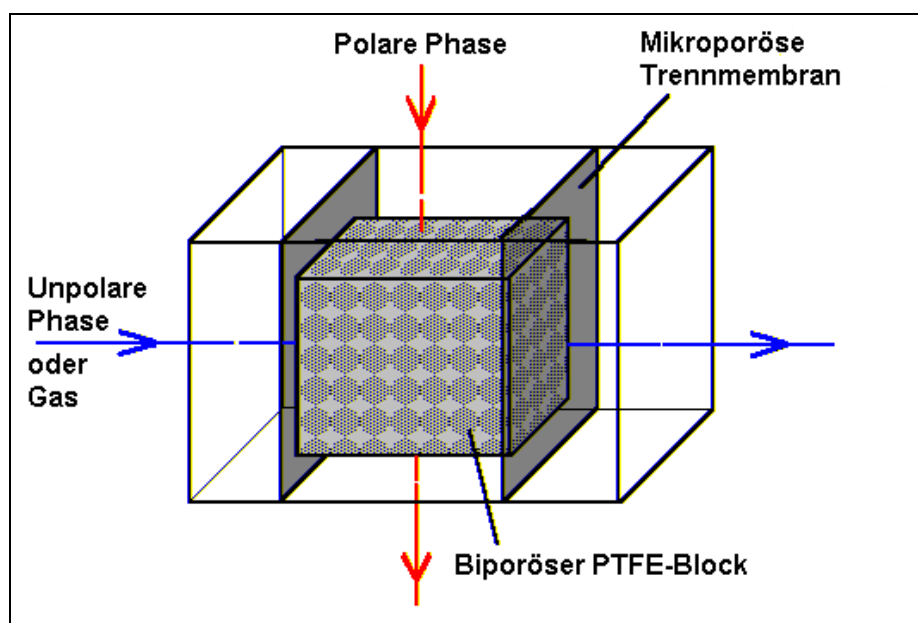


Abb. 4-5: Die Chromatomembran-Zelle

Der biporöse PTFE-Block besitzt Poren in unterschiedlichen Größen: Makroporen mit einem Durchmesser von 250 bis 500 μm und Mikroporen mit einem Durchmesser von etwa 0,5 μm . Diese Poren entstehen beim Zusammenpressen von porösem kugelförmigem PTFE-Material. Die Makroporen ergeben sich aus den Lücken zwischen den zusammengepressten Kugeln, während das PTFE-Material der Kugeln selber Poren besitzt, die im Mikrometer und Submikrometer-Bereich liegen, und als Mikroporen bezeichnet werden. Wird eine polare Flüssigkeit durch die CM-Zelle gepumpt, bewegt sie sich lediglich durch die Makroporen des PTFE-Blocks. Die Mikroporen bleiben ihr aufgrund ihres Kapillardrucks in dem hydrophoben Material versperrt. Durch diese Mikroporen

kann daher ein Gas oder eine unpolare Flüssigkeit fließen. Jeder Kubikzentimeter des biporösen PTFE-Blockes kann im Durchschnitt mit einem Volumen von $0,3 \text{ cm}^3$ polarer und unpolarer Phase befüllt werden.

Das Gehäuse der Zelle besitzt jeweils einen Ein- und einen Ausgang für jede Phase. Beide Phase können senkrecht zueinander und unabhängig durch die CM-Zelle gepumpt werden, ohne das eine Vermischung stattfindet. An der Phasenkontaktfläche ist ein Stoffaustausch möglich.

Die CM-Methode bietet somit die Möglichkeit, Substanzen zu extrahieren. Dabei steht innerhalb eines kleinen Volumens eine große Phasenkontaktfläche zur Verfügung, sie liegt bei fast $60 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. Eine Extraktion kann in der CM-Zelle in beide Richtungen vorgenommen werden, nämlich sowohl von der polaren in die unpolare, als auch von der unpolaren in die polare Phase. Ist die unpolare Phase ein Gas, so ist eine Gas-Flüssig- und in umgekehrter Richtung eine Flüssig-Gas-Extraktion möglich.

Unter den bekannten Materialien sind die fluorsubstituierten Kohlenstoffpolymere, vor allem aber Polytetrafluorethylen stark hydrophob und besitzen dementsprechend den größten Kapillardruck, was das Eindringen einer polaren bzw. wässrigen Lösung in die Mikroporen verhindert. Für den Kapillarradius von einem Mikrometer baut sich in dem System PTFE-Wasser-Luft ein Kapillardruck P_c von 0,5 bar auf.

Um solche Kapillar-Effekte in den Makroporen zu verhindern, sollte ihre Größe mit den Werten korrelieren, die aus der folgenden Formel resultieren:

$$P_c = 2\sigma \cos \theta \cdot r^{-1}$$

Wobei σ gleich der Oberflächenspannung der flüssigen Phase, θ der Kontaktwinkel zwischen der Flüssigkeit und dem Membran-Material und r der Porenradius ist.

Für PTFE mit einem Kontaktwinkel von 108° bedeutet dies, dass Kapillareffekte bei Poren mit einem Radius von 0,1 mm schon keine Bedeutung mehr haben. Der unabhängige Fluss von polarer und unpolarer Phase in die Zelle hinein und aus der Zelle heraus, wird durch zwei mikroporöse Membranen am Ein- und Ausgang der unpolaren Phase ermöglicht.

Der Aufbau der CM-Zelle wird in Abb. 4-6 gezeigt. Zwei gegenüberliegende Seiten des PTFE-Blockes sind mit einer mikroporösen Membran bedeckt, um das Durchkommen der wässrigen Phase zu verhindern. Nur die unpolare Phase

gelangt durch die Mikromembranen. Die Membranen sollten aus dem gleichen Material sein wie der Zellen-Block und auch den gleichen Radius für die Mikroporen aufweisen. Um Beeinflussungen durch die Mikroporen der Zelle und denen der Membranen zu verhindern, wird eine alternierende Schichtenfolge (ABA) gewählt.

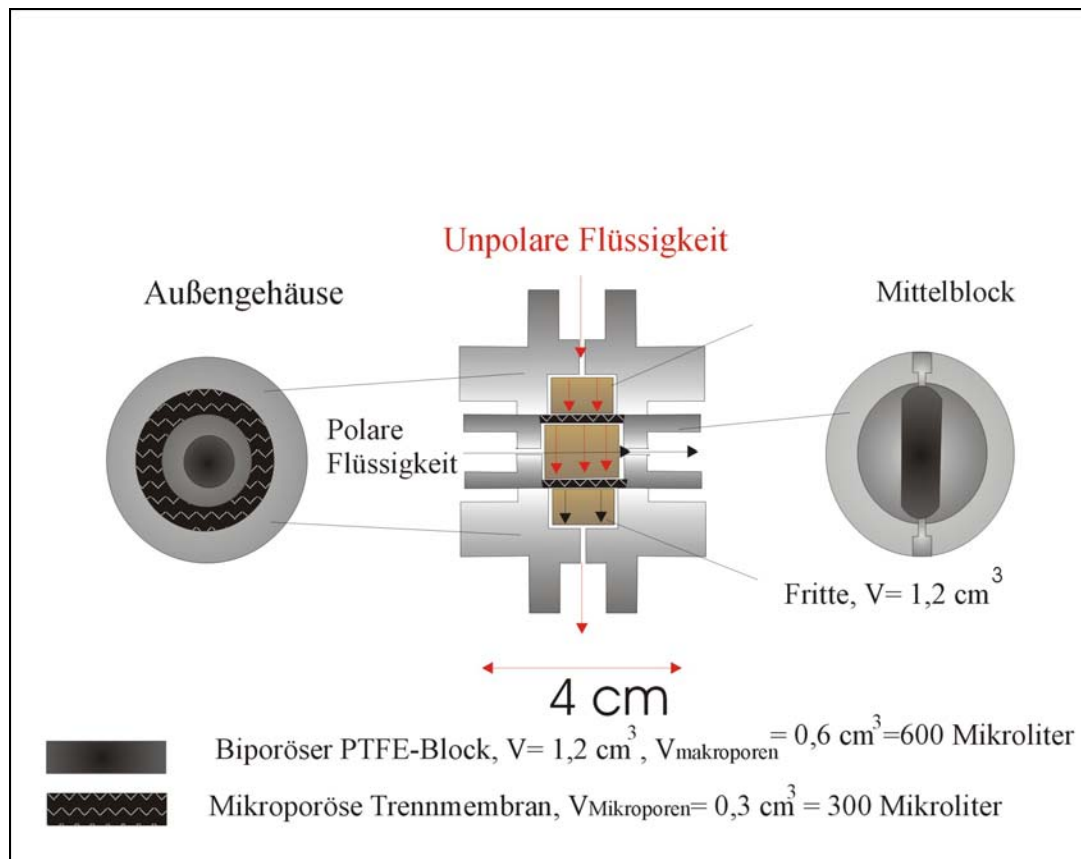


Abb. 4-6: Vier-Loch-Zelle

Der große Vorteil bei der CM-Zelle besteht vor allem darin, dass durch die unterschiedlichen Flussraten der beiden Phasen in der langsamer fließenden eine Anreicherung stattfinden kann. Man spricht daher von einer zweidimensionalen Chromatographie, da jetzt jede der beiden Phasen die stationäre bzw. die mobile sein kann²⁶.

Das System läuft stabil, solange der Druck der unpolaren Phase kleiner ist als der Druck der polaren Phase. Da bei Durchleiten eines Gases oder einer Flüssigkeit durch die Zelle erwartungsgemäß der Druck abnimmt, wird der Enddruck der polaren Phase höher eingestellt, als der Anfangsdruck der unpolaren Phase.

Damit eine Phasentrennung in der Zelle garantiert ist, muss die Summe aus Kapillardruck und unpolarer Phase größer sein als der Druck der polaren Phase.

$$P_{\text{unpolar}} < P_{\text{polar}} < P_{\text{unpolar}} + P_{\text{kapillar}}$$

Die Effizienz E einer Extraktion ersieht man aus folgender Gleichung:

$$E = \frac{m_1}{m} = \frac{k}{k + v_2 / v_1}$$

$$\frac{m_1}{m} = \text{Anteil des nicht extrahierten Analyten im}$$

m = Masse des Analyten

m_1 = verbleibende Masse des Analyten im Extran

v_1 = Volumen des Extran

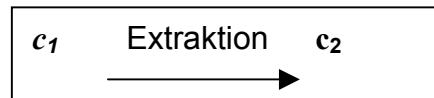
v_2 = Volumen der extrahierenden Phase

k = Nernst-Koeffizient

E sollte einen
möglichst kleinen

Der Nernst-Koeffizient gibt Auskunft darüber, wie sich ein Stoff auf zwei unterschiedlichen Phasen verteilt. Er ist der Quotient aus den Konzentrationen in denen der Stoff in der jeweiligen Phase vorliegt.

$$k = \frac{c_1}{c_2}$$



c_1 = Konzentration des Stoffes im Extran

c_2 = Konzentration des Stoffes in der extrahierenden Phase

Die Volumina werden im Falle eines Fließsystems durch die Flussraten ersetzt:

$$\dot{V} = v \cdot t$$

Im Falle einer Extraktionsschleife ist E nur von k abhängig, da die Flussraten immer gleich sind. Da sich die Flussraten in der Chromatomembran-Zelle jedoch bis zu einem Verhältnis von **1:100** unterscheiden dürfen, ist eine kontinuierliche Anreicherung auch in einem Fließsystem möglich. Dieses bietet die Möglichkeit einer automatisierten Extraktion und Anreicherung, die in der vorliegenden Arbeit zur Bestimmung von Luftverunreinigungen mit einem ICP-AES eingesetzt werden soll. Die Prinzipien von chromatographischen Prozessen mit einer stationären Phase, sind übertragbar auf die Vorgänge innerhalb der CM-Zelle. Es wird vorausgesetzt das der Analyt in der wässrigen Phase gelöst vorliegt. Die Probenzone wird mit der Geschwindigkeit u_1 im System verschoben (component shift):

$$u_1 = \frac{u_0}{1 + (1/k)(v_{mic} / v_{mac})}$$

v_{mic} = Volumen der Mikroporen

v_{mac} = Volumen der Makroporen

Im Falle einer vollständigen Extraktion, muss die Flussrate v groß genug sein, damit die unpolare Phase in der Zelle ausgetauscht wird. Dieser Fall ist gegeben solange $l/u_i > h/v$ ist, wobei l die Länge und h die Höhe des PTFE-Zellblocks sind.

Die Chromatomembran-Zelle, die bisher für die Gas-Flüssig-Extraktion verwendet wurde, ist die sogenannte Drei-Loch-Zelle. Es handelt sich dabei um eine Chromatomembran-Zelle mit drei Öffnungen (Abb. 4-7):

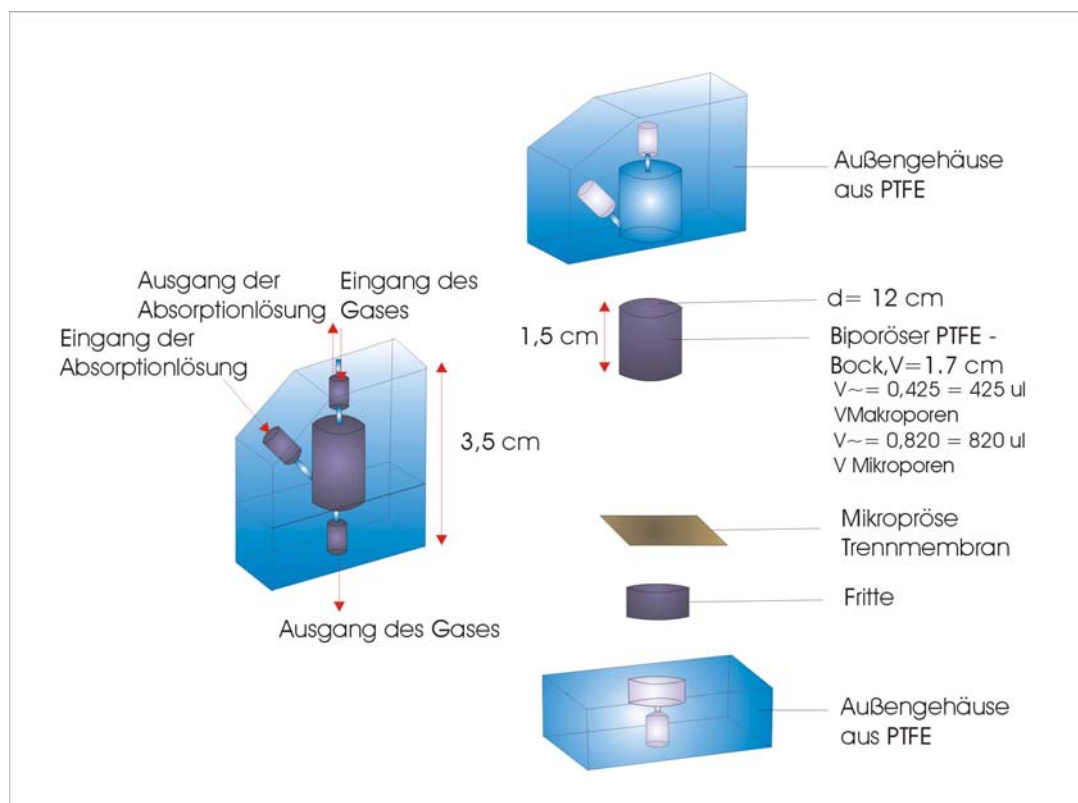


Abb. 4-7: Drei-Loch-Zelle

Die Luftprobe wird durch die polare Absorptionslösung in der CM-Zelle geleitet. Nach einer bestimmten Anreicherungszeit wird die Absorptionslösung aus der Zelle gepumpt und mit einem geeigneten Detektor vermessen. Die Anwendung dieser Technik erfolgt im Stopped-Flow-Verfahren, das heißt, dass nicht beide Phasen gleichzeitig, sondern nacheinander durch die Zelle fließen.

Die Extraktion von gasförmigen Komponenten aus einem Gasmisch ist ein wichtiges Verfahren zur Bestimmung von giftigen und gefährlichen Inhaltsstoffen in der Luft.

4.4 Oberflächenuntersuchung des PTFE-Materials im Raster-Elektronenmikroskop (SEM)

Mit dem Raster-Elektronenmikroskop können die Topographie, die Kristallorientierung und Materialunterschiede einer Probe auf dem Schirm einer Bildröhre abgebildet werden. In Abb. 4-8 wird die prinzipielle Wirkungsweise des SEM demonstriert. In der Mikroskopsäule wird der Durchmesser des Elektronenstrahls durch Linsen elektronenoptisch verkleinert, so dass aus der Probe (Objekt) ein Sondendurchmesser von 50-200 Å, in Sonderfällen 2 Å, vorliegt. Ein Ablenkgenerator sorgt für die zeilenförmige Abrasterung der Probe durch die Elektronensonde und eine synchrone Rasteraufzeichnung des Bildes in einer Bildröhre. Die emittierten Sekundärelektronen (SE) und/oder rückgestreuten Elektronen (RE) werden von geeigneten Detektoren erfasst²⁷.

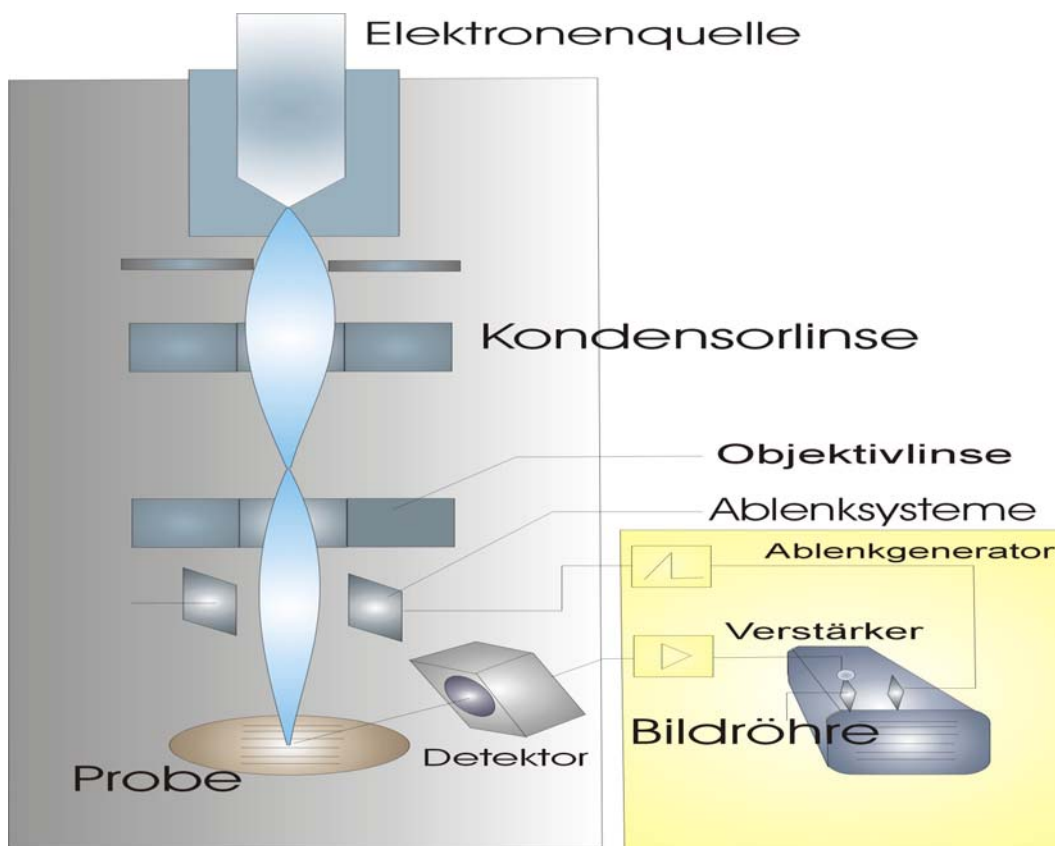


Abb. 4-8: Funktionsprinzip eines Raster-Elektronenmikroskopes

Das Signal dient nach Passieren des Video-Verstärkers zur Helligkeitsmodulation der Bildröhre. Die Auflösungsgrenze von 50-200 Å ist nur um ca. eine

Zehnerpotenz besser als die eines Lichtmikroskops (LM) und um etwas mehr als eine Zehnerpotenz schlechter als die eines Transmissions-Elektronenmikroskopes (TEM).

Das Objekt, das mit dem Elektronenmikroskop untersucht werden soll, muss vakuumbeständig und die Oberfläche elektrisch leitend sein. Nichtleitende Objekte können nach Aufbringen eines elektrisch leitenden Überzugs untersucht werden. Die große Schärfentiefe ermöglicht es, räumlich kompliziert aufgebaute Objekte abzubilden. Wegen der großen Schärfentiefe lassen sich im SEM Stereobildpaare erzeugen, die eine dreidimensionale Auswertung der Topographie ermöglichen. Die Änderung der Vergrößerung erfolgt im SEM nur durch Verringerung des Stromes in den Ablenkspulen. Die Vergrößerung resultiert daraus, dass die abgerasterte Fläche kleiner wird und das Bild auf dem Beobachtungsbildschirm unverändert groß bleibt. Es lassen sich dadurch Bilder von 20-facher „Lupenvergrößerung“ bis zu 10.000-facher Vergrößerung erzeugen. Die Eigenschaften der Chromatomembran-Zelle hängen ursächlich mit dem Aufbau des PTFE-Zellblocks zusammen. Da die Kapillarität für den Extraktionsprozess von übergeordneter Bedeutung ist, wurde mit Hilfe der Elektronenmikroskopie die Beschaffenheit des Extraktions-Körpers untersucht.

Die Aufnahmen aus dem Elektronenmikroskop seien im Folgenden dargestellt :

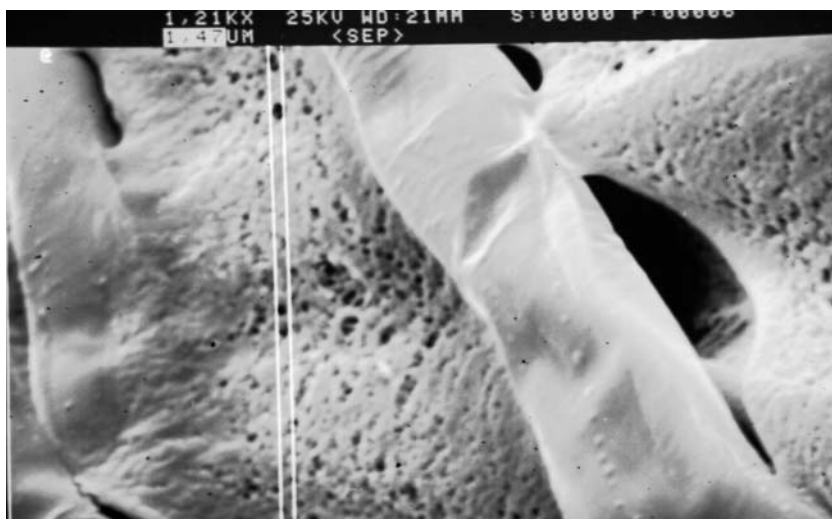


Abb. 4-9: PTFE 1

Man erkennt die unterschiedlichen Mikro- und Makroporen des biporösen Zellmaterials. Die Größe der Phasengrenzfläche, wo die polare und unpolare Phase aufeinander treffen, wird mit $60 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ angegeben²⁸.

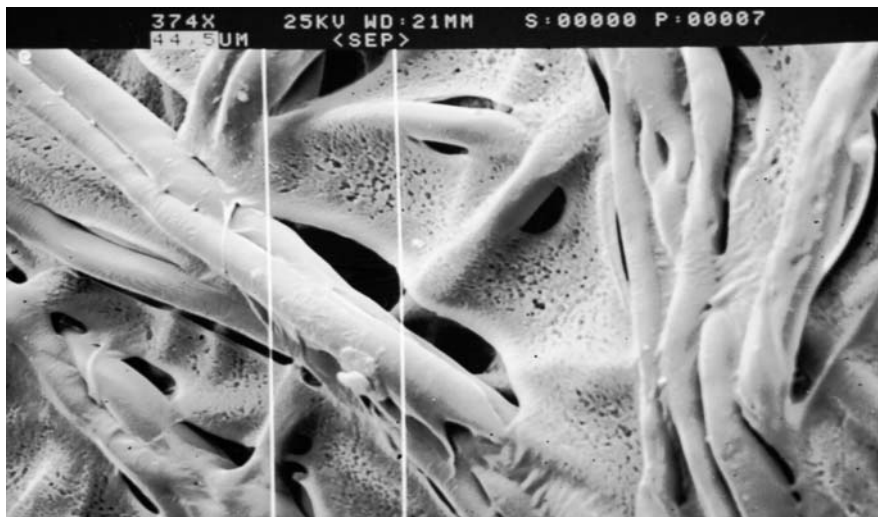


Abb. 4-10: PTFE 2

Die Durchlässigkeit für Gase und Dämpfe resultiert aus der verhältnismäßig lockeren Gefügestruktur. Der kompakte Aufbau führt zu der ungewöhnlich hohen chemischen und thermischen Beständigkeit. Die zwischenmolekularen Kräfte sind nicht groß, der Löslichkeitsparameter beträgt 6,2. Daraus folgt eine im Vergleich zu anderen Polymeren hohe Schmelztemperatur, geringe mechanische Festigkeit und Steifheit.

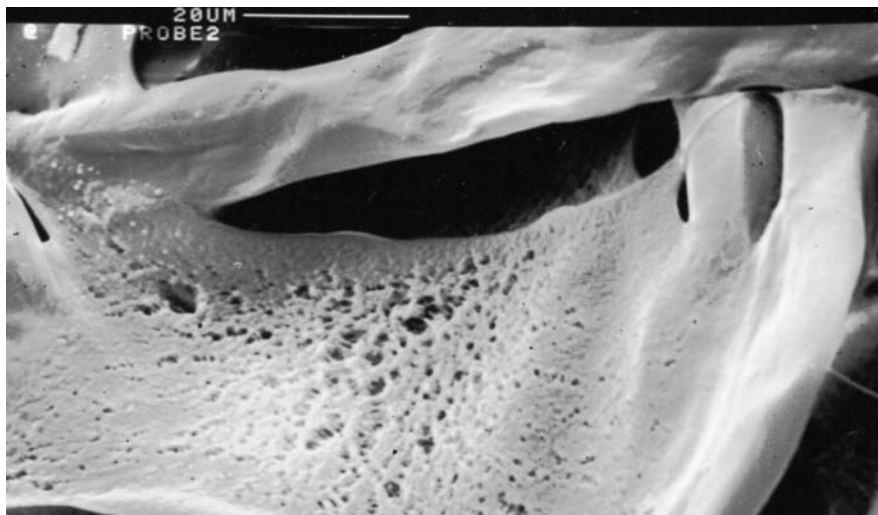


Abb. 4-11: PTFE 3

Unter dem Elektronenmikroskop sieht man, wie sich die Kapillarität des Materials zusammensetzt. Der Unterschied zwischen Mikro- und Makroporen wird in Abb. 4-11 besonders deutlich.

Die Vorzüge von PTFE seien im folgenden aufgeführt²⁹.

- Nahezu universelle Chemikalienbeständigkeit
- Unlöslich in allen bekannten Lösungsmitteln unterhalb 300°C
- Hohe Thermostabilität,
- (dauernd verwendbar im Bereich von –270 bis +260°C)
- Geringes Adhäsionsvermögen, niedrige Reibungszahl
- Vorzügliche elektrische und dielektrische Eigenschaften

4.5 Verwendete Messmethoden

4.5.1 Die optische Atom-Emissions-Spektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES)

Angeregte Atome senden beim Übergang in den Grundzustand ein charakteristisches Emissionsspektrum aus. Der Wechsel von Elektronen aus einer höheren Schale mit der Energie E_n zu einer niedrigeren Schale mit der Energie E_m führt zur Aussendung einer elektromagnetischen Strahlung, die der Energiedifferenz zwischen den beiden Schalen entspricht:

$$E_n - E_m = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad E_n > E_m$$

h = Planck'sches Wirkungsquantum = $6,624 \cdot 10^{-34}$ Js

ν = Schwingungsfrequenz des Lichtes 1/s

c = Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum = $2,9979 \cdot 10^8$ m/s

λ = Wellenlänge des Lichtes

In einem Spektralapparat entsteht ein charakteristisches Linienspektrum. Durch einen Spalt gelangen nur bestimmte Wellenlängen zum Detektor. Als Detektor kann z.B. eine Photoplatte dienen, auf der das Linienspektrum abgebildet werden kann (

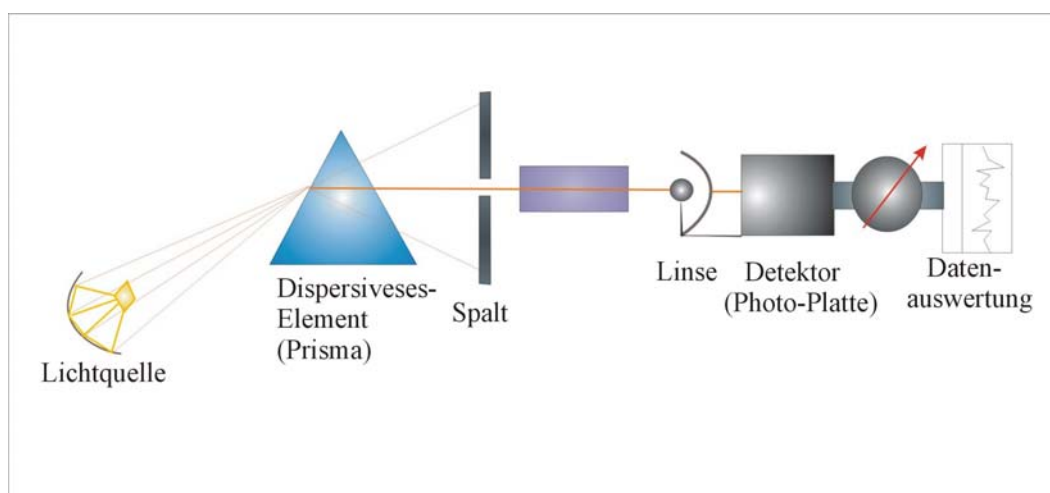


Abb. 4-12).

Abb. 4-12: Aufbau eines Spektralapparates

Sowohl die Atomabsorptions- als auch die Atomemissionsspektroskopie, ermöglichen die Messung kleinster Konzentrationen eines Elementes in einer

Probe³⁰. Das Prinzip beider Methoden beruht auf der Tatsache, dass die messbare Intensität einer charakteristischen Emissionslinie, entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz, von der Konzentration des Elementes in der Probe abhängt:

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

E : Extinktion

ε : molarer Extinktionskoeffizient

d : Dicke der Mess-Küvette

I_0 : Anfangsintensität

I : gemessene Intensität (nach Durchgang durch die Probenlösung)

Liegt ein Element in der Plasmafackel (bei Temperaturen größer als 3000 K) ionisiert, im sogenannten Plasmazustand vor (als strahlendes, elektrisch leitfähiges, nach außen neutrales Gas aus Ionen und freien Elektronen), so gilt für die beobachteten Spektrallinien eine messbare Linienintensität in Form der Boltzmann-Verteilung - bei nicht zu hoher Dichte. Die Intensitätsgleichung stellt die Abhängigkeit von der Teilchenzahl N_0 der zu bestimmenden Atomart im Plasma von der gemessenen Intensität der Spektrallinie dar:

$$I = \frac{h \cdot \nu}{4\pi} \cdot A_{10} \cdot N_1$$

A_{10} : Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit

N_1 : Teilchenzahl im Anregungszustand

Durch geeignete Eichverfahren ist es somit möglich, die qualitative und quantitative Zusammensetzung beliebiger Proben zu vermessen. Die Art der Anregungsquelle als Lieferant der für erwünschte Elektronenübergänge erforderlichen Energie richtet sich nach der analytischen Aufgabenstellung.

Der Einsatz von Plasmaquellen ist relativ neu und wurde überwiegend in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelt³¹. Die Anregungsquelle in einem ICP-

Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma ist die Plasmafackel. Der Name ICP steht für „inductively coupled plasma“.

Der Monochromator besteht aus einem Prisma oder einem Gitter. Der Strahlungsempfänger (Signalwandler), der die einzelnen Wellenlängen der emittierten Strahlung detektiert, kann beispielsweise aus einer Camera bestehen. In der IRIS/AP Optik ist die Hauptkomponente das CID-Chip (Charge Injection Device).

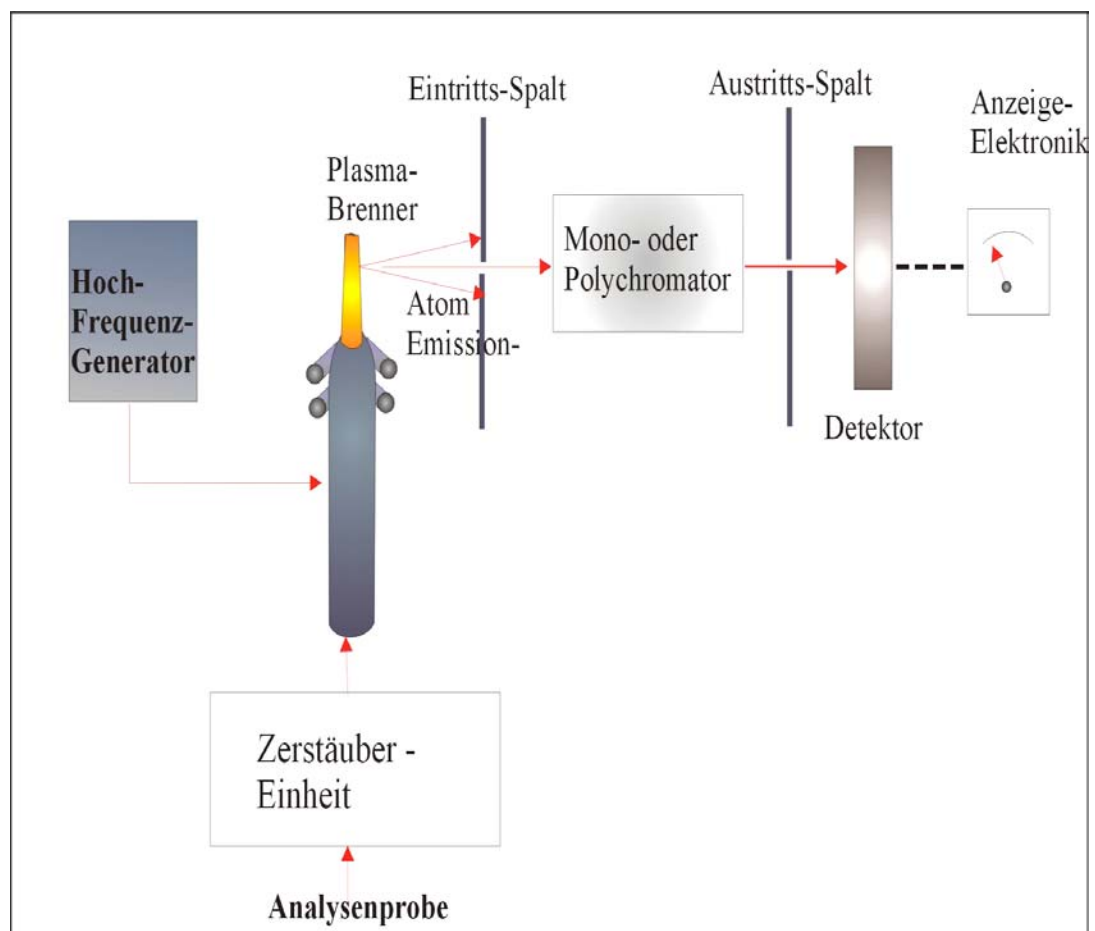


Abb. 4-13: Schematischer Aufbau eines ICP-Atomemissions-Spektrometers

Die zu vermessende Probe, die als klare Lösung vorliegen sollte, wird mit Hilfe eines geeigneten Zerstäubers (z.B. Meinhard-Zerstäuber) in ein Aerosol überführt und mit einem Argonträgergasstrom in ein Argonplasma eingeführt (Abb. 4-14).

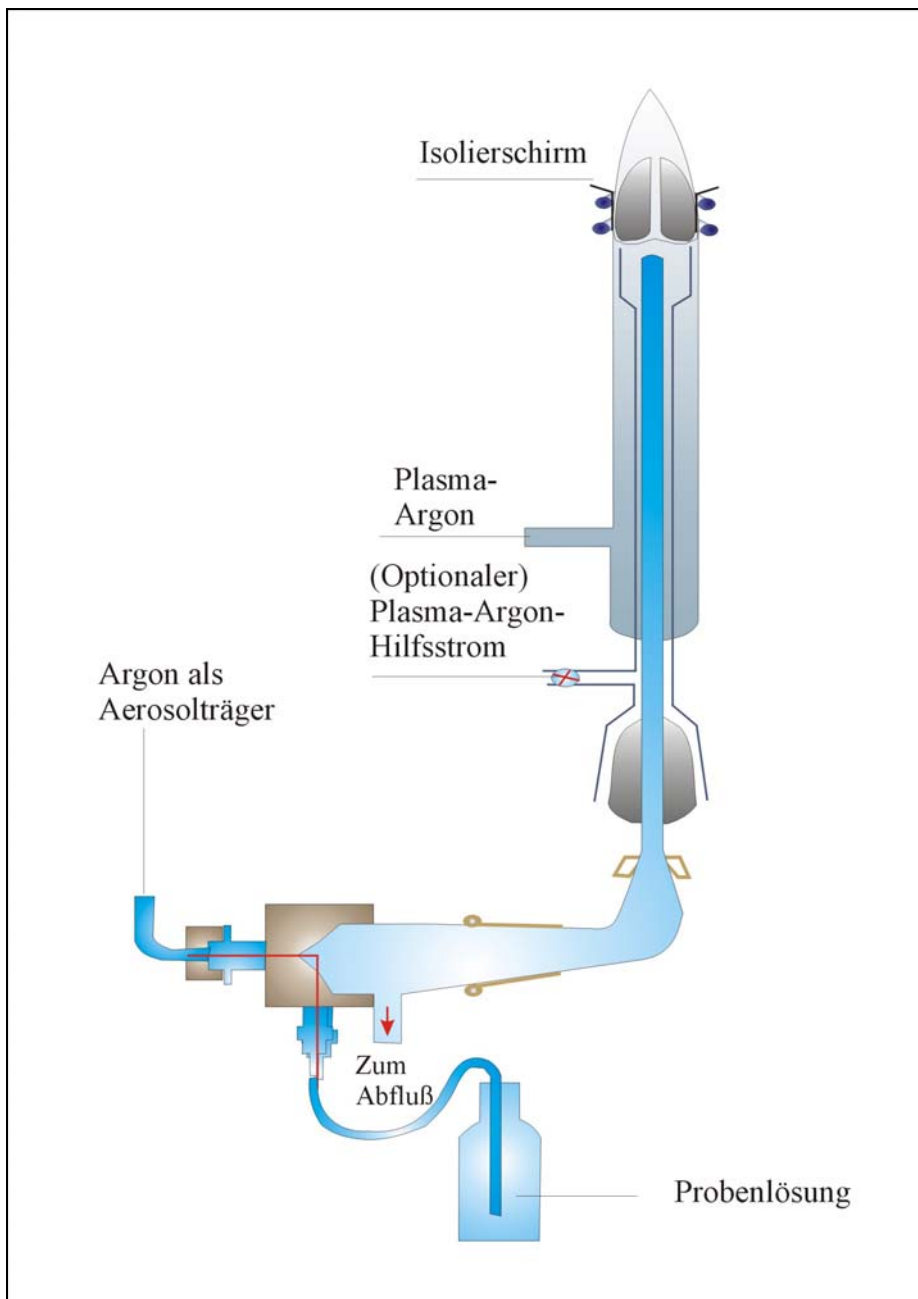


Abb. 4-14: Zerstäuber zur Probeninjektion

Durch die hohe Anregungstemperatur im Argonplasma (6.000-8.000 K) findet eine Trocknung, Atomisierung und teilweise Ionisierung ($> 1\%$) statt. Im Gegensatz zu anderen emissionsspektroskopischen Verfahren liegen die Atome im Plasma teilweise in ihrer ionischen Form vor (Abb. 4-15).

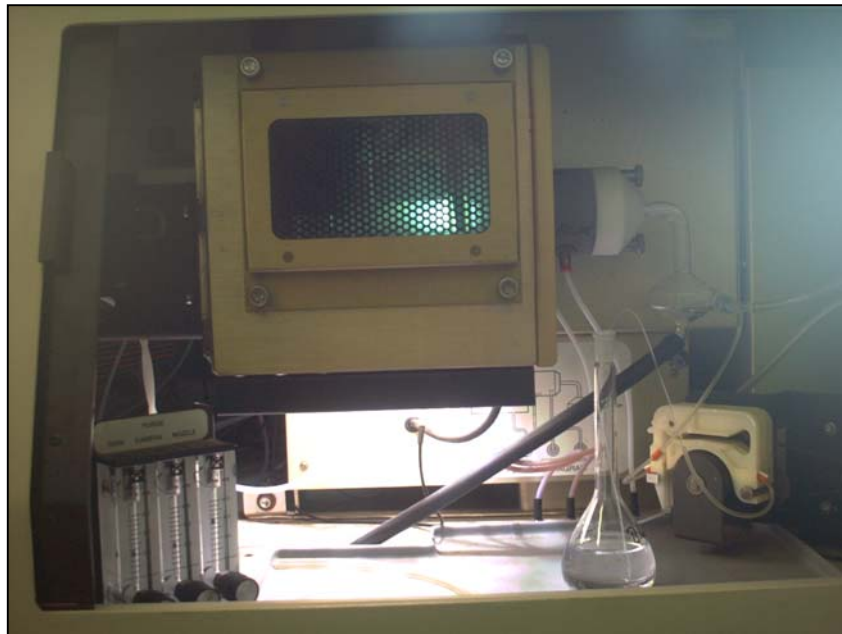


Abb. 4-15: Fackeleinheit mit Argonplasma

Da das Emissionsspektrum ionisierter Atome von demjenigen der neutralen Spezies abweicht, erhält man weitere Wellenlängen und daher zusätzliche Informationen. Die hohen Temperaturen in der Fackel kommen dadurch zustande, dass mit Induktionsspulen Energie auf das Probengas übertragen wird. Die Spulen erzeugen ein hochfrequentes elektromagnetisches Feld. Dieses induziert im Probengas einen hochfrequenten Strom, der zur Erhitzung des Probengases führt.

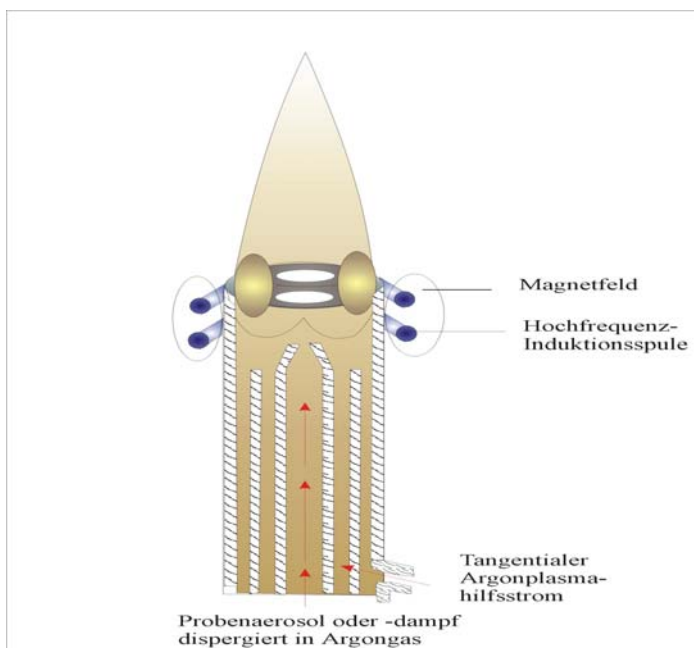


Abb. 4-16: Die Fackeleinheit

In dem ICP-Spektrometer IRIS/AP der Firma Thermo Jarrel Ash, erfolgt die Zerlegung des emittierten Lichtes in seine spektralen Bestandteile mittels eines Echelle-Gitters. Echelle-Gitter haben eine um den Faktor 10 bessere Auflösung (< 0.01 nm bei 200 nm) als herkömmliche Gitter³². Eine Sonderstellung nimmt der Echelle-Monochromator (Abb. 4-17) ein. Bei ihm werden die Dispersionen von einem Echelle-Gitter und einem normalen Gitter oder Prisma gekreuzt. Dadurch erhält man Spektren in zweidimensionaler Ausdehnung.

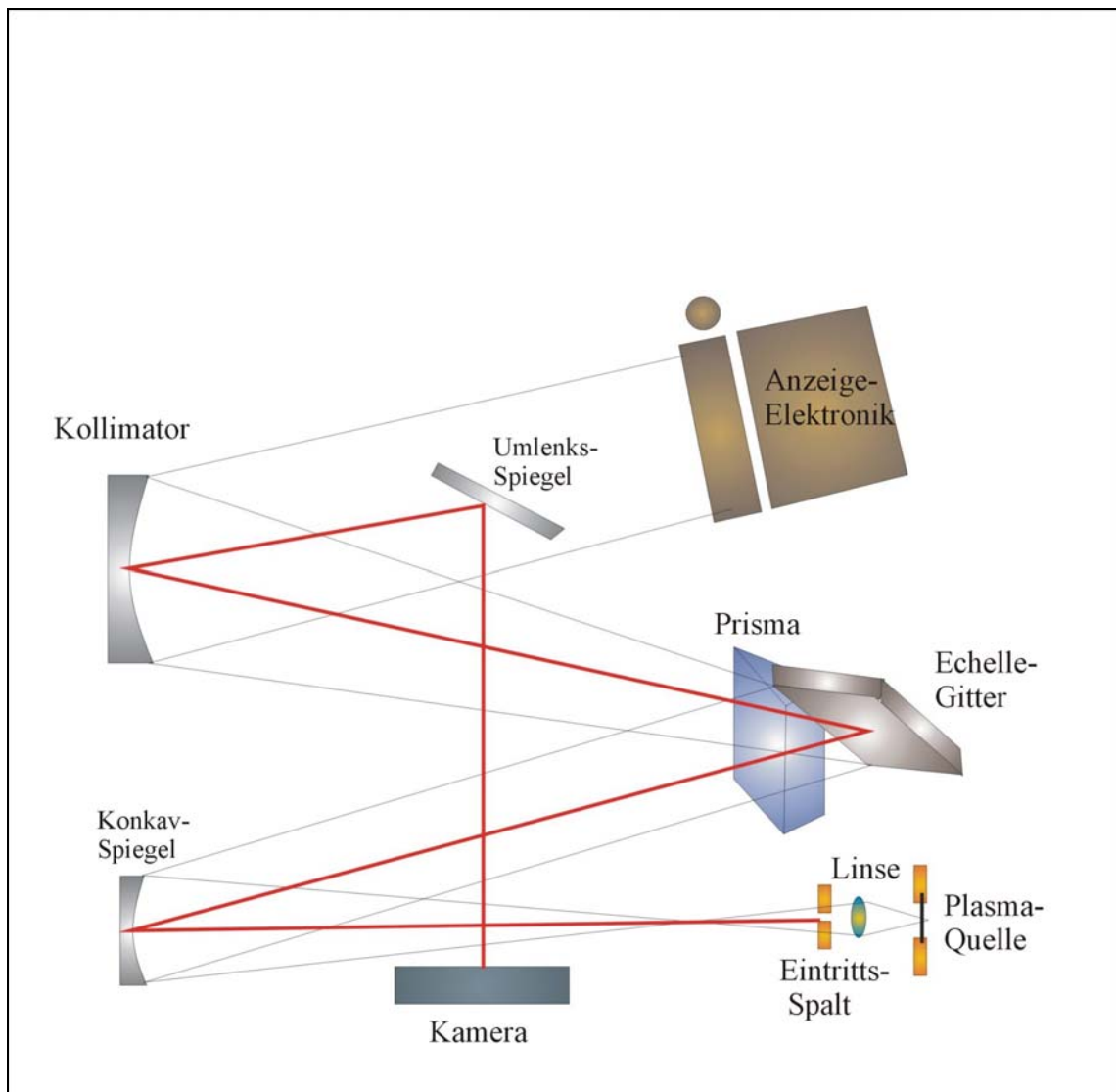


Abb. 4-17: Spektrometer mit Echelle-Monochromator

4.5.1.1 **Apparative Ausstattung und Durchführung**

Sämtliche Messungen wurden mit einer ICP der Firma *Thermo Jarrell Ash* IRIS/AP durchgeführt (Abb. 4-18).



Abb. 4-18: IRIS/AP-Spektrometer der Firma Thermo Jarrell Ash

Zu Beginn einer Messreihe sind die Messbedingungen und Geräteeinstellungen zu überprüfen und gegebenenfalls zu korrigieren (Messungen im temperierten Raum). Nach Zünden des Plasmas wird eine Stabilisierungsphase von etwa 30 Minuten abgewartet. Zur Überprüfung und gegebenenfalls Justage der Optik (Monochromator) und der Plasmafackel bzw. des Zerstäubers sind folgende Schritte notwendig:

- Kalibrierung der Optik mittels einer Quecksilberdampfampe,
- Justierung der Plasmafackel und
- Optimierung des Zerstäubers durch mehrmaliges Vermessen der Ionen- und Atomlinien von Mangan und Eisen.

Anschließend können die Probenlösungen vermessen werden. Auf jeweils neun Proben wird ein Reagenzienblindwert mit vermessen. Nach jeder zehnten Messung wird wieder eine Probe bekannten Gehaltes vermessen, um eventuelles Driften des Gerätes oder sonstige Fehler zu entdecken und gegebenenfalls durch Nacheichung zu korrigieren.

Die Probenlösungen werden mittels einer peristaltischen Pumpe (100 U/min) entsprechend einer Fördermenge von ca. 1,5 ml/min einem Meinhard-Zerstäuber zugeführt. Der Zerstäuberdruck beträgt 25,94 psi ($1,79 \times 10^5$ Pascal). Das Hilfsgas strömt mit 0,5 l/min. Das Hochfrequenzfeld arbeitet mit einer Leistung von 1150 Watt. Das Probenaerosol wird in ein horizontales Plasma geleitet. Das IRIS/AP-Spektrometer wird von einem externen Computer (PC) gesteuert. Die Messdaten werden an den PC zur Weiterverarbeitung übergeben. Die Daten werden mit Hilfe der Software ThermoSPEC/CID bearbeitet³³.

4.5.1.2 Erstellen des Messprogramms

Die relative Intensitätsverteilung der Emissionslinien kann für jedes Element aus dem Datenpool der installierten PC-Software entnommen werden. Man benötigt nicht alle darin aufgeführten Wellenlängen zur Bestimmung der entsprechenden Konzentrationen. Vielmehr wird eine Auswahl einzelner geeigneter Wellenlängen getroffen, die für den entsprechenden Konzentrationsbereich die größte Aussagekraft besitzen. Das bedeutet für die Messung einen erheblich geringeren zeitlichen Aufwand.

Die größte Aussagekraft besitzen diejenigen Wellenlängen, mit denen die Konzentration vorgegebener Blindproben am genauesten bestimmt werden können. Die Annahme, dass die Wellenlänge mit höchster Intensität auch immer die genaueste Aussage über die in der Probe vorhandenen Konzentration angibt, führt zu falschen Ergebnissen. Für die Messung kleinerer Konzentrationen werden Wellenlängen größerer Intensität ausgewählt, während Proben mit größeren Elementkonzentrationen durch Wellenlängen kleinerer Intensität bestimmt werden sollten.

Eine Wellenlänge kann bis zu dreimal auf dem Chip erscheinen (Triplet-Emissionen); hierbei handelt es sich um verschiedene Beugungsordnungen. Die mittlere Linie besitzt immer eine höhere Intensität als die beiden anderen, da sie am nächsten in die Mitte des Chips fällt, und damit beim Blazewinkel liegt.

Der Grund hierfür liegt in der technischen Möglichkeit, die Intensität einer elektromagnetischen Welle in einen Stromimpuls entsprechender Stärke umzuwandeln. Dieses soll im folgenden erläutert werden.

Die Emissionslinien aller in der Probe enthaltenen Elemente erscheinen als Lichtpunkte unterschiedlicher Intensität auf einem aus einer Matrix von 512 x 512

Pixeln bestehenden CID-Detektor. Die resultierende Spannung des Einzel-Pixels ist proportional der Photonenzahl, die auf diesen Pixel trifft. Nähert sich der Pixel der Sättigungsgrenze, werden angrenzende Pixel mit beeinflusst. Es kommt zu einem "Überlaufen" des Pixels, so dass fehlerhafte Konzentrationen gemessen werden. Der Erstellung einer Methode muss dementsprechend die Erstellung einer Eichgeraden vorausgehen. Die ausgewählten Wellenlängen und die für den Ablauf der Messung notwendigen Geräteparameter werden als Methode abgespeichert. Diese Methode kann dann auf alle Proben, die sich in der gleichen Matrix befinden angewandt werden. Es muss grundsätzlich immer besondere Rücksicht auf matrixrelevante Effekte genommen werden.

4.5.1.3 Mapping der Emissionswellenlängen (Wellenlängenkalibration)

Vor Durchführung der quantitativen Elementbestimmung sollte überprüft werden, ob in dem vom Gerät verwendeten Messfenster auch tatsächlich das Peakmaximum der betrachteten Wellenlänge vorliegt.

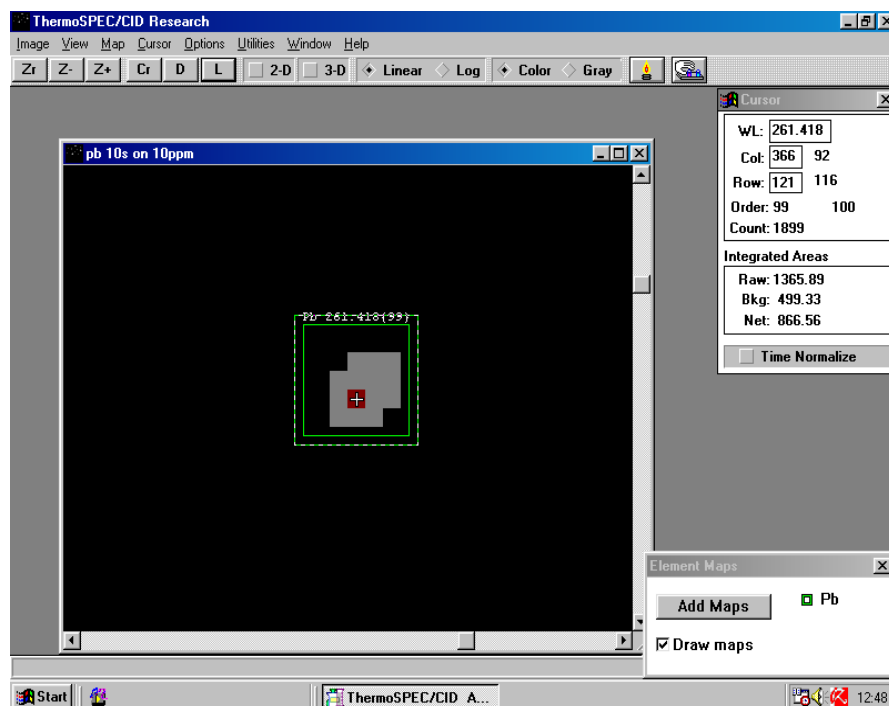


Abb. 4-19 Messfenster für Wellenlänge:Pb-261.418

Dieses Fenster lässt sich gegebenenfalls neu justieren (Mapping der Emissionswellenlängen), indem es auf den Peak, der auch dreidimensional darstellbar ist, gelegt wird. Die Lage der Emissionswellenlängen auf dem CID-Chip

lässt sich durch Aufnahme eines Gesamtspektrums (Full Frame Image) des Chips bestimmen.

Die Aufnahme erfolgt im „Researchmodus“. Sie liefert ein Bild des Chips, in dem die Beugungsordnung gegen die Wellenlänge aufgetragen ist und die emittierten Wellenlängen in Form von hellen Punkten erscheinen.

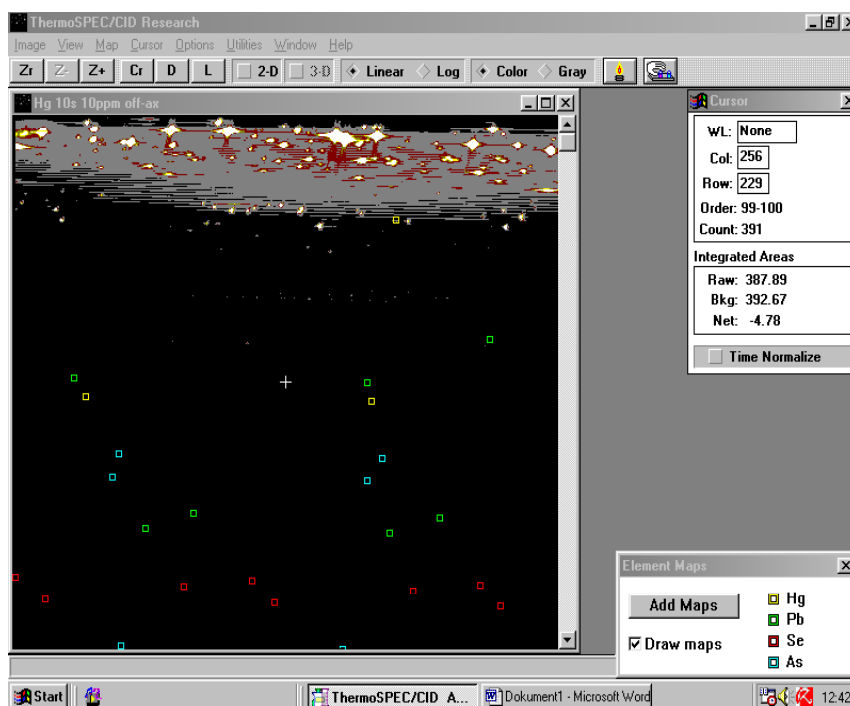


Abb. 4-20 Full-Frame Image für Hg, Pb, Se und As

Die Lage der Signale sagt nicht nur etwas über die Identität der Elemente (Qualitative Analyse) aus, sondern auch über die Empfindlichkeit der einzelnen Wellenlängen. Intensitätsschwache Linien bzw. Linien, die sich am Rand des Chips befinden (Randemissionen) und demzufolge für quantitative Messungen ungeeignet sind, können entfernt werden. Mit einem Cursor lassen sich die Koordinaten der Signale abfragen. Durch Vergleich der erhaltenen Werte mit den Werten aus einer Wellenlängenbibliothek lassen sich die Elemente identifizieren. Die für die quantitative Analyse nutzbaren Wellenlängen werden als „Quant Lines“ markiert.

4.5.1.4 Untergrundkorrektur - Betrachtung der Subarrays

Aussagen über die Güte einer Messung liefert die Wiederfindung der Elementkonzentration bekannten Gehaltes in einer Lösung.

Durch Betrachtung des Subarrays, der den Untergrund der Messung samt des vorhandenen Signalrauschens wiedergibt, kann die Qualität einer Messung abgeschätzt werden. Der sogenannte „Subarray Plot“ ist eine Darstellung der Wellenlänge gegen die Intensität.

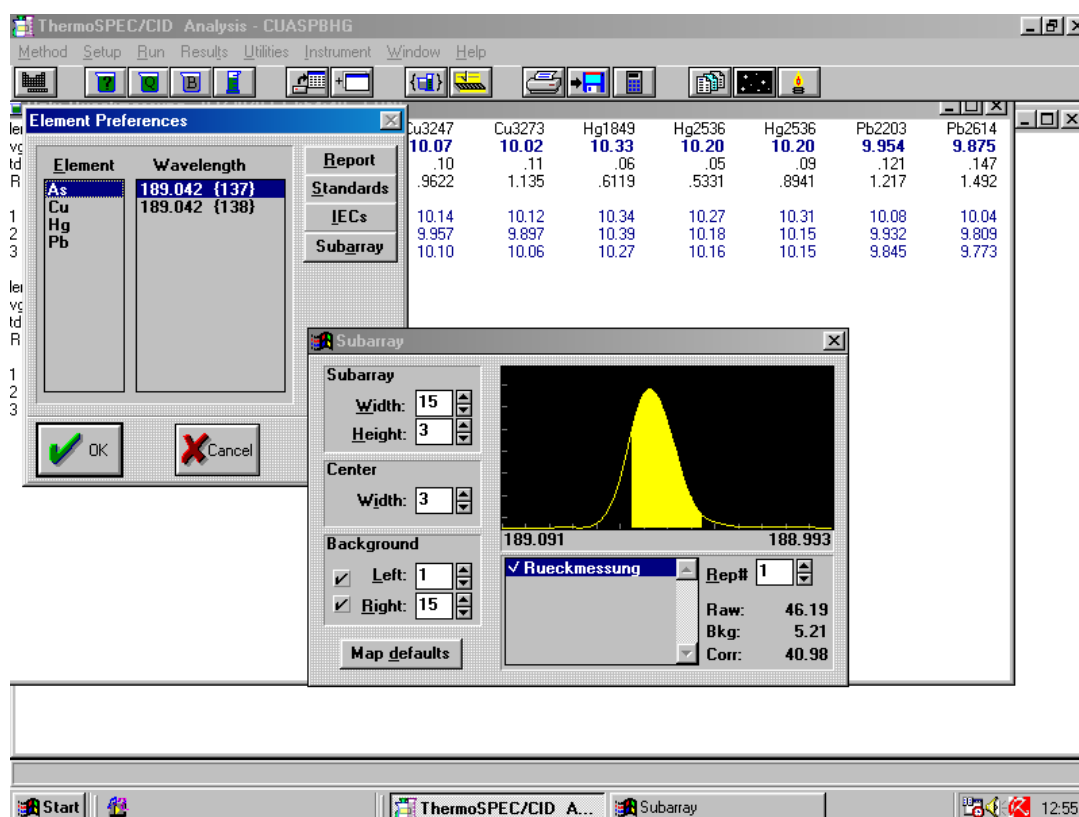


Abb. 4-21: Subarray Plot für As

Es wird angezeigt, in welchem Bereich die Peakfläche integriert wird und wo die Untergrundkorrekturpunkte rechts und links des Peaks gesetzt werden. Die Positionen sind variabel und abhängig von Störeffekten durch andere Elemente, bzw. von der Matrix der zu untersuchenden Probe.

4.5.2 Das UV/VIS-Spektrometer

Die UV/VIS-Spektrometrie ist eine Form der Molekülspektrometrie. Sie beruht auf der spezifischen Absorption von elektromagnetischer Strahlung in den Wellenlängenbereichen zwischen $\lambda = 200\text{-}400\text{ nm}$ (UV, ultravioletter Bereich) und $\lambda = 400\text{-}800\text{ nm}$ (VIS, sichtbarer Bereich)³⁴. Hierbei stehen Strahlungsenergien zwischen $650\text{-}33\text{ kJ/mol}$ zur Verfügung. Dieser spezielle Teil des Spektrums der elektromagnetischen Wellen ist nun in der Lage, energiereiche Valenzelektronen anzuregen. In Molekülen sind dies die leichter anregbaren π -Elektronen von Doppelbindungen und freie Elektronen verschiedener Heteroatome. Die resultierenden Übergänge vom jeweiligen Grundniveau auf den nächst höheren unbesetzten Zustand sind die $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw. $n \rightarrow \pi^*$ - Übergänge³⁵.

Da eine Lichtquelle den ganzen UV/VIS-Bereich nicht abdecken kann, besitzt das Gerät zwei unterschiedliche Strahlungsquellen, nämlich eine Wolframlampe und eine Deuteriumlampe. Der Lampenwechsel erfolgt selbständig bei 326 nm . Mit Hilfe eines beweglichen Spiegels gelangen entweder die Strahlen der VIS-Strahlenquelle und / oder der UV-Strahlenquelle in das optische System. Das polychromatische Licht wird durch ein drehbares Reflektionsgitter spektral zerlegt. Je nach Drehwinkel wird eine andere Wellenlänge reflektiert. Die Probe wird in einer Küvette aus Quarzglas in den Strahlengang gebracht hinter dem sich ein Strahlungsdetektor befindet. Die energiereichen Valenzelektronen der Teilchen in der Probe werden durch das Licht einer ganz bestimmten Wellenlänge angeregt. Die Energie wird beim Übergang auf ein höheres Niveau von den Molekülen in Form von Quanten aufgenommen (absorbiert). Die Absorption hängt von der Konzentration der Teilchen in der Lösung ab (Lambert-Beersches-Gesetz).

In einem Zweistrahlenspektrometer wird der Lichtstrahl mit Hilfe eines Strahlungsteilers in zwei kohärente Strahlen aufgespalten, von denen der eine durch die Analysenlösung, der andere ungeschwächt (als Vergleichsstrahl) gemessen wird. Bei Spektralphotometern ist ein hoher Automatisierungsgrad durch den Einsatz eines Probengebers möglich. In Kombination mit dem PC und entsprechender Software gelingt eine umfassende Datenverarbeitung und Dokumentation.

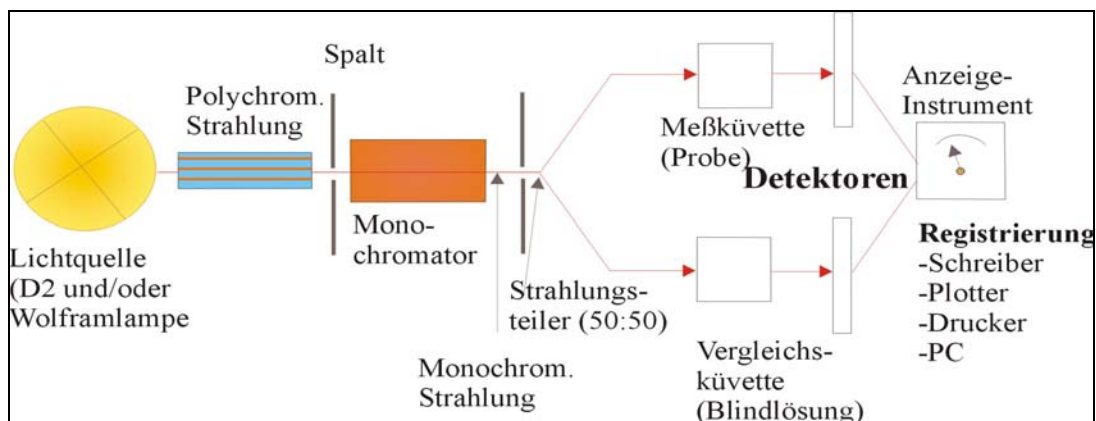


Abb. 4-22: Aufbau des UV/VIS-Spektrophotometers

Mit Hilfe der UV/VIS-Spektrometrie kann eine kontinuierliche Messung auch in einem fließendem System (FIA) durchgeführt werden, in dem der Probenstrom durch eine Durchfluss-Messküvette geführt wird. Eine schematische Darstellung des Prinzips und die notwendigen Bausteine eines FIA-Systems zeigt Abb. 4-23.

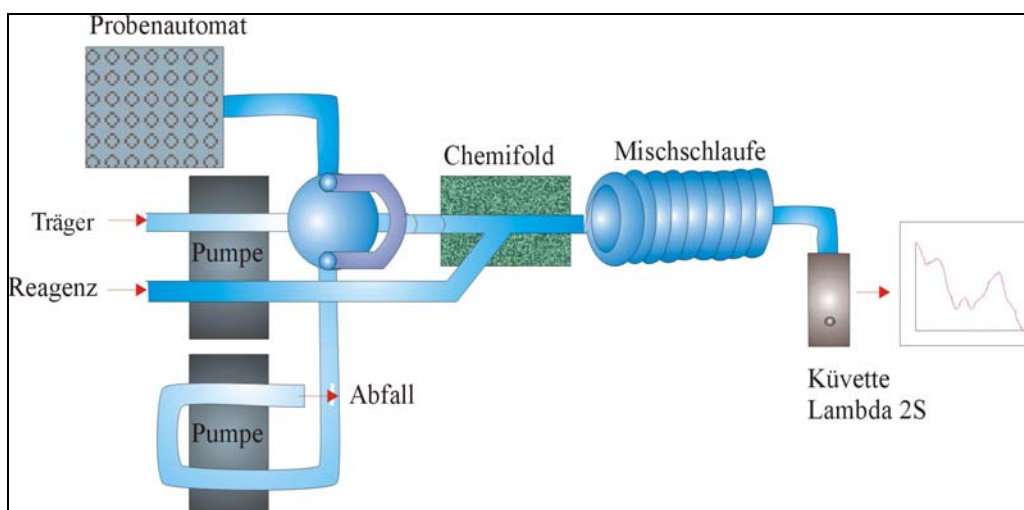


Abb. 4-23: Schematischer Aufbau eines FIA-Systems mit UV/VIS-Spektrometer

Die Trägerlösung wird genau wie beim ICP-Spektrometer mittels einer peristaltischen Pumpe zum Detektor transportiert. Das eingesetzte UV/VIS-Gerät ist ein Lambda 2 Spektrometer der Firma Perkin-Elmer.



Abb. 4-24: UV/VIS-Spektralphotometer Lambda 2 (Perkin-Elmer)

4.6 Kalibrierung von ICP und UV/VIS

Zur Bestimmung von Genauigkeit, Empfindlichkeit und Erfassungsgrenze einer Analysenmethode, werden statistische Methoden angewendet. Ein Vergleich von ICP- und UV/VIS-Spektrometrie gelingt über die Erstellung von Kalibriergeraden für die Elemente Arsen, Selen und Quecksilber. Dazu dienen Standard-Referenzmaterialien, deren Elementgehalte bekannt sind. Die Auswertung der Messergebnisse gibt Auskunft über die Genauigkeit der jeweiligen Methode. So ist ein Vergleich zwischen den verschiedenen Methoden möglich.

4.6.1 Statistische Bewertung

4.6.1.1 Regressionsanalyse³⁶

Die Regressionsanalyse dient dazu, eine bekannte Abhängigkeit zwischen mehreren Variablen zu charakterisieren. Die Kalibrierung setzt eine Abhängigkeit zwischen der Konzentration des Analyten und der Signalintensität des Gerätes voraus. Also kann eine Regressionsanalyse die benötigten Ergebnisse zur Charakterisierung einer Eichung, und damit einer Analysenmethode, liefern.

Bei der linearen Regressionsanalyse werden die Konstanten a und b der Geradengleichung $y = ax + b$, anhand der bekannten Werte für x (hier die Konzentration) und den Messdaten für y (z.B. die Signalintensität des Spektrometers) wie folgt berechnet³⁷.

$$a = \frac{m \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$b = \frac{\sum y_i - a \sum x_i}{m}$$

m ist die Anzahl der zusammengehörigen Wertepaare (x_i, y_i) .

4.6.1.2 Korrelationsanalyse

Eine Korrelationsanalyse überprüft den Zusammenhang zwischen den Variablen x und y . Der Überprüfungsparameter der linearen Korrelationsanalyse ist der *Korrelationskoeffizient* R bzw. das *Bestimmtheitsmaß* $B = R^2$.

$$R = \frac{m \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{(m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)(m \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2)}}$$

Der Wert von R liegt immer zwischen -1 und $+1$. Je näher er an $+1$ liegt, desto größer wird die Wahrscheinlichkeit, dass der Zusammenhang linear ist. Der Wert des Korrelationskoeffizienten R kann aus statistischen Tabellen in Bezug auf eine vorgegebene Wahrscheinlichkeit P und die Anzahl der Freiheitsgrade $f = m - 2$ entnommen werden. Ein linearer Zusammenhang gilt als erwiesen, wenn $|R| > R(P, f)$.

4.6.1.3 Empfindlichkeit einer Analysenmethode³⁸

Die Empfindlichkeit einer Analysenmethode ist die erste Ableitung der Messfunktion. Wenn die Messfunktion eine Geradengleichung $y = ax + b$ ist, ist die Empfindlichkeit gleich der Steigung (a) der Geraden.

4.6.1.4 Erfassungsgrenze

Die Erfassungsgrenze gibt die kleinste Konzentration an, die mit einer vorgegebenen statistischen Sicherheit quantitativ bestimmt und von Null signifikant unterschieden werden kann. Für linear abhängige Daten wird die Erfassungsgrenze durch folgende Gleichung angegeben:

$$y_E = 6\sigma_B/a$$

σ_B ist die Streuung des Blindwerts und a ist die Empfindlichkeit des Verfahrens. Die Gleichung basiert auf der Tatsache, dass ein Messwert nur dann mit ausreichend hoher Sicherheit ($P = 0.998$) von der Blindwertverteilung zu unterscheiden ist, wenn er mindestens sechs Blindwertstandardabweichungen oberhalb des Blindwertes liegt.

4.6.2 Kalibrierung des ICP-Spektrometers

Die Kalibrierung besteht aus folgenden Schritten:

a) Die Wellenlängenkalibrierung auf dem CID-Chip:

um Fehler in der Anzeige der Intensität zu vermeiden, wird mittels eines konzentrierten Standards eine Aufnahme der genauen Position des Beugungsmusters für jedes Element auf dem CID-Detektor vermessen.

b) Das Erstellen einer Messmethode:

in der Messmethode werden die Einstellungen des *ThermoSpec/CID* Programms (Ausgabeformat, Zahl der Parallelbestimmungen, usw.) angegeben.

c) Die Messung der Blindlösung (Als Blindlösung dient tridestilliertes Wasser).

d) Die Messung der Standardlösungen.

4.6.2.1.1 **Ergebnisse der Wellenlängenkalibrierung auf dem CID-Detektor**

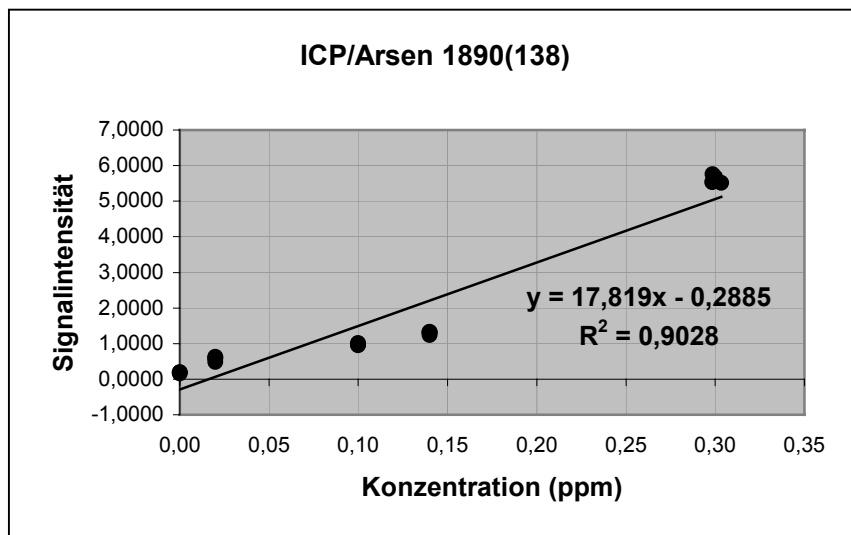
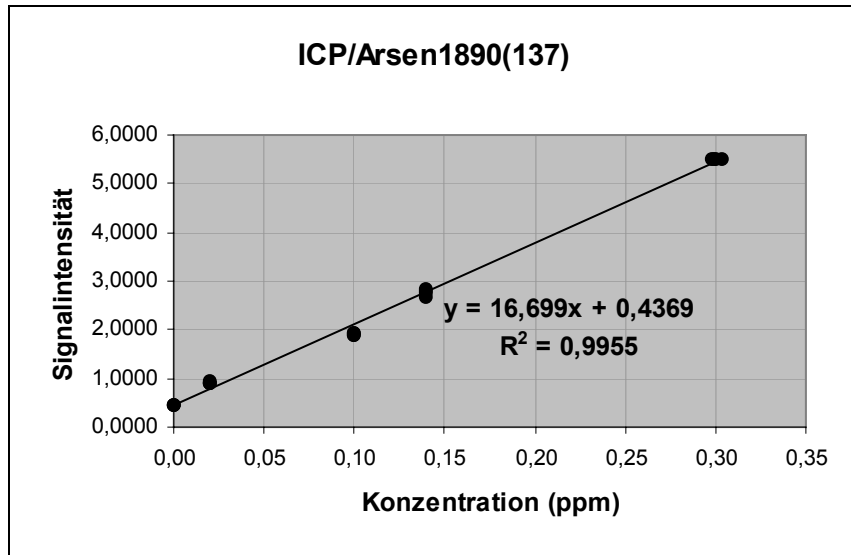
Tabelle 2 zeigt die bei der Wellenlängenkalibrierung ermittelten Emissionslinien mit der höchsten Relevanz für die untersuchten Elemente Arsen, Selen und Quecksilber.

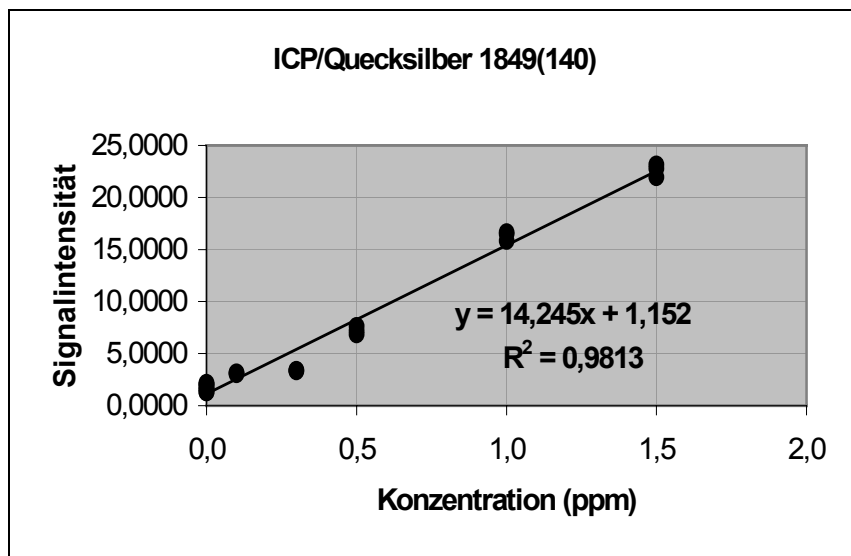
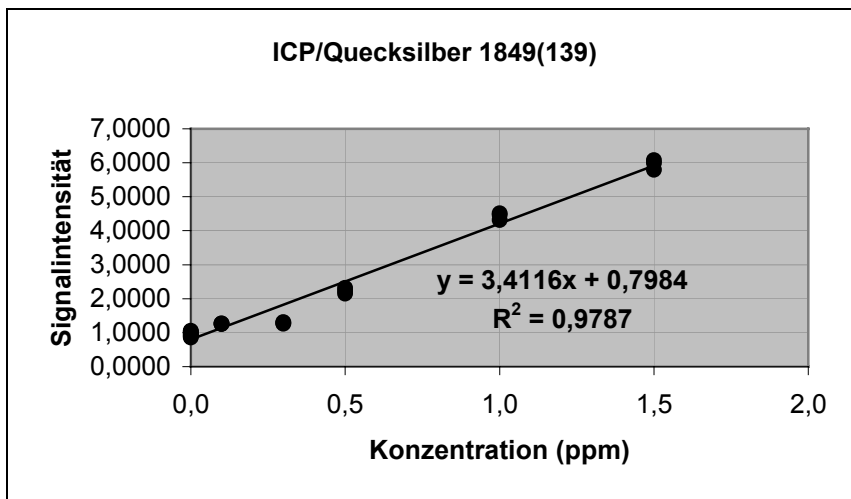
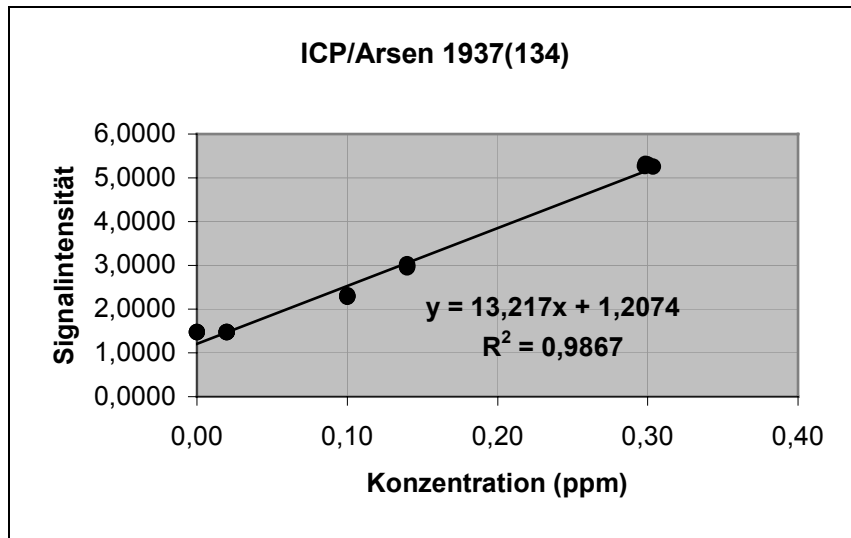
Tabelle 2

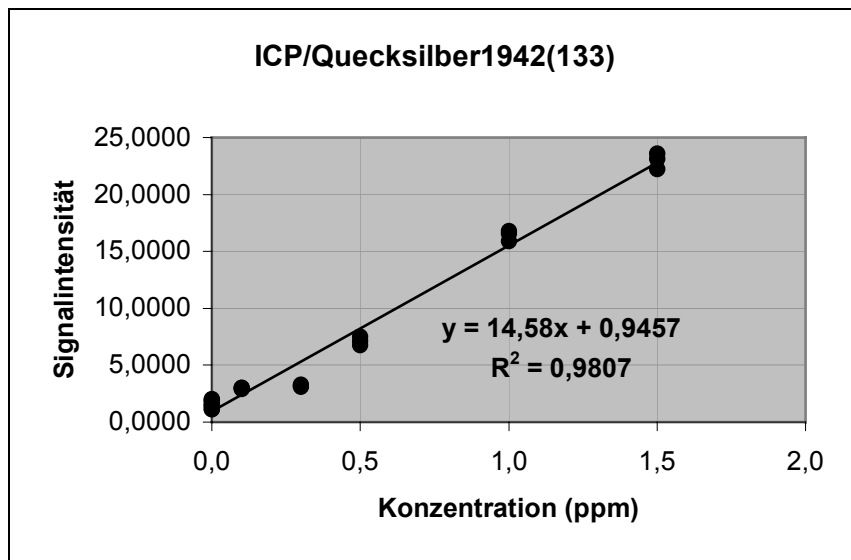
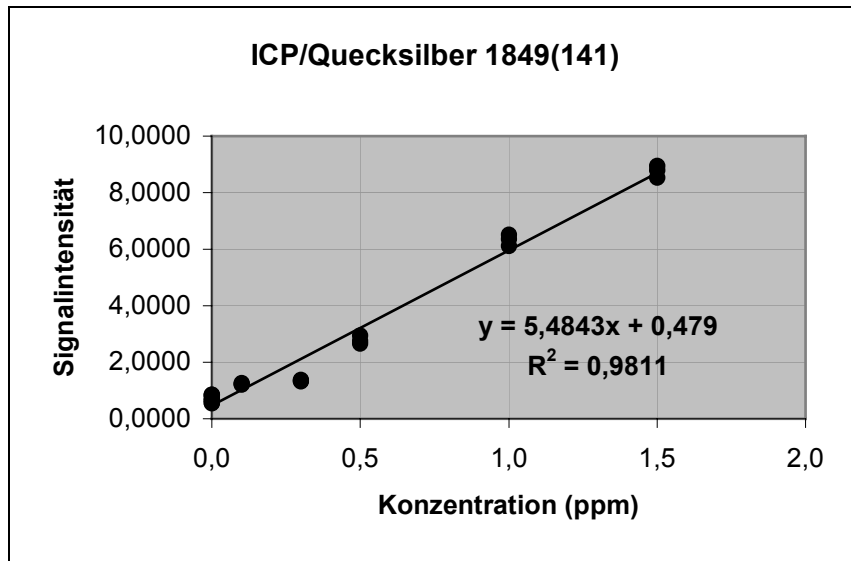
Element	Wellenlänge (nm)	Ordnung
As	189.042	137
As	189.042	138
As	193.759	134
Se	196.090	131
Se	196.090	132
Se	196.060	133
Se	203.985	126
Se	203.985	127
Hg	184.950	139
Hg	184.950	140
Hg	184.950	141
Hg	194.227	133
Hg	253.652	102
Hg	253.652	103

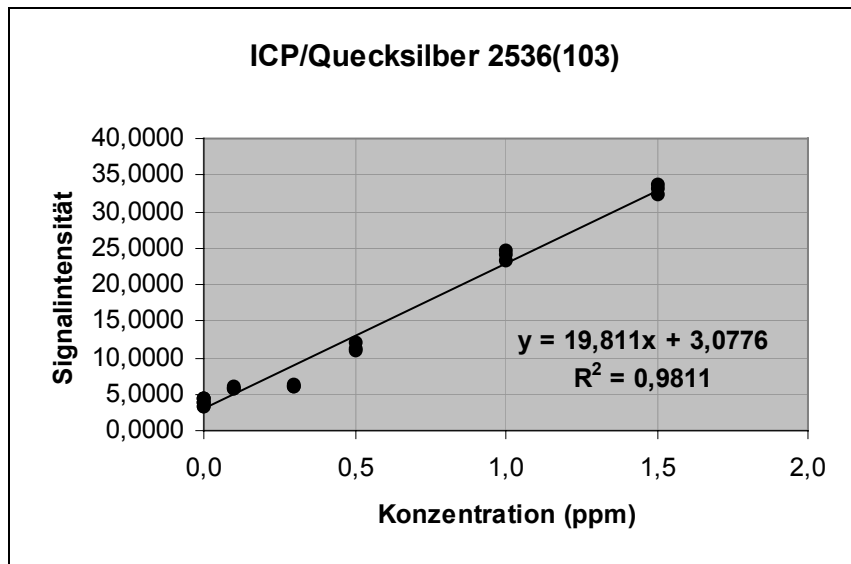
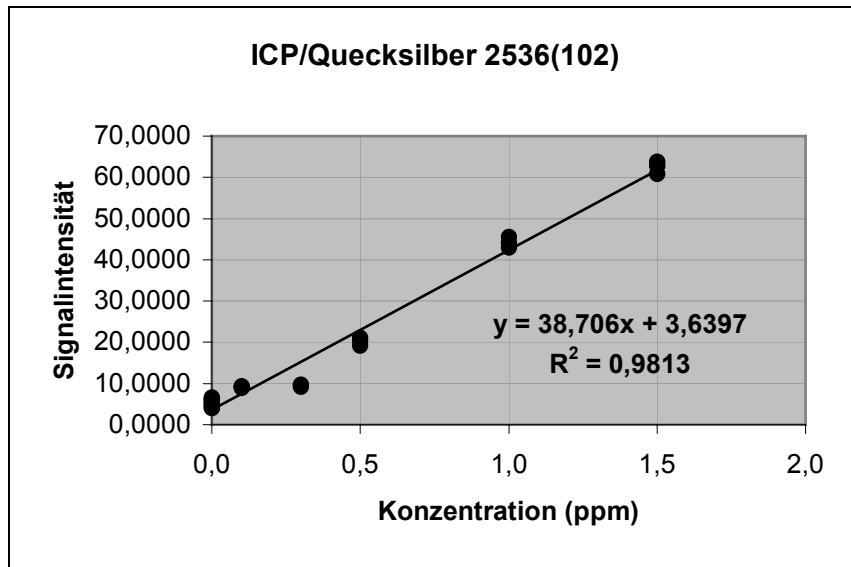
Die folgenden Abbildungen zeigen die Kalibriergeraden für die verschiedenen Emissionslinien der gemessenen Elemente.

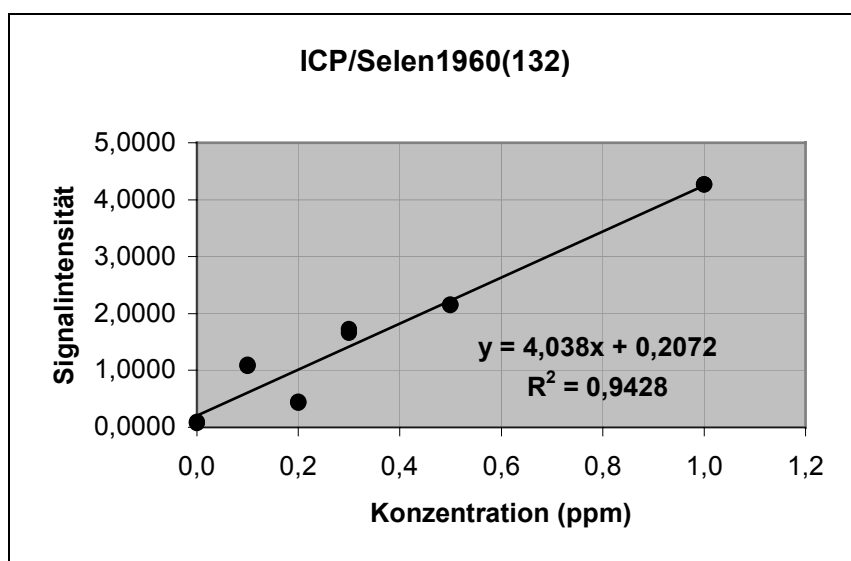
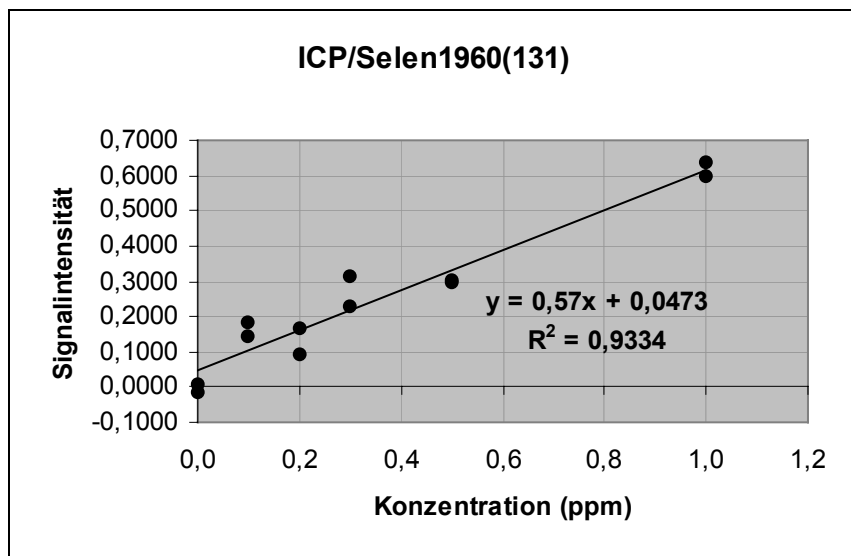
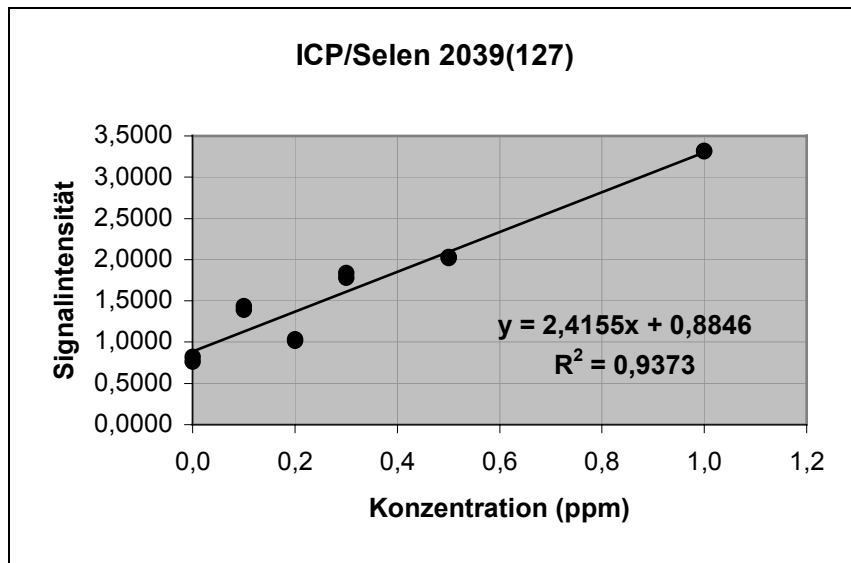
Die erhaltenen Ergebnisse aus dem Vergleich der Korrelationsanalyse für jede Emissionslinie sind den entsprechenden Abbildungen als Geradengleichung und Bestimmtheitsmaß beigefügt.

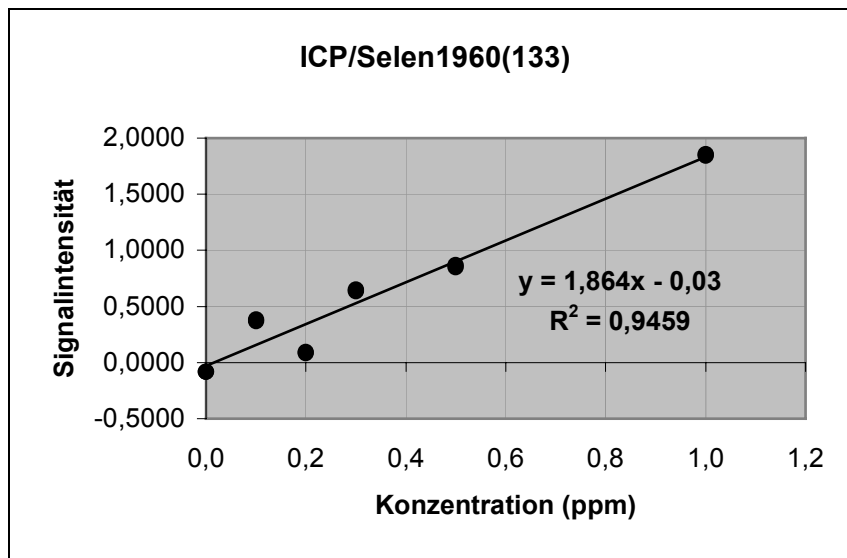












4.6.3 Ergebnis der Messungen im ICP-Spektrometer

Für 5 Wertepaare muss R größer als 0,96 sein, damit mit einer großen Sicherheit ein linearer Zusammenhang von Elementkonzentration und Signalintensität als erwiesen gilt ($P = 0,99$)³⁹. Die Daten für die Linien As1890 (137) und As1937 (134) erfüllen dieses Kriterium; die der Linie As1937 (138) jedoch nicht. Die gemessenen Emissionslinien von Selen und Quecksilber erfüllen alle die Korrelationsbedingung $|R| > r(P = 0,99; f = 4) = 0,92$ ⁴⁰. Hier zeigt sich für alle Signalintensitäten eine lineare Abhängigkeit.

Für die Ermittlung der Erfassungsgrenze hat man die Standardabweichung des Blindwerts der Standardabweichung paralleler Messdaten gleichgesetzt. Diese Annäherung ermöglichte eine größere Anzahl von Messdaten für die Berechnung der Blindwertstreuung. Die berechneten Erfassungsgrenzen sind unterschiedlich für jede Emissionslinie .

Die Daten zur Berechnung der Erfassungsgrenzen liefern folgende Ergebnisse:

Tabelle 2 Erfassungsgrenzen im ICP für As, Hg, Se

Wellenlänge (Ordnung)	Mittelwert der Standardabweichung	Empfindlichkeit (ppm ⁻¹)	Erfassungsgrenze (ppm)
As1937 (134)	0,1443	13.22	0.0655
As1890 (137)	0.0819	16.70	0.0294
As1890 (138)	0.0568	17.82	0.0191
Hg1849 (139)	0.0716	3.41	0.0259
Hg1849 (140)	0.3274	14.25	0.1379
Hg1849 (141)	0.1225	5.48	0.1340
Hg1942 (133)	0.3383	14.58	0.1392
Hg2536 (102)	0.8726	38.71	0.1353
Hg2536 (103)	0.4455	19.81	0.1349
Se1960 (131)	0.0324	0.57	0.3413
Se1960 (132)	0.0160	4.04	0.0238
Se1960 (133)	0.0084	1.86	0.0271
Se2039 (126)	0.0118	0.34	0.2085
Se2039 (127)	0.0215	2.42	0.0533

Die berechneten Erfassungsgrenzen spiegeln die Leistungsfähigkeit des ICP-Spektrometers für die Spurenanalytik wieder. Für Arsen, und Selen liegen die Erfassungsgrenzen typischerweise zwischen 20 und 60 ppb. Für Quecksilber liegt die Erfassungsgrenze etwa bei 20 – 200 ppb.

4.6.4 Kalibrierung des UV/VIS Spektrometers

Die spektrophotometrische Bestimmung der Elemente Arsen, Selen und Quecksilber erfordern entsprechende präparative Vorarbeiten. Die Detektion von Quecksilber und Selen, wird durch flüssig-flüssig Extraktion der Analyten mit dem komplexbildenden Reagenz Dithizon ermöglicht⁴¹. Die Kalibrierung mit Arsen basiert auf der Extraktion von freigesetztem Iod nach der stöchiometrischen Oxidation von Iodid durch As(III)⁴².

- Alle Methoden haben ähnliche Teilschritte:
- Eingabe der Probelösung in den Scheidetrichter
- Zugabe einer Pufferlösung oder Einstellung des pH-Werts
- Zugabe der Reagenzlösung
- Schütteln des Scheidetrichters
- Überführen der organischen Phase in eine Mess-Küvette

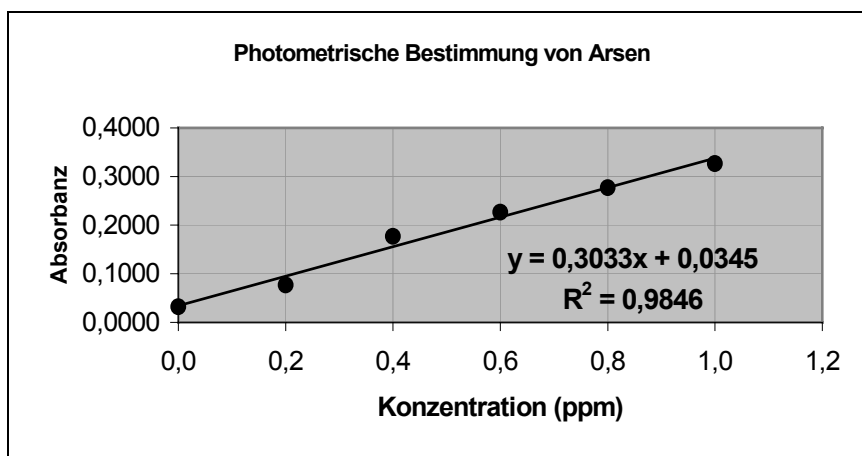


Abb. 4-25: Kalibriergerade für Arsen im UV/VIS. Extinktion bei 517 nm

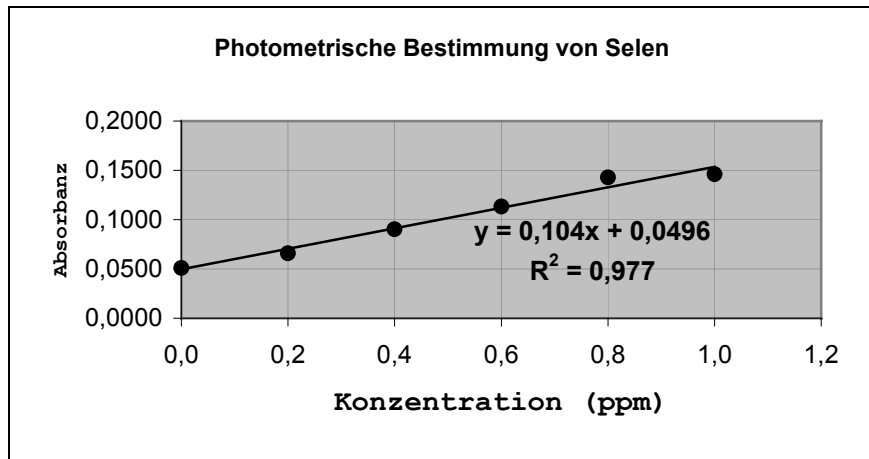


Abb. 4-26: Kalibriergerade für Selen im UV/VIS. Extinktion bei 513 nm

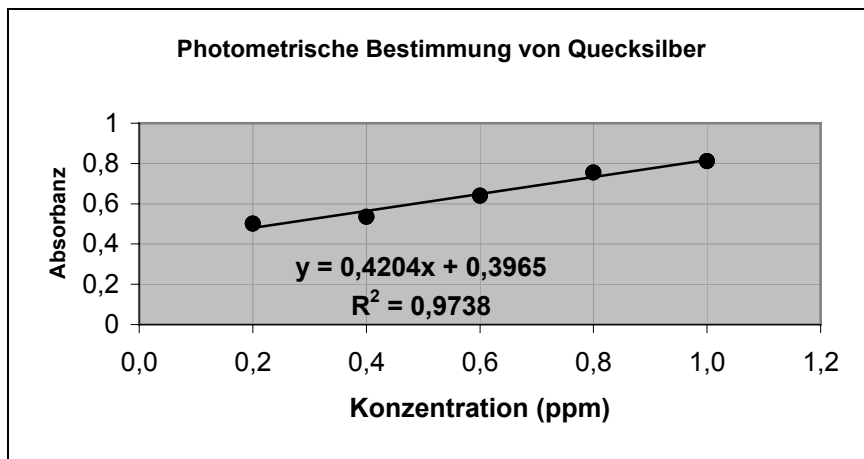


Abb. 4-27: Kalibriergerade für Quecksilber im UV/VIS. Extinktion bei ca. 478 nm

4.6.5 Ergebnis der Messungen im UV/VIS-Spektrophotometer

Tabelle 3 Erfassungsgrenzen für As, Se und Hg (UV/VIS)

	Mittelwert Standardabweichung	Empfindlichkeit (ppm ⁻¹)	Erfassungsgrenze (ppm)
As (Iod)	0.0302	0.30	0.1851
Se(komplexiert)	0.2206	0.11	0.3940
Hg (komplexiert)	0.0612	0.65	0.2115

Der Vergleich beider Methoden nach Erstellung von Kalibriergeraden für Arsen, Quecksilber und Selen zeigt, dass die ICP-Methode für die Bestimmung der untersuchten Elementen in Lösung wesentlich empfindlicher ist. Bei der spektrophotometrischen Methode sind die Erfassungsgrenzen für die Elemente Quecksilber, Arsen und Selen wesentlich höher. Schon bei der Herstellung der photometrisch nachweisbaren Spezies, können hohe Probenverluste auftreten. Die Reagenzien zur Komplexierung führen bei der Messung ebenfalls zu Störungen, wie z.B. durch freies Dithizon.