

Elektrochemische Hydriderzeugung als Probenzuführung zur Bestimmung von Selen mit der optischen Emissionsspektrometrie am mikrowelleninduzierten Plasma

Dem Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
vorgelegte Dissertation

von
Susanne Schermer
aus Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. J. A. C. Broekaert

Korreferent: Prof. Dr. J. P. Pohl

Universität Dortmund

2001

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 1996 bis Mai 2001 unter der Leitung von Prof. Dr. J. A. C. Broekaert im Arbeitskreis Analytische Chemie der Universität Dortmund, sowie von August 1998 bis September 1999 am Institut für Analytische Chemie der Universität Leipzig angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. J. A. C. Broekaert für die interessante Themenstellung und die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. J. P. Pohl danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Bei Herrn Dr. Marco Seelig möchte ich mich sehr herzlich für seine ständige Diskussionsbereitschaft zu jeder Zeit bedanken. Bei Herrn Dr. Frank-Michael Matysik bedanke ich mich für seine wertvollen Anregungen und die gute Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Elektrochemie. Allen weiteren Kollegen, insbesondere den Mitarbeitern des Arbeitskreises Analytische Chemie an der Universität Dortmund und des Institutes für Analytische Chemie an der Universität Leipzig, danke ich für die gute Zusammenarbeit in den letzten Jahren.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. E. Beinrohr und Herrn Ing. Ľubomir Jurica für die gute Zusammenarbeit im Rahmen eines Projekts der Volkswagenstiftung. Außerdem bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe unter der Leitung von Dr. E. Beinrohr an der Slowakischen Technischen Universität in Bratislava für den herzlichen Empfang und ihre Gastfreundschaft während meines Forschungsaufenthalts in der Slowakischen Republik. Ferner danke ich der Volkswagenstiftung für die finanzielle Unterstützung dieses Projekts.

Meinem Praktikanten Herrn Jérôme Paumard danke ich für seine engagierte Mitarbeit.

Ich danke allen Freunden und Kollegen, die durch ihre Hilfe und Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein abschließender Dank gilt meiner Familie, die mir das Studium ermöglicht hat.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	iii
A Einleitung und Problemstellung	1
B Theoretischer Teil	5
B.1 Selen	5
B.1.1 Vorkommen, Eigenschaften und Darstellung des Selen	5
B.1.2 Verwendung des Selen und seiner Verbindungen	6
B.1.3 Verbreitung des Selen in der Umwelt	7
B.1.4 Toxikologie des Selen	8
B.1.5 Bestimmungsmethoden für Selen	10
B.2 Plasmaemissionsspektrometrie.....	11
B.2.1 Grundlagen	11
B.2.2 Temperaturen in einem elektrisch erzeugten Plasma	14
B.2.3 Plasmen für die optische Emissionsspektrometrie	17
B.2.4 Spektrometer für die optische Emissionsspektrometrie	30
B.3 Probenzuführungstechniken für die Atomspektrometrie	33
B.3.1 Zerstäubung von Flüssigkeiten und Lösungen	35
B.3.2 Elektrothermische Verdampfung.....	37
B.3.3 Hydriderzeugung	38
B.4 Statistische Kenngrößen zur Bewertung von Meßergebnissen	40
C Experimenteller Teil	44
C.1 Kontinuierliche elektrochemische Hydriderzeugung als Probenzuführungstechnik für die optische Emissionsspektrometrie mit dem mikrowelleninduzierten Plasma	45
C.1.1 Aufbau und Verfahrensweise	45
C.1.2 Grundlegende Untersuchungen	49
C.1.3 Optimierung.....	52
C.1.4 Interferenzen bei der elektrochemischen Hydriderzeugung	65
C.1.5 Kalibrierung und Güteziffern	71
C.1.6. Bestimmung von Selen in unterschiedlichen Oxidationsstufen	73
C.2 Bestimmung von Selen mit der Durchfluß-Stripping-Chronopotentiometrie.....	76
C.2.1 Aufbau und Verfahrensweise	76
C.2.2 Beschichtung der Arbeitselektrode für das ECA ^{flow} Model 110	78
C.2.3 Optimierung der Betriebsparameter für das ECA ^{flow} Model 110	79

C.2.4	Stabilitätsmessungen und Bestimmungen geringer Konzentrationen mit dem ECA ^{flow} Model 110	84
C.2.5	Einfluß von Übergangsmetallen auf die Bestimmung von Selen mit dem ECA ^{flow} Model 110	84
C.2.6	Untersuchungen zur Bestimmung von Selen in Mineralwasser mit dem ECA ^{flow} Model 110	87
C.2.7	Untersuchungen zur Bestimmung von Selen in Mineralwasser mit dem ECA FLOW Model 120 GLP	88
C.3	Kopplung des ECA ^{flow} Model 110 mit der elektrochemischen Hydrierzeugung	90
C.4	Voruntersuchungen zur elektrochemischen Anreicherung und Hydrierzeugung in einer einzigen elektrochemischen Zelle	93
D	Zusammenfassung und Ausblick.....	95
E	Geräte und Chemikalien	99
E.1	Verwendete Geräte	99
E.1.1	Mikrowelleninduziertes Plasma	99
E.1.2	Spektralapparat	99
E.1.3	Elektrochemische Hydrierzeugung.....	99
E.1.4	Durchfluß-Stripping-Chronopotentiometrie	100
E.1.5	Weitere Geräte	100
E.2	Chemikalien	100
F	Literaturverzeichnis	102

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
CMP	kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma („capacitively coupled microwave plasma“)
DCP	Gleichstrombogenplasma („direct current plasma“)
EC	elektrochemisch
ECD	Elektroneneinfangdetektor („electron capture detector“)
ETV	elektrothermische Verdampfung
FAAS	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
GFAAS	Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie („graphite furnace atomic absorption spectrometry“)
HG	Hydriderzeugung („hydride generation“)
HHPN	hydraulische Hochdruckzerstäubung („hydraulic high-pressure nebulization“)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie („high performance liquid chromatography“)
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma („inductively coupled plasma“)
LTE	lokal thermisches Gleichgewicht („local thermal equilibrium“)
MIP	mikrowelleninduziertes Plasma
MPT	Mikrowellenplasmatorch („microwave plasma torch“)
MS	Massenspektrometrie
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
OES	optische Emissionsspektrometrie
SCP	stabilisiertes kapazitives Plasma („stabilized capacitive plasma“)
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SFC	Chromatographie mit überkritischen Flüssigkeiten („supercritical fluid chromatography“)
TE	thermisches Gleichgewicht („thermal equilibrium“)

A Einleitung und Problemstellung

Immer vielfältigere Aufgabenstellungen aus allen Bereichen der Natur- und auch Kulturwissenschaften, wie z. B. Archäologie und Kunstgeschichte, und eine dadurch hervorgerufene schnelle Entwicklung in der Technik prägen heute die Analytische Chemie, die sich von einem Teilbereich der Organischen und Anorganischen Chemie zu einer eigenständigen Wissenschaft entwickelt hat. Die Analytische Chemie ist bei der Entwicklung unzähliger technischer Produkte, neuer Materialien und in der Arzneimittelforschung von großer Bedeutung. Vor dem Hintergrund eines in den letzten Jahren stetig gewachsenen Umweltbewußtseins ist die Umweltanalytik für die Bereiche Luftreinhaltung, Wassergüte und Lebensmittelchemie besonders hervorzuheben. Der Mensch hat vor allem durch die Industrialisierung tief in den Naturhaushalt eingegriffen und seine Umwelt stark verändert. Negative Rückwirkungen einer industriellen Tätigkeit sind zum Teil erst jetzt ins Bewußtsein vieler gerückt. Insgesamt hängt die weitere Entwicklung der Umwelt mit davon ab, wie gut der Mensch das Verhalten der Biosphäre versteht und wie gut er Beziehungen, Rückkopplungen oder andere Wirkungsweisen der Systeme erkennt und sich darauf einstellt. Die Bestimmung der Konzentrationen umweltrelevanter Chemikalien in biologischen Systemen erfordert präzise und zuverlässige spurenanalytische Methoden mit einem Nachweisvermögen im ng/ml- bis hin zum pg/ml-Bereich [1,2,3].

Als nachweisstarke spektroskopische Methoden mit großer Bedeutung für die quantitative Analyse bei der Lösung dieser Aufgaben sind die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) und die optische Emissionsspektrometrie (OES) zu nennen. Während es sich bei der AAS jedoch um eine Monoelementmethode handelt [4], zeichnet sich die OES durch ihre Multielementkapazität aus, weshalb sie für die Analyse komplexer Proben besonders geeignet ist.

Bereits 1860 beschrieben BUNSEN und KIRCHHOFF [5] die Verwendung chemischer Flammen zur Anregung von Elementen. Heute werden hierfür routinemäßig Plasmen [6] eingesetzt. Plasmen werden durch Zuführung elektrischer Energie zu einem Gas erzeugt, was zu einer teilweisen Ionisierung des Arbeitsgases führt. In einem Plasma befinden sich somit nicht-ionisierte Moleküle, Radikale, Atome, Ionen und freie Elektronen [7]. Häufig wird das induktiv gekoppelte Plasma (ICP) als Strahlungsquelle für die OES verwendet. Es wurde zuerst von Greenfield et al. [8] und Wendt und Fassel [9] in den 60er Jahren für Elementbestimmungen eingesetzt.

Besonders nachdem es BEENAKKER et al. [10,11] 1976 gelang, stabile elektrodenlose Plasmen in He und Ar bei Atmosphärendruck und Leistungen unterhalb von 100 W zu erzeugen, wurde das mikrowelleninduzierte Plasma (MIP) zu einer wichtigen Strahlungsquelle für die atomspektrometrische Spurenanalyse. Ein bedeutender Vorteil des MIPs gegenüber dem bereits in den 60er Jahren eingesetzten kapazitiv gekoppelten Mikrowellenplasma (CMP) [12] liegt darin, daß das MIP wie das ICP ein elektrodenloses Plasma ist. Auf diese Weise können Kontaminationen durch das Elektrodenmaterial vermieden werden. Die Betriebskosten eines MIPs sind deutlich geringer als bei ICPs, die mit Gasflüssen von ca. 10 l Ar pro Minute betrieben werden.

Das erstmals von HUBERT et al. [13] beschriebene Surfatron [14] stellt durch seine hohe Stabilität [15] und seine oft besseren Nachweisgrenzen [16] einen Fortschritt gegenüber dem BEENAKKER-Resonator dar. Ein weiteres Mikrowellenplasma hoher Stabilität wurde von MATUSIEWICZ [17] vorgestellt. Es handelt sich ebenfalls um ein elektrodenloses Plasma, das in einem Rechteckresonator mit Ar, He, N₂, O₂ oder Luft als Arbeitsgas erzeugt werden kann.

Bei der Arbeit mit Niedrigleistungsmikrowellenplasmen bleiben trotz vieler Neuentwicklungen einige Probleme bisher bestehen. Aufgrund der niedrigen Gastemperatur, der begrenzten Energie, aber auch wegen des geringen Plasmavolumens, sind die Möglichkeiten zur Verdampfung der Probensubstanz in einem MIP sehr eingeschränkt. Die Einleitung von Aerosolen, die durch Zerstäubung wäßriger Lösungen erzeugt und nicht getrocknet werden, führt meistens zu Instabilitäten und sogar zum Erlöschen des Plasmas. Deshalb werden in der Regel nur gasförmige Proben bzw. trockene Aerosole in das MIP eingebracht, d. h. der Anregung im Plasma muß ein Prozeß vorgeschaltet werden, mit dem die Probe in eine geeignete Form überführt wird. Dies kann z. B. durch elektrothermische Verdampfung, Probenverflüchtigung mit Hilfe der Laserablation, Gaschromatographie, Kaltdampferzeugung oder Hydriderzeugung geschehen.

Mit dem Einsatz des 1991 von JIN et al. [18] beschriebenen MPTs („microwave plasma torch“) können diese Probleme teilweise umgangen werden, da es eine höhere Stabilität gegenüber dem Einbringen nasser Aerosole aufweist.

Als Probenzuführungstechnik wird die Überführung von As, Sb, Bi, Se, Sn, Ge, Pb und Te in ihre flüchtigen Hydride in Verbindung mit der AAS [19] oder der ICP-OES [20,21] routinemäßig verwendet. Die Hydridtechnik bietet neben der Überführung des Analyten in die Gasphase weitere Vorteile: Der Analyt wird von der Matrix abgetrennt, wodurch das Risiko

spektraler Interferenzen minimiert werden kann. Allerdings kann es zu Flüssigphaseninterferenzen kommen, die den Prozeß der Hydridbildung beeinflussen.

Meistens werden die Hydride durch Reduktion der vorliegenden Verbindungen der Hydridbildner mit naszierendem Wasserstoff, der bei der Reaktion mit NaBH_4 mit Säure freigesetzt wird, dargestellt. Dabei besteht jedoch das Risiko von Kontaminationen durch das Reagenz, außerdem sind NaBH_4 -Lösungen instabil und müssen täglich frisch vorbereitet werden, wodurch ein zusätzlicher Kosten- und Zeitaufwand entsteht. Als Alternative kann von der kürzlich beschriebenen und im Rahmen dieser Arbeit eingehend untersuchten und optimierten elektrochemischen Hydridherzeugung [22,23] Gebrauch gemacht werden.

Das Ziel dieser Arbeit war es, ein in früheren Untersuchungen entwickeltes System für die kontinuierliche, elektrochemische Hydridherzeugung [24,25] in Verbindung mit der OES an einem Ar-MIP zu miniaturisieren und das Nachweisvermögen für die Bestimmung von Se zu optimieren.

Eine Miniaturisierung bietet den Vorteil geringeren Reagenzien- und Probenverbrauchs. Außerdem wurde die Verkleinerung des Probenzuführungssystems im Hinblick auf eine mögliche Kopplung mit miniaturisierten Plasmen [26] durchgeführt. Dabei war eine Optimierung aller Betriebsparameter im Hinblick auf ein hohes Linien-Untergrund-Verhältnis und eine gute Plasmastabilität durchzuführen.

Zusätzlich wurde der Einfluß verschiedener Matrixbestandteile, die in Gewässerproben, aufgeschlossenen biologischen Substanzen u. ä. zu finden sind, auf die Hydridherzeugung untersucht. Hierdurch sollte die recht neue Technik im Hinblick auf ihren Einsatz für die Analyse realer Proben weiterentwickelt werden. Eine Möglichkeit zur einzelnen Bestimmung der verschiedenen Oxidationsstufen des Se wurde aufgezeigt. Eine solche Speziation ist unter anderem zur Aufklärung von Transportphänomenen und Transformationen in der Umwelt und wegen der unterschiedlichen Toxizität von Bedeutung. So weist etwa Dimethylselenid nur etwa 1/500 der Giftigkeit des Selenits oder Selenats auf [27].

In einem zweiten Teil der Arbeit wurde die Durchfluß-Stripping-Chronopotentiometrie für die Bestimmung von Se optimiert und damit eine elektrochemische Voranreicherungsmethode für Se entwickelt, die schließlich mit der elektrochemischen Hydridherzeugung gekoppelt werden kann. Eine derartige Kopplung ist sowohl zur Erhöhung des Nachweisvermögens als auch zur Abtrennung von Interferenzen, die die Hydridbildung stören, interessant.

Der letzte Schritt dieser Arbeit waren grundlegende Experimente zur Frage, wie sich Voranreicherung und Hydrierzeugung des Se in einer einzigen elektrochemischen Zelle realisieren lassen könnten.

B Theoretischer Teil

B.1 Selen

B.1.1 Vorkommen, Eigenschaften und Darstellung des Selen

Das Element Se wurde im Jahr 1817 vom schwedischen Chemiker J. J. BERZELIUS im Bleikammerschlamm einer Schwefelsäurefabrik entdeckt. Es wurde nach dem griechischen *selene* (der Mond) benannt, weil es dem bereits bekannten Tellur (*tellus*, lat. Erde) ähnelte [28,29]

Se gehört zur 6. Hauptgruppe des Periodensystems und zählt wie As zu den Metalloiden [30]. Es steht in der Reihenfolge der Elementhäufigkeit in der Erdkruste an 66. Stelle [28]. Obwohl Se auf der Erde weit verbreitet ist, tritt es in der Regel nur in geringen Konzentrationen auf [31]. In der Natur findet man es, meist zusammen mit Te, als Begleiter von Cu, Pb, Zn, Ag oder Au. Es kommt z. B. in natürlichen Sulfiden wie dem Pyrit FeS_2 oder der Zinkblende ZnS in Form von Seleniden vor. Außerdem ist Se ein wesentlicher Bestandteil einiger seltener Mineralien [29]. Größere Lagerstätten gibt es in den USA, Kanada, Bolivien und in Eurasien [32].

Elementares Se wird industriell hauptsächlich aus dem Anodenschlamm gewonnen, der bei der elektrolytischen Raffinierung von Cu anfällt, da eine direkte Gewinnung aus Mineralien in der Regel nicht wirtschaftlich ist. Sehr reines Se erhält man durch Erhitzen des Rohmaterials in H_2 auf $650\text{ }^\circ\text{C}$, wobei sich leichtflüchtiges Selenhydrid bildet, und eine nachfolgende Zersetzung des entstandenen Hydrids [28].

Se besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$ und hat eine relative Atommasse von 78,96. Natürlich vorkommendes Se besteht aus sechs Isotopen mit den Massenzahlen 74, 76, 77, 78, 80 und 82, von denen ^{80}Se mit 49,8 % die größte Häufigkeit besitzt. Es existieren mehrere allotrope Formen des elementaren Se, und zwar mehrere rote und schwarze sowie eine graue, „metallische“ Modifikation. Bei der handelsüblichen Form des Elements handelt es sich um eine schwarze, glasartige Modifikation, die eine komplizierte unregelmäßige Struktur aus großen polymeren Ringen aufweist. „Metallisches“ Se hat eine hexagonale Kristallstruktur mit helikalen polymeren Ketten. Der Schmelzpunkt liegt bei $217\text{ }^\circ\text{C}$, der Siedepunkt bei $685\text{ }^\circ\text{C}$. In der Dampfphase liegt Se in Form von Se_8 - und kleineren Se-Ringen vor. Oberhalb von $900\text{ }^\circ\text{C}$ sind auch paramagnetische Se_2 -Moleküle vorhanden [28,29].

Elementares Se ist dem Te sehr ähnlich, in Verbindungen verhält es sich jedoch eher wie S [32]. In Verbindungen mit elektronegativen Partnern tritt es vor allem in den Oxidationsstufen +4 und +6 auf. Dies ist u. a. bei Halogeniden und Oxiden der Fall. Auch sind Verbindungen mit Se in den Oxidationsstufen +1 und +2 bekannt, wie z. B. Se_2Cl_2 und SeCl_2 . Mit elektropositiven Elementen bildet Se Verbindungen, in denen es in der Oxidationszahl -2 vorliegt, wie es z. B. bei Metallseleniden und Selenhydrid der Fall ist. H_2Se (Monoselan) ist ein farbloses, nach faulem Rettich riechendes Gas mit einem Siedepunkt von $-41,3\text{ °C}$ und einem Schmelzpunkt von $-65,73\text{ °C}$. Die Verbindung ist endotherm. Sie ist unbeständiger und toxischer als H_2S und bei Zimmertemperatur metastabil. Unter Lichteinwirkung wird H_2Se zersetzt [29].

Das Hydrid kann u. a. direkt aus den Elementen oder durch Zersetzung von Seleniden unter Einwirkung von HCl dargestellt werden [29]:



Vor allem in Lebewesen treten Organoselenverbindungen auf. Beispiele hierfür sind Selenocystein und Selenomethionin [32,33].

B.1.2 Verwendung des Selens und seiner Verbindungen

In der Elektrotechnik wird Se für die Herstellung von Gleichrichtern und Photozellen verwendet. Ein sehr wichtiges Anwendungsgebiet für elementares Se liegt in der Xerographie (Photokopiergeräte). In der Metallindustrie wird Se als Legierungsbestandteil von Automatenstählen und Kupferlegierungen eingesetzt, um diese maschinell besser bearbeiten zu können [28,29].

Selenverbindungen werden bei der Glasherstellung sowohl zur Entfärbung als auch zur Rot- und Gelbfärbung des Glases genutzt. In diesem Bereich finden Selendioxid und die Selenite Verwendung. Sehr intensive Rottöne erhält man durch Einschmelzen von Festpartikeln aus Cadmiumsulfo-selenid in das Glas. Cadmiumsulfo-selenide werden auch in großem Umfang als hitzebeständige rote Pigmente in Tinten, Emailen, Farben und Kunststoffen eingesetzt [28,32].

Se kann anstelle von S zur Vulkanisierung und Polymerisation von Kautschuk und Kunststoffen verwendet werden. Selensulfid nutzt man in Haarwaschmitteln zur Eindämmung von Kopfschuppen sowie zur Behandlung von Dermatitis [32,33].

B.1.3 Verbreitung des Selen in der Umwelt

Die Konzentrationen an Se in Böden variieren über einen weiten Bereich von ca. 0,005 bis zu 1200 µg/g, wie z. B. in einigen Gegenden Irlands. Erhöhte Konzentrationen findet man u. a. in Felsen vulkanischen Ursprungs oder in Sandstein-Uran-Depositen. Selenführende Erze und Gesteine verwittern zu selenhaltigen Böden, aus denen Se ins Grundwasser gelangen kann. Die bedeutendsten Selenemissionen treten bei Vulkanausbrüchen auf [32,34,35].

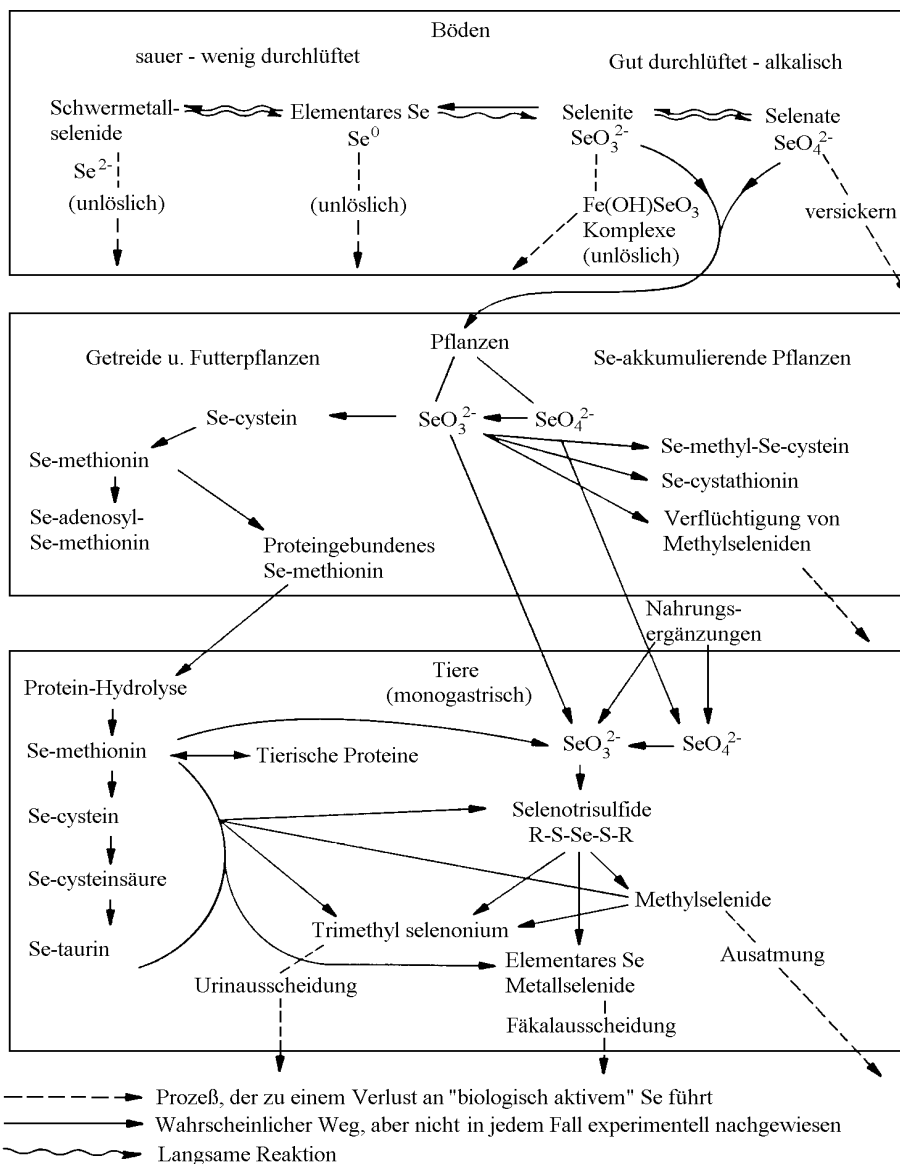


Abb. 1: Kreislauf des Selen in der Umwelt [36]

Als anthropogene Emissionsquellen sind u. a. das Schmelzen von Glas, Abgase von Kupferschmelzereien und die Verbrennung fossiler Brennstoffe zu nennen, da z. B. Kohle bis zu 8 mg/kg Se enthalten kann [32,33].

Natürliche Frischwässer enthalten ca. 0,1 – 2 µg/l Se, im Meerwasser sind die Selenkonzentrationen in der Regel niedriger, da die Hauptmenge rasch ausgefällt wird. In der Atmosphäre ländlicher Gebiete liegt die Konzentration an Se bei etwa 0,05 µg/m³, in Industriegebieten bei bis zu 1 µg/m³ [32], und in der Antarktis werden nur bei 5,6 pg/m³ [34] gemessen.

Durch Pflanzen und Pilze kann Se aus dem Boden aufgenommen werden. Einige Pflanzen akkumulieren Se in höheren Konzentrationen als im Substrat vorhanden sind, andere reichern aber sogar auf sehr selenreichen Böden keine nennenswerten Mengen an. Viele Pflanzen und Algen haben die Fähigkeit, die aufgenommenen Selenverbindungen in flüchtige Komponenten wie Methyl- oder Dimethylselenid umzuwandeln, wodurch ein strenger Geruch entsteht. Vermutlich wird Se vorwiegend anstelle entsprechender Schwefelverbindungen im Inneren der Pflanzen organisch gebunden. Bei der Untersuchung von Obst konnte gezeigt werden, daß Se nicht aufgrund von Luftverunreinigungen auf der Oberfläche der Früchte abgelagert wird, sondern daß es über die Wurzeln ins Fruchtfleisch gelangt [32,36].

Unkräuter vom Genus *Astragalus sp.* gehören zu den bekanntesten selenspeichernden Pflanzen, sie können in Einzelfällen eine Konzentration an Se von bis zu 20000 µg/g erreichen. Bei entsprechendem Selengehalt des Bodens nehmen diese Pflanzen so viel Se auf, daß ihre Blätter sich durch abgeschiedenes elementares Se rot färben [27].

In Abb. 1 sind mögliche Kreisläufe von Se und seinen Verbindungen in der Biosphäre wiedergegeben.

B.1.4 Toxikologie des Selens

Se ist einerseits ein essentielles Spurenelement für Bakterien, für Tiere und auch für Menschen, in höheren Konzentrationen ist Se andererseits toxisch. Diese Erkenntnis ist bei der Bewertung der Konzentrationen an Se in den verschiedenen Kompartimenten der Umwelt zu berücksichtigen. Es können dementsprechend sowohl Mangelkrankungen als auch Vergiftungen auftreten, wobei das Verhältnis zwischen der notwendigen, der chronisch toxischen und der akut toxischen Dosis 1:50:500 ist. Der MAK-Wert für Selenverbindungen liegt bei 0,1 mg/m³, für H₂Se jedoch bei 0,2 mg/m³ [32,37].

Die Resorption von Se erfolgt beim Menschen überwiegend über die Nahrung. Die wichtigsten Quellen sind Getreideprodukte, Fleisch und Fisch. Obst und Gemüse enthalten meistens nur wenig Se. Außerdem besteht bei letzterem die Gefahr, daß beim Kochen hohe Verluste an Se auftreten. Die tägliche Aufnahme von Se über die Nahrung variiert bei Erwachsenen zwischen 10 µg im Gebiet der sogenannten Keshan-Mangelkrankheit in China, 25 µg in Neuseeland und, ohne Vergiftungserscheinungen, bis zu 750 µg in einem anderen Gebiet Chinas. Der menschliche Tagesbedarf an Se wird auf 50 – 200 µg geschätzt [30,32,34].

Innerhalb kurzer Zeit verteilt sich das aufgenommene Se über den gesamten Organismus, wobei eine Anreicherung in den Nieren (bis zu 5 mg/kg), im Herzen und in der Leber erfolgt. Die normale Ausscheidung von Se über den Urin beträgt 0 – 0,15 mg/l; ab 0,2 mg/l wurden Intoxikationserscheinungen beobachtet. Bei wechselnder Aufnahme von Se bleibt die Konzentration im Urin relativ konstant [32].

Die essentielle Rolle des Se in der Tiernahrung wurde 1957 von Schwarz und Foltz für Ratten bewiesen. Bei den Versuchstieren wurden durch Gaben von Se mit der Nahrung Lebernekrosen vermieden. In der Folgezeit konnte gezeigt werden, daß charakteristische Krankheiten wie Muskeldystrophie, Lebernekrose und Eiweißmangelsymptome bei Weidevieh auf einen Mangel an Se zurückzuführen sind. Diese Krankheiten führten in selenarmen Gebieten der Erde, z. B. in Skandinavien, den USA und Neuseeland, zu großen Tierverlusten. Durch Selenzusätze im Futter konnten die Erkrankungen verhindert werden [30,32].

Seit der Untersuchung der Keshan-Krankheit in China ist die essentielle Bedeutung des Se auch für den Menschen nachgewiesen, da diese durch Verabreichung von Se beseitigt werden konnte. Die Wirkung des Se beruht auf seiner Funktion als nicht ersetzbarer Bestandteil des Enzyms Glutathionperoxidase (GSHpx). Dieses Enzym schützt den Organismus vor durch Peroxide verursachten, oxidativen Schäden. Wird das Enzym durch einen Mangel an Se gehemmt, steigt der intrazelluläre Peroxidspiegel, und es kommt zu einer Schädigung der Zellmembranen [32,34].

Bereits im 19. Jahrhundert wurden Vergiftungen durch Se bei Pferden in den USA beobachtet. Erst 1934 wurde erkannt, daß die Intoxikationen, die auch bei Rindern, Schweinen und Hühnern auftraten, auf den Verzehr von Pflanzen, die Se speichern, zurückzuführen waren. Neben diesen toxischen Effekten wurde auch von einer mutagenen

Wirkung des Se berichtet, und die Frage nach der Kanzerogenität wird kontrovers diskutiert [30,34,32].

Beim Menschen sind Vergiftungen durch Se sehr selten, daher ist die Empfindlichkeit des Menschen gegenüber Se vermutlich geringer als die des Weideviehs. Elementares „metallisches“ Se gilt als ungiftig bei oraler Aufnahme, es wirkt jedoch toxisch, wenn es eingeatmet wird [32]. Akute Selenvergiftungen bei Menschen werden meistens durch Inhalation von Selendämpfen oder Selenhydrid hervorgerufen. Typische Symptome sind schwere Reizungen des Atemtrakts, metallischer Geschmack, „Selenschnupfen“ und ein knoblauchartiger Geruch des Atems und des Schweißes, der durch die Bildung von Dimethylselenid verursacht wird. Es kann zu Bronchopneumonien und Lungenödem kommen. Als Symptome einer chronischen Vergiftung treten Kopfschmerzen, Reizbarkeit, sekundäre Anämie und das „rose eye“, das aus einer Schwellung des Augenlides mit rosaroter Verfärbung besteht, auf [32].

Es sind zahlreiche Wechselwirkungen des Se mit anderen Elementen, z. B. mit Spurenbestandteilen der Nahrung beobachtet worden. Die Toxizität von Hg, Cd, Te, Ag, Tl, KCN und Nitriten wird durch Se gesenkt. Andererseits hat As eine Schutzfunktion bei Se-Vergiftungen [32].

B.1.5 Bestimmungsmethoden für Selen

Eine sehr nachweisstarke Methode für die Bestimmung von Se besonders in biologischen Proben ist die Fluorimetrie. Meistens werden Diaminobenzidin oder Diaminonaphtalen als Komplexbildner und Fluorophoren eingesetzt, allerdings muß bei beiden Reaktionen eine Abhängigkeit der Komplexbildung vom pH berücksichtigt werden [30]. Mit der Fluorimetrie können nach Komplexbildung Konzentrationen an Se im ng/g-Bereich bestimmt werden [34].

Als sehr nachweisstarke Methode ist die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) [38] für die Bestimmung von Se ebenfalls einsetzbar. Ihre Nachweisgrenze liegt unter 1 ng/g [34]. Sowohl ^{77}Se als auch ^{75}Se können für die Messungen herangezogen werden.

Bei der Bestimmung von Se mittels AAS wird häufig die Hydridtechnik verwendet. Hierbei muß allerdings beachtet werden, daß Se nach der Oxidation einer biologischen Matrix teilweise in der Oxidationsstufe +6 vorliegt und dieses vor der Hydridherzeugung quantitativ zu Se(IV) reduziert werden muß, ohne daß sich elementares Se oder Se^{-2} bilden [34]. VEBER

et al. [39] erzielten mit der Hydriderzeugung, Voranreicherung im Graphitofen und AAS eine Nachweisgrenze von 0,02 ng/ml für Se.

Auch die OES am ICP [20,40] und am MIP [41,42,43,44] werden oft in Verbindung mit der Hydridbildung für die Bestimmung von Se eingesetzt. LUNZER et al. [42] erhielten mit einem MIP in Ar bei niedrigem Druck in Verbindung mit der kontinuierlichen Hydriderzeugung eine Nachweisgrenze von 4,1 ng/ml. Bei der ICP-OES in Verbindung mit der Hydridtechnik liegt die Nachweisgrenze bei ca. 1 ng/ml [45].

Durch die Verwendung der MS anstelle der OES kann die Nachweisgrenze für Se um etwa den Faktor 1000 verbessert werden. HARALDSSON et al. [46] erreichten mit der Hydrid-ICP-MS eine Nachweisgrenze von 6,3 ng/ml.

Als elektrochemische Bestimmungsmethoden für Se finden z. B. die kathodische Stripping-Voltammetrie [47,48] und die Differentialpuls-Stripping-Voltammetrie [49] Anwendung.

B.2 Plasmaemissionsspektrometrie

B.2.1 Grundlagen

Bei der OES wird die Intensität der durch die Analytatomie emittierten Strahlung gemessen und die Konzentration des Analyten durch eine Kalibrierung mit Proben bekannter Analytkonzentration bestimmt. Mit Hilfe der Kalibrierung wird der Zusammenhang zwischen Analysensignal und Konzentration des zu bestimmenden Elements hergestellt. Bei der OES handelt es sich also um ein Relativverfahren.

Sie steht damit im Gegensatz zu den Absolutverfahren, bei denen die Analytkonzentration in der Probe direkt aus dem Meßersignal erhalten werden kann, ohne daß eine Kalibrierung durchgeführt wird. Beispiele hierfür sind Titration, Gravimetrie, Coulometrie oder Durchfluß-Stripping-Chronopotentiometrie, wie sie ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit für die Bestimmung von Se erprobt wurde (Abschnitt C.2).

Plasmen werden heute routinemäßig als Strahlungsquellen in der OES, aber auch zur Erzeugung von Ionen in der MS eingesetzt. Es handelt sich um heiße Gase, die aus Molekülen, Atomen, Ionen, Radikalen und freien Elektronen bestehen. Sie werden mit Hilfe elektrischer Energie [7] unter reduziertem [42] oder atmosphärischem [10] Druck erzeugt [50].

In der OES dienen Plasmen zur Verdampfung und Dissoziation des Analyten. Die Analytatomen werden in den angeregten Zustand gebracht und teilweise ionisiert. Bei der Rückkehr in den Grundzustand verlieren sie Energie, die in Form von elektromagnetischer Strahlung abgegeben wird. Bei der Anregung gehen Elektronen der äußeren Schale von einem niederenergetischen Zustand in einen höherenergetischen über. Bei der Strahlungsemission fallen die Elektronen wieder in ihren Grundzustand zurück. Entsprechend dem PLANCKSchen Gesetz (Gl. 2) ist die Frequenz der emittierten Linienstrahlung für jeden Energieübergang definiert [51]:

$$h \cdot \nu = E_1 - E_2 \quad \text{Gl. 2}$$

Hierbei ist h das PLANCKSche Wirkungsquantum, ν die Frequenz der emittierten Strahlung, E_1 die Energie des angeregten Zustands und E_2 die Energie des Grundzustands.

Da diese Energieübergänge durch den Atombau bestimmt werden, sind sie charakteristisch für jedes Element, das anhand der Frequenzen bzw. Wellenlängen der beobachteten Emissionslinien identifiziert werden kann. Für den Zusammenhang zwischen Frequenz und Wellenlänge gilt:

$$\nu \cdot \lambda = c \quad \text{Gl. 3}$$

Dabei ist ν die Frequenz und λ die Wellenlänge der emittierten Strahlung, c ist die Lichtgeschwindigkeit.

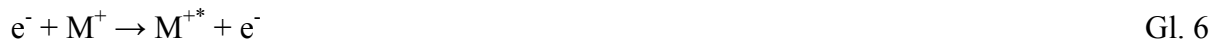
Aufgrund der hohen Zahl möglicher Elektronenübergänge erhält man in der OES sehr linienreiche Spektren [52]. Die Wellenlängen der intensivsten Emissionslinien liegen im Bereich des sichtbaren Lichts, im ultravioletten und im nahen Infrarotbereich zwischen ca. 180 und 800 nm. Die Intensität der Spektrallinie ist abhängig von der Konzentration der anwesenden Analytatomen im Plasma [7]:

$$I_{mn} = A_{mn} \cdot n \cdot h \cdot \nu_{mn} \quad \text{Gl. 4}$$

I_{mn} ist die Intensität der Emissionslinie, A_{mn} die EINSTEINSche Übergangswahrscheinlichkeit, n die Teilchendichte für die Analytatomen in der Strahlungsquelle, h das PLANCKSche Wirkungsquantum und ν_{mn} die Frequenz des Übergangs.

Die Energieübertragung in einem Plasma erfolgt durch verschiedene Stoßprozesse, die wichtigsten sind Stöße zwischen Atomen bzw. Ionen und nicht angeregten oder angeregten Neutralteilchen und Stöße mit Elektronen. Auch Absorption und Emission von Strahlung tragen zu den Energieaustauschprozessen im Plasma bei. Diese Prozesse können durch

Reaktionsgleichungen wiedergegeben werden, in denen M jeweils ein Analytatom und G ein Inertgasatom darstellen. Ein Sternchen symbolisiert einen angeregten Zustand. Stöße mit schnellen Elektronen können zur Anregung von Atomen oder Ionen führen [53]:



Auch an der Ionisierung des Plasmagases sind Stöße mit schnellen Elektronen beteiligt:



Die Kontinuumstrahlung, auf der die Emissionslinien und -banden superponiert sind, wird durch Wechselwirkungen mit langsamen Elektronen verursacht:



Über Rekombinationsprozesse tragen sie ebenfalls zur Anregung des Analyten bei:



Stöße zwischen Analytatomen und Plasmagasatomen können auch zur Anregung von Analyten führen, wenn die Summe aus Anregungsenergie und Ionisierungsenergie des Analytatoms niedriger als die Ionisierungsenergie des Edelgases ist:



Penning-Ionisation tritt infolge von Stößen mit metastabilen Plasmagasatomen auf, deren Energie größer ist als die Summe von Ionisierungsenergie und Anregungsenergie des Analytatoms. Dabei erfolgt eine Ionisierung und Anregung des Analyten:



Die hohen Intensitäten der Ionenlinien bei der Emissionsspektrometrie am ICP läßt sich daher mit einer hohen Dichte an metastabilen Ar-Atomen im Plasma erklären [54].

Die Instrumentierung für die OES besteht aus Probenzuführung, Strahlungsquelle, Spektrometer und Detektor, sowie einer geeigneten Datenerfassung.

B.2.2 Temperaturen in einem elektrisch erzeugten Plasma

Wenn alle Energieübertragungsprozesse im Plasma, d. h. die Stoßprozesse und auch die Absorption und Emission von Strahlung, im Gleichgewicht mit ihren Umkehrprozessen stehen und nach außen keine Energieverluste auftreten, befindet sich das Plasma im sogenannten thermischen Gleichgewicht (TE).

Analytische Plasmen sind in der Regel optisch dünn, was bedeutet, daß die Strahlungsabsorption sehr viel geringer als die Strahlungsemission ist. Wenn sich alle Prozesse mit Ausnahme des Strahlungsprozesses mit ihrem Umkehrprozeß im Gleichgewicht befinden, ist das Plasma im sogenannten lokal thermischen Gleichgewicht (LTE).

Die von der Strahlungsquelle dissipierte Energie wird für die Trocknung, Verdampfung, Atomisierung oder eventuelle Ionisierung und die Anregung des Analyten im Plasma benötigt. Mit steigender Energie und damit ebenfalls steigender Temperatur nimmt jedoch auch der Ionisationsgrad im Plasma zu, und die Anzahl der neutralen Atome nimmt ab. Daher durchläuft die Intensität einer Atomlinie mit steigender Temperatur ein Maximum [55], dessen zugehörige Temperatur als Normtemperatur bezeichnet wird.

Ist ein Plasma im TE, können die Gesetze der statistischen Thermodynamik angewendet werden, um Aussagen über die Besetzung der verschiedenen angeregten Zustände und den Ionisationsgrad bei bestimmten Temperaturen treffen zu können. Die Bewegung der Teilchen im Plasma kann mit Hilfe einer MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung beschrieben werden [56]:

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k T_k} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT_k} \right) \quad \text{Gl. 13}$$

$f(v)$: Geschwindigkeitsverteilungsfunktion, m : Teilchenmasse, k : BOLTZMANN-Konstante, T_k : gaskinetische Temperatur und v : Geschwindigkeit.

Die Besetzung zweier Energiezustände p und q kann durch die BOLTZMANN-Verteilungsfunktion dargestellt werden:

$$\frac{n_p}{n_q} = \frac{g_p}{g_q} \exp\left(\frac{-(E_p - E_q)}{kT_{Anr}} \right) \quad \text{Gl. 14}$$

Hier sind $n_{p,q}$ die Besetzungsdichten in den Zuständen p und q , $g_{p,q}$ die statistischen Gewichte und $E_{p,q}$ die Anregungsenergien dieser Zustände, T_{Anr} ist die Anregungstemperatur.

Der Zusammenhang zwischen Ionisierungsenergie und Ionisierungstemperatur wird durch die SAHA-Gleichung beschrieben:

$$S = \frac{2g_p}{g_q} \left(\frac{2\pi m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (kT_{Ion})^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{p,q}}{kT_{Ion}}\right) \quad \text{Gl. 15}$$

S: SAHA-Konstante, $g_{p,q}$: statistische Gewichte, m_e : Masse des Elektrons, $\Delta E_{p,q}$: Energiedifferenz zwischen den zwei Zuständen und T_{Ion} : Ionisierungstemperatur.

Weiterhin gilt für Plasmen im TE das PLANCKSche Strahlungsgesetz, das die Dichte der kontinuierlichen Strahlung in Abhängigkeit von der Strahlungstemperatur angibt:

$$U(T)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{d\lambda}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT_{Rad}}\right) - 1} \quad \text{Gl. 16}$$

c: Lichtgeschwindigkeit, h: PLANCKSches Wirkungsquantum, k: BOLTZMANN-Konstante, λ : Wellenlänge der Strahlung und T_{Rad} : Strahlungstemperatur.

Die Dissoziation eines Moleküls im Plasma wird durch folgende Gleichgewichtsreaktion beschrieben:



Aus quantenmechanischen Berechnungen ergibt sich die folgende Gleichung für die Teilchendichten der einzelnen Spezies:

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{Q(T)^A Q(T)^B}{Q(T)^{AB}} \left(\frac{m_A m_B}{m_{AB}} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2\pi kT_D}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{AB}}{kT_D}\right) \quad \text{Gl. 18}$$

Hier sind $n_{A,B,AB}$ Teilchendichten, $m_{A,B,AB}$ die Massen der jeweiligen Spezies, $Q(T)$ die Zustandssummen, h das PLANCKSche Wirkungsquantum, k die BOLTZMANN-Konstante, E_{AB} die Dissoziationsenergie des Moleküls und T_D die Dissoziationstemperatur.

Befindet sich ein Plasma im TE, so sind alle in den vorstehenden Gleichungen beschriebenen Temperaturen gleich:

$$T_k = T_{Anr} = T_{Ion} = T_{Rad} = T_D \quad \text{Gl. 19}$$

Die Temperatur ist dabei ein Maß für die kinetische Energie der einzelnen Spezies:

$$E_{kin} = \frac{3}{2} kT \quad \text{Gl. 20}$$

Da sich analytische Plasmen aber meistens nur im LTE befinden, müssen unterschiedliche Temperaturen, wie die Gastemperatur, die Elektronentemperatur, die Anregungstemperatur, die Ionentemperatur und die Rotationstemperatur herangezogen werden, um das Plasma genauer zu charakterisieren.

In Übersichtsartikeln von ROBINSON et al. [57] und MERMET et al. [58] sind verschiedene Methoden für spektroskopische Temperaturbestimmungen in Plasmen beschrieben. Nur nach aufwendiger Kalibrierung des optischen Systems können aus Absolutmessungen von Linienintensitäten Temperaturen ermittelt werden. Deshalb werden zur Temperaturbestimmung in der Regel Verhältnisse von Linienintensitäten genutzt. Jedoch sind auch Methoden zur Temperaturbestimmung durch Messung der absoluten Linienintensität entwickelt worden [59].

Die *Elektronentemperatur* ist ein Maß für die kinetische Energie der Elektronen. Sie kann aus der Intensitätsverteilung der Kontinuumstrahlung berechnet werden [58,60]. Zur Kontinuumstrahlung tragen sowohl Rekombinationsstrahlung als auch Bremsstrahlung bei. Bei thermischem oder lokal thermischem Gleichgewicht im Plasma ist die Anregungstemperatur ein gutes Maß für die Elektronentemperatur [61]. Die Elektronentemperatur kann unabhängig vom Zustand des thermischen Gleichgewichts aus Messungen der THOMSON-Streuung an den im Plasma frei beweglichen Elektronen ermittelt werden [61,62].

Die *Gastemperatur* kann aus der DOPPLER-Verbreiterung von Spektrallinien abgeleitet [63,64,65] oder durch RAYLEIGH-Streuung an Ar-Atomen ermittelt werden [66]. Sie ist ein Maß für die kinetische Energie der neutralen Teilchen und Ionen. Die Gastemperatur ist maßgebend für die Verdampfungskapazität des Plasmas für eingebrachte feste Stoffe und Flüssigkeitströpfchen.

Bei einem Plasma im thermischem Gleichgewicht kann die *Ionisationstemperatur* mit Hilfe der SAHA-Gleichung (Gl. 15) ermittelt werden. Hierfür wird das Intensitätsverhältnis einer Atom- und einer Ionenlinie desselben Elements gemessen [60]. Die Ionisationstemperatur bestimmt die Lage des Gleichgewichts zwischen Ionen, Elektronen und Atomen im Plasma.

Die *Anregungstemperatur* kann aus dem Verhältnis der Intensitäten unterschiedlicher Linien der gleichen Ionisationsstufe bestimmt werden. Häufig werden Ar, Fe und Ti als thermometrische Spezies verwendet, weil die spektroskopischen Daten dieser Elemente sehr gut bekannt sind. Die hierzu verwendbaren Spektrallinien dieser Elemente liegen in einem

engen Wellenlängenbereich, und ihre Anregungsenergien decken einen großen Energiebereich ab. Für die Berechnung der Anregungstemperatur wird ein BOLTZMANN-Plot erstellt. Außerdem kann die Anregungstemperatur auch mit Hilfe der Linienpaar-Methode [67] ermittelt werden, wobei die Ergebnisse dann allerdings einen größeren Fehler aufweisen. Hier wird das Intensitätsverhältnis zweier Linien eines Elements in derselben Ionisierungsstufe zugrunde gelegt, was den Aufwand für die Messung deutlich reduziert.

Die *Rotationstemperatur* kann aus der Intensitätsverteilung für die Rotationslinien in einer Molekülbande ermittelt werden. Als thermometrische Spezies werden oft OH-Radikale oder N_2^+ -Molekülkationen eingesetzt, deren Energieniveaus, Wellenzahlen und Oszillatorstärken bekannt sind. Die Berechnung der Rotationstemperatur erfolgt auch hier mit Hilfe eines BOLTZMANN-Plots [68,69].

B.2.3 Plasmen für die optische Emissionsspektrometrie

Die Prinzipien der optischen Emissionsspektrometrie gehen auf Arbeiten von KIRCHHOFF und BUNSEN [5] aus der Mitte des 19. Jahrhunderts zurück. Sie verwendeten eine Flamme zur Anregung und erkannten, daß die Elemente jeweils ein charakteristisches Linienspektrum emittieren, wenn sie in die Flamme eingebracht werden. Die analytischen Anwendungsmöglichkeiten der Flammenemission sind jedoch begrenzt, da die Temperatur in der Flamme zu niedrig ist, um Elemente mit hohen Anregungsenergien mit zufriedenstellender Empfindlichkeit bestimmen zu können. Aus diesem Grund wird die Emissionsspektrometrie mit Flammen heute fast nur noch für die Bestimmung von Elementen mit niedrigen Anregungsenergien wie den Alkalimetallen genutzt.

Neben Flammen werden inzwischen eine Reihe weiterer Strahlungsquellen für die OES eingesetzt, die von Bögen, Funken, und Glimmentladungen über Laser bis zu den elektrisch erzeugten Plasmen reichen [7,70]. Bögen, Funken, Glimmentladungen und Laser werden vor allem für die Direktanalyse von Feststoffen verwendet, während Plasmaentladungen vor allem für die Analyse flüssiger Proben oder fester Proben nach einem Aufschluß genutzt werden [6].

Bei der Emissionsspektrometrie mit *Bögen* wird zwischen zwei Elektroden bei einer hohen Stromstärke von ca. 10–30 A eine Entladung betrieben. Dabei ist eine Elektrode becherförmig und enthält die Probe. Als Gegenelektrode dient z. B. ein Graphitstab. Die Probe selbst muß u. U. durch Beimischung von Graphit elektrisch leitend gemacht werden, wenn es sich z. B. um oxidische Pulver handelt. Es können Nachweisgrenzen im $\mu\text{g/g}$ -Bereich

bei einer allerdings schlechten Präzision mit bis zu 30 % an relativen Standardabweichungen erreicht werden. Die Präzision kann durch Verwendung eines internen Standards deutlich verbessert werden. Eine mögliche Quelle für systematische Fehler ist die fraktionierte Verdampfung. Die Bogenemissionsspektrometrie kann z. B. zur Bestimmung von Pb in Böden eingesetzt werden.

In der *Funkenemissionsspektrometrie* sind die Nachweisgrenzen ähnlich wie bei der Bogenspektrometrie, jedoch ist die Reproduzierbarkeit besser. Auch hier muß die Probe elektrisch leitend sein. Ein Hauptanwendungsgebiet ist die Analyse von Stählen, z. B. im Hinblick auf Cr, Cu, V oder Al.

Glimmentladungen werden häufig zur Bulk-Analyse von Metallen eingesetzt. Aber mit ihrer Hilfe können auch Tiefenprofile aufgenommen werden, wie es bei Qualitätsprüfung bei beschichteten Blechstählen erforderlich ist.

Mit *Lasern* können auch elektrisch nichtleitenden Festproben verdampft und an ihnen direkt ein Aerosol erzeugt werden. Hierbei findet eine selektive Verflüchtigung nur in geringem Ausmaß statt.

Bei den elektrisch erzeugten analytischen *Plasmen* ist eine Vielfalt verschiedener Formen entwickelt worden. Einige von ihnen werden in den folgenden Abschnitten genauer beschrieben. Man unterscheidet zwischen Plasmen an einer Elektrode und elektrodenlosen Plasmen, zwischen Entladungen bei atmosphärischem und vermindertem Druck, sowie zwischen hochenergetischen und niederenergetischen Plasmen.

Gleichstrombogenplasma (DCP):

Gleichstrombogenplasmen („direct current plasma“, DCP) wurden zunächst von Margoshes und Scribner [71], sowie von Korolov und Vainshtein [72] beschrieben. Ein hieraus weiterentwickeltes Drei-Elektroden-Gleichstrombogenplasma wurde für die Analyse flüssiger Proben nach pneumatischer Zerstäubung eingesetzt.

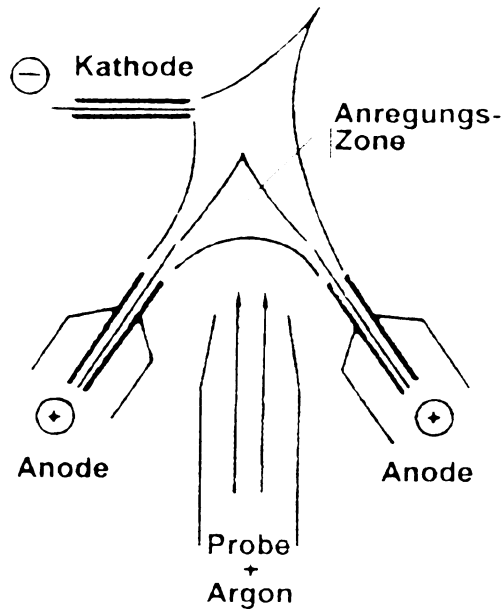


Abb. 2: Drei-Elektroden-Gleichstromplasma (DCP) [206,73]

Bei dieser Dreielektrodenanordnung (Abb. 2) mit zwei Graphitelektroden, zwischen denen das Plasmagas und Probenaerosol eingebracht wird, und einer Wolframelektrode. Die dabei auftretenden Ströme liegen bei 7 A. Das mit Ar als Arbeitsgas betriebene Plasma befindet sich nahezu im LTE und erreicht Temperaturen von etwa 6000 K [73].

In der DCP-OES können für viele Elemente Nachweisgrenzen von 1 – 100 ng/ml [74,75] und relative Standardabweichungen unter 1 % erzielt werden. Für einige Elemente können mit der Emissionsspektrometrie am DCP sogar bessere Nachweisgrenzen erreicht werden als am ICP, dies gilt z. B. für P, B und As. Allerdings ist die Multielementkapazität des DCPs dadurch eingeschränkt, daß die optimalen Anregungszonen im Plasma für verschiedene Elemente stärker auseinander liegen als in der ICP-OES.

Die DCP-OES kann auch zur elementspezifischen Detektion in der Chromatographie genutzt werden, wodurch eine Speziation ermöglicht wird. Ein Beispiel hierfür ist die Bestimmung von As(III) und As(V) durch Ionenchromatographie in Verbindung mit der DCP-OES [76]. Gleichstrombogenplasmen werden außerdem für Elementbestimmungen in hochlegierten Stählen eingesetzt.

Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP):

Die ICP-OES geht auf Arbeiten mit dem ICP von REED [77,78] zurück, der es für die Kristallzüchtung verwendete. Von GREENFIELD et al. [8] und WENDT und FASSEL [9] wurde das ICP in den 60er Jahren zuerst für Elementbestimmungen eingesetzt. Das ICP zeichnet sich durch hohe Temperaturen von 6000 bis 10000 K [2], eine gute Langzeitstabilität und hohe Effektivität bei der Verdampfung der eingebrachten Proben aus.

Heute ist das ICP die am häufigsten verwendete Strahlungsquelle in der Atomemissionspektrometrie. In der Literatur werden eine Vielzahl von Anwendungen beschrieben, z. B. in der Umweltanalytik [79], der Geologie [80,81], der klinischen Chemie [82] und der Metallanalytik [83]. Aufgrund der hohen Temperaturen, die im ICP erreicht werden, können auch Suspensionen von refraktären Pulvern wie ZrO_2 oder SiC ohne Aufschluß direkt zerstäubt und analysiert werden [84,85,86].

Der Brenner für das ICP besteht aus drei konzentrischen Quarzrohren (Torch), die von einer Hochfrequenzspule umgeben sind. Die Leistung im kW-Bereich wird mit Hilfe eines Hochfrequenzgenerators bei Frequenzen von 27,12 MHz oder 40,68 MHz [2] in das Plasma eingekoppelt. Man zündet das Plasma mittels eines Tesla-Funkens. Dabei wird ein Teil des Arbeitsgases ionisiert und Elektronen werden freigesetzt. Durch Stöße der Elektronen, die die Hochfrequenzenergie aufnehmen, mit Atomen des Arbeitsgases kommt eine lawinenartige Ionisierung zustande. Auf diese Weise kann ein toroidales Plasma ohne direkten Elektrodenkontakt aufrechterhalten werden. Das Arbeitsgas wird hierbei durch das äußere Quarzrohr geleitet, während das z. B. durch pneumatische Zerstäubung erzeugte Probenaerosol mit dem Trägergas zentral durch das innere Quarzrohr ins Plasma gebracht wird. Weil das ICP bei hohen Leistungen betrieben und die Probensubstanz zentral durch den stromlosen Teil der Entladung in das ICP transportiert wird, beeinträchtigt das Einbringen eines feuchten Aerosols die Plasmastabilität kaum. Durch das mittlere Quarzrohr wird ein Hilfsgas geleitet, wodurch das Plasma sich etwas vom Oberrand der Torch abhebt.

Als Arbeitsgas wird in der Regel Ar verwendet, von dem etwa 10 – 20 l/min verbraucht werden. Diese hohen Gasflüsse wirken sich nachteilig auf die Betriebskosten des ICPs aus. Durch den Einsatz sogenannter Miniaturquarzbrenner kann der Verbrauch an Ar auf 6 l/min gesenkt werden [87,88].

Im ICP beträgt die Rotationstemperatur, die z. B. aus der Intensitätsverteilung in OH-Banden oder N_2^+ -Banden ermittelt werden kann, bei ca. 4000 K, und die Anregungstemperatur liegt bei ca. 6000 K [89,90]. Nach Optimierung der Betriebsparameter können mit der ICP-OES

Nachweisgrenzen im Bereich von 1 ng/ml (z. B. für Ca und Mg) bis 50 ng/ml (z. B. für As und Th) erreicht werden. Der lineare Bereich erstreckt sich über 5 – 6 Dekaden der Konzentration [2]. Werden leicht ionisierbare Elemente ins ICP eingebracht, kann die Temperatur sinken [91], weil für die Ionisation Energie verbraucht wird. Da die Elektronendichte im Plasma infolge der starken Ionisierung dieser Elemente steigt, werden auch die Ionisierungsgleichgewichte anderer Elemente beeinflusst. Außerdem kann eine Veränderung des Plasmavolumens durch die sogenannte „ambipolare Diffusion“ auftreten [7].

Die „ambipolare Diffusion“ wird durch einen Druckanstieg in der Beobachtungszone des Plasmas, der auf den Anstieg der Ionisation zurückzuführen ist, verursacht. Elektronen und Ionen bewegen sich aufgrund des Drucks zu den Randbereichen des Plasmas, wobei die Elektronen sich aufgrund ihrer geringeren Masse schneller bewegen. Auf diese Weise entsteht ein Kraftfeld, das die Ionen verstärkt zu den Rändern des Plasmas zieht. Daher kann eine Erhöhung des Plasmavolumens beobachtet werden [102].

Neben dem Einsatz des ICPs als Strahlungsquelle für die OES [92] wurde es seit Anfang der 80er Jahre auch als Ionenquelle für die MS verwendet [93,94]. Die ICP-MS bietet zusätzlich die Möglichkeit der Bestimmung einzelner Isotopen. Außerdem ist das Nachweisvermögen um einen Faktor 100 bis 1000 höher als bei der Emissionsspektrometrie. Ausnahmen bilden Elemente, bei denen spektrale Interferenzen auftreten. So wird z. B. $^{75}\text{As}^+$ von $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ überlagert. Die durch Begleitsubstanzen verursachten Interferenzen sind meistens höher als in der ICP-OES. Dagegen sind die maximal zulässigen Probenkonzentrationen niedriger als in der ICP-OES.

Mikrowellenplasmen:

Als Strahlungsquellen für die Emissionsspektrometrie haben heute auch Mikrowellenplasmen eine große Bedeutung gewonnen, wenn sie auch nicht so häufig eingesetzt werden wie das ICP. In geringem Umfang wurden sie auch bereits als Ionenquellen für die Massenspektrometrie [95] oder als Atomreservoir für die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) [96] eingesetzt. Aufgrund wesentlich geringerer Arbeitsgasdurchflüsse und niedrigerer Leistungen sind die Betriebskosten deutlich niedriger als beim ICP.

Diese Mikrowellenplasmen werden durch die Einkopplung von Mikrowellenenergie in Gasflüsse erzeugt, wobei die Frequenzen der Mikrowellen zwischen 10^9 und 10^{12} Hz und ihre Wellenlängen zwischen 30 cm und 300 μm liegen [97,98]. Die in einem Magnetron oder Klystron erzeugte Mikrowellenenergie wird in der Regel mit einem Koaxialkabel zum

Resonator übertragen. Meistens werden Mikrowellenplasmen bei einer Frequenz von 2,45 GHz betrieben. Der Resonator ist ein von Metallwänden umschlossener Hohlraum, in dem eine stehende Welle erzeugt wird. Durch Bewegung eines Stempels ist die Geometrie des Hohlraums veränderbar, wodurch eine Abstimmung auf die Resonanzfrequenz möglich wird.

Zu den analytisch einsetzbaren Mikrowellenplasmen zählen das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma (CMP, „capacitively coupled microwave plasma“), die mikrowelleninduzierten Plasmen (MIP, „microwave induced plasma“) und die Mikrowellenplasmatorch (MPT, „microwave plasma torch“).

Das *kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma* geht auf Arbeiten von COBINE und WILBUR [99], sowie MAVRODINEANU und HUGHES [12] zurück. Es wird an einer Elektrode betrieben und kann in einer Vielzahl verschiedener Arbeitsgase, wie Ar, He, O₂, N₂, und sogar preiswert in Luft [100,101] aufrechterhalten werden. Das CMP ist ein stromführendes Plasma mit einer flammenähnlichen Form.

Die in einem Magnetron erzeugte Mikrowellenenergie wird mit Hilfe eines Koaxialkabel in das Brennersystem gebracht, das einen Außenleiter und einen Innenleiter besitzt. Der Innenleiter ist etwas länger und ragt daher bis in den Resonanzraum hinein. Der Resonanzraum wird durch einen Kamin begrenzt, der auf dem Außenleiter sitzt. Die Energie wird kapazitiv in das Arbeitsgas eingekoppelt, wobei die Resonanzfrequenz mit Hilfe eines Abstimmgliedes der Arbeitsfrequenz von 2,45 GHz angeglichen und somit die reflektierte Leistung minimiert wird. Der Innenleiter ist zum Schutz vor Korrosion mit einem PTFE- oder Quarzrohr ausgekleidet. Das Arbeitsgas und das Probenaerosol werden durch den Innenleiter dem CMP zugeführt [102]. Das CMP wird bei Leistungen von 400 W und bis zu 1600 W [103] betrieben.

In den 80er Jahren waren verschiedene Geräte zur OES mit dem CMP kommerziell erhältlich [104]. Die Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten der CMP-OES wurden von JECHT, KESSLER und GEBHARDT [105,106], sowie VAN CALKER und TAPPE [107] detailliert beschrieben.

Bestimmungen der Plasmatemperaturen und Elektronendichte wurden beispielsweise von MASAMBA et al. [108] durchgeführt. Im CMP sind die Anregungstemperaturen mit ca. 4900 bis 5500 K und Rotationstemperaturen mit ca. 2800 bis 4300 K für ein in N₂ betriebenes Plasma [100] etwas niedriger als beim ICP. Daher sind die Möglichkeiten des CMPs für eine Verdampfung, Atomisierung, Ionisierung und Anregung des Analyten ebenfalls etwas ungünstiger als beim ICP, was sich für die meisten Elemente in höheren Nachweisgrenzen

[109] auswirkt. Für wäßrige Lösungen beträgt der Unterschied der Nachweisgrenzen ungefähr eine Größenordnung.

Ein weiterer Nachteil des CMPs liegt in höheren Matrixeffekten. Die Anwesenheit unterschiedlicher Mengen an Alkalimetallen wirkt sich besonders stark auf die Plasma-geometrie aus [110,111]. Außerdem können vom Elektrodenmaterial (z. B. Cu) herrührende Signale Blindwerte oder spektrale Interferenzen hervorrufen.

Ein wichtiger Vorteil des CMPs gegenüber dem ICP liegt in den niedrigeren Betriebskosten, die auf den im Vergleich zum ICP geringen Arbeitsgasverbrauch von 0,5 bis 4 l/min und der Möglichkeit, preiswerte Gase wie N₂ oder Luft zu verwenden [102], zurückzuführen sind. Im Vergleich zu den weiter besprochenen MIPs hat das CMP eine gute Stabilität beim Einbringen von nassen Aerosolen und sogar von Aerosolen, die mit organischen Substanzen beladen sind [101].

Mit Hilfe der OES am CMP konnte Pb in Vollblut [112,113] bestimmt werden. Auch die Analyse von Stahlproben ist möglich [114], wobei die Probe direkt auf einem Träger bzw. als Festprobe in das Plasma eingebracht wird. Auch ATSUYA und AKATSUKA analysierten Eisen und Stahl mit Hilfe der CMP-OES [115,116,117]. Das CMP wurde außerdem für die Bestimmung von Nichtmetallen [118,119], Sn [120] und die Analyse geologischer Proben [121] eingesetzt. JIN et al. [122] untersuchten das CMP im Vergleich mit anderen Strahlungsquellen. Das CMP konnte auch als Atomisierungsquelle in der AAS [123] und als element-spezifischer Detektor für die Gas- und Flüssigkeitschromatographie [118,124] dienen.

Die *mikrowelleninduzierten Plasmen* stellen attraktive Strahlungsquellen für die OES dar [53,125]. Sie werden elektrodenlos in einem Brennerrohr aus Quarz oder Keramik betrieben, das in einem Resonator am Ort maximaler Feldstärke angebracht wird. So treten hier die mit einem Elektrodenabbrand im Falle des CMPs erwähnten Risiken für Blindwerte und spektrale Interferenzen nicht auf. Die Zündung des Plasmas erfolgt durch Einbringen eines Metalldrahts oder -stifts bzw. mit Hilfe eines Teslafunkens. Zuerst wurden die MIPs bei reduziertem Druck betrieben [126]. Sie konnten für die Bestimmung von Spurenelementen in Lösungen verwendet werden, z. B. für die Bestimmung von Metallen in aufgeschlossenen biologischen Proben [127,128].

Ein wichtiger Schritt für die weitere Verbreitung der MIPs waren die Arbeiten von BEENAKKER [10], dem es 1976 gelang, ein Mikrowellenplasma bei atmosphärischem Druck bei Leistungen unter 100 W in einem sogenannten *TM₀₁₀-Resonator* (Abb. 3) zu erzeugen. Als Arbeitsgase konnten dabei sowohl Ar als auch He verwendet werden.

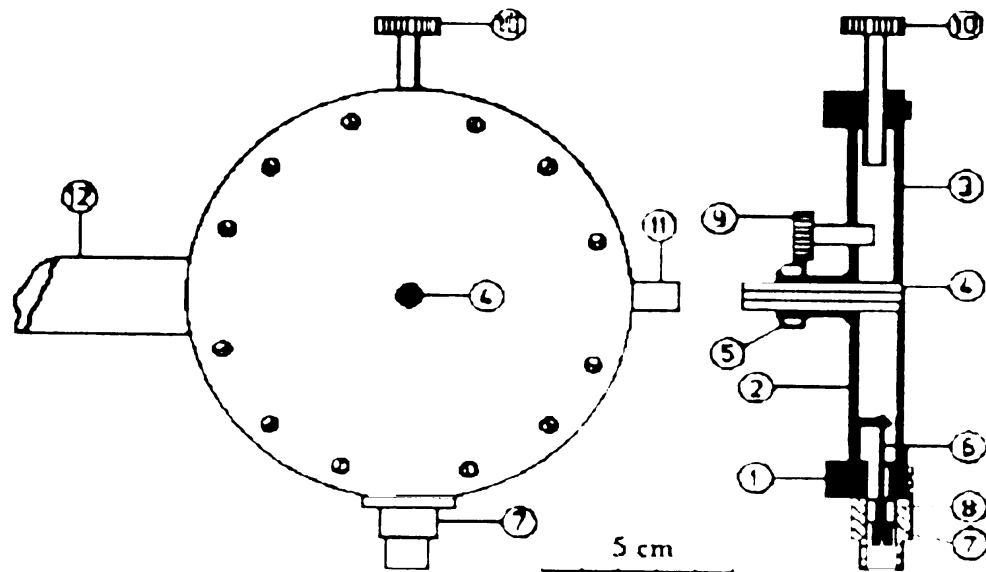


Abb. 3: TM_{010} -Resonator nach Beenakker [10]. 1-3: Zylinderwände, 4: Quarzrohr, 5: Halterung für das Quarzrohr, 6: Kurzschlußschleife, 7: Koaxialanschluß, 8: Dichtring, 9+10: Abstimmerschrauben, 11: Luftkühlung, 12 Resonatorhalterung

Beim MIP nach BEENAKKER wird in einem zylindrischen TM_{010} -Resonator [10,11] in einem Hohlraum von ungefähr 10 cm Durchmesser eine stehende Welle erzeugt. Bei Leistungen zwischen 40 und 100 W und Gasdurchflüssen von weniger als 1 l/min kann dann in Quarzbrennereinsätzen mit 1 mm Innendurchmesser ein 1-Fadenplasma erzeugt werden. Ein solches Plasma weist jedoch nur beim Einbringen trockener Aerosole eine hinreichende Stabilität auf. Gelangen nasse Aerosole in das Plasma, so wird es instabil, oder es kommt sogar zum Erlöschen. VAN DALEN et al. [129] gelang es, die Stabilität des MIPs im TM_{010} -Resonator durch den Einbau weiterer Abstimmungsmöglichkeiten zu verbessern.

Aufgrund der Instabilität gegenüber nassen Aerosolen wird diese Strahlungsquelle nur in Verbindung mit der elektrothermischen Verdampfung aus Graphitöfen [130] oder von beheizbaren Wendeln [131] oder in Verbindung mit der Hydriderzeugung mit nachfolgendem „cold-trapping“ oder „hot-trapping“ [44] als Probenzuführungstechnik verwendet.

Im TM_{010} -Resonator können stabilere, toroidale Plasmen [132] durch tangenciales Einleiten des Arbeitsgases [133] oder durch exakte Zentrierung des Brenneinsatzes [134,135] erzeugt werden. Im letzteren Fall war ein Benetzen des Arbeitsgases oft sogar essentiell. Auch bei toroidalen Plasmen sind die mit der OES am MIP erreichten Nachweisgrenzen meistens höher als bei der OES am ICP, auch sind die Matrixeffekte meistens höher [135].

Da He als Arbeitsgas verwendet werden kann [136], können auch Elemente mit hohen Anregungsenergien wie z. B. P, Cl, Br, I, B und S bestimmt werden [137]. Wird S als SO_2 ins Plasma eingebracht, so kann eine Nachweisgrenze unterhalb von 1 ng/ml mit Bezug auf die Analysenlösung erzielt werden [138]. Auch eine Bestimmung von F mit Hilfe der Fließinjektion und einem He-MIP wurde durchgeführt [139].

Das MIP kann als elementspezifischer Detektor in der GC [140,141,142] und auch als Detektor für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie [143] eingesetzt werden. Zur elementspezifischen Detektion in der GC wird in der Regel ein MIP mit He als Arbeitsgas im TM_{010} -Resonator verwendet [144,145,146]. Durch Kopplung der Gaschromatographie mit der OES am MIP wird die Speziation verschiedener Organometallverbindungen, wie z. B. Organo-As- [147], Organo-Sn- [148] und Organo-Hg-Verbindungen [149] im Spurenbereich, wie es in umweltrelevanten Proben erforderlich ist, möglich. Mit dieser Methode können z. B. auch chlorierte Kohlenwasserstoffe getrennt und nachweisstark bestimmt werden [150,151].

Beim sogenannten *Surfatron*, das zuerst von HUBERT et al. [13] beschrieben wurde, wird eine stehende Welle erzeugt, die ihre Energie entlang der Oberfläche des Plasmas einkoppelt. Diese „surface waves“ [15] (elektromagnetische Wellen) gaben diesem Resonator seinen Namen.

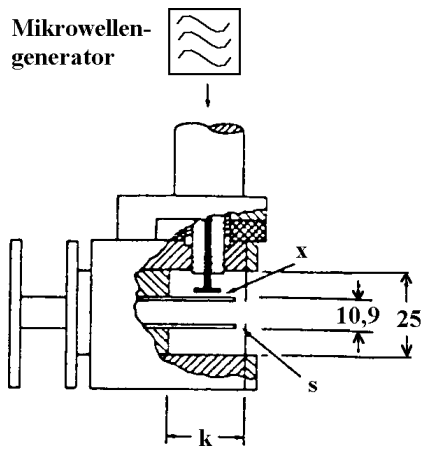
In Abb. 4 ist das Surfatron dargestellt. Mit Hilfe der beiden Abstimmerschrauben können Kammerlänge und Spaltbreite zwischen dem inneren Koaxialzylinder und der Endplatte variiert werden. Durch Verstellung der Position des Einkopplungsstiftes kann man die Impedanz verändern. Die Kammerlänge bestimmt die mittlere Arbeitsfrequenz. Beide Parameter werden durch Variation der Spaltbreite beeinflusst [15].

Bei Leistungen im Bereich von 50 bis 200 W können im Surfatron mikrowelleninduzierte Plasmen mit den Edelgasen Ar und He bei reduziertem oder atmosphärischem Druck betrieben werden. Auch am MIP im Surfatron wurden Temperaturbestimmungen durchgeführt [152,153,154], die zeigten, daß beim Surfatron, genau wie bei anderen MIPs auch, Abweichungen vom LTE vorliegen.

Aufgrund der guten Stabilität und Robustheit der Entladung [15] und somit auch niedrigerer Nachweisgrenzen [16] stellt es gegenüber dem TM_{010} -Resonator einen Fortschritt dar. Eine Beladung der Arbeitsgase mit Probensubstanz ruft beim Surfatron deutlich weniger Änderungen im Plasma hervor als bei herkömmlichen Hohlraumresonatoren [15]. BULSKA et al. [43] erzielten für As, Sb und Se mit dem Surfatron im Vergleich zum TM_{010} -Resonator um den Faktor 2 niedrigere Absolutnachweisgrenzen.

MIPs im Surfatron sind in der Regel ein- oder mehrfadeförmig und leicht asymmetrisch, was man auf die seitliche Leistungseinkopplung zurückführen kann [155]. Genau wie beim TM_{010} -Resonator eignet sich auch beim Surfatron der Betrieb eines MIPs mit He besonders für die Bestimmung von Elementen mit hohen Anregungsenergien. Für Nichtmetalle wie P, S, Cl, Br, I und C können Nachweisgrenzen im $\mu\text{g/ml}$ -Bereich erzielt werden [156]. Auch das Surfatron kann zur elementspezifischen Detektion in der Chromatographie verwendet werden [157].

a)



b)

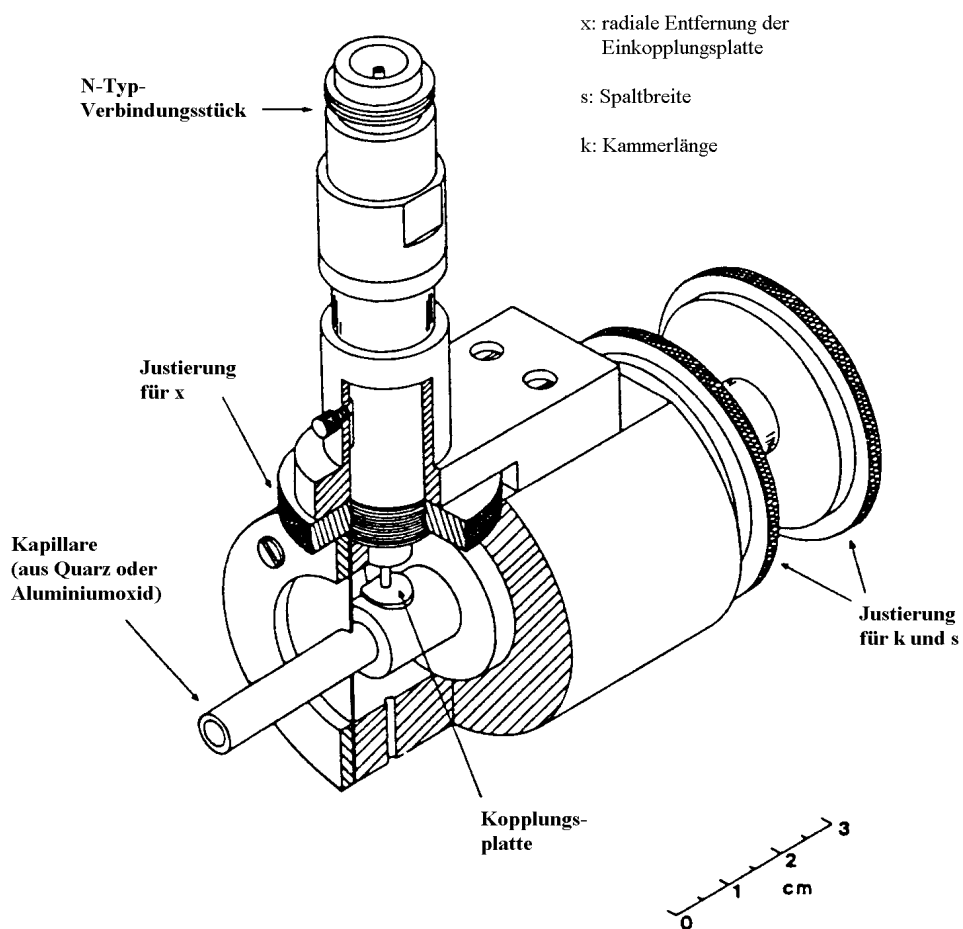


Abb. 4: Aufbau des Surftrons [15], a) Seitenansicht, geöffnet, b) Gesamtansicht, geöffnet

Bei einem von MATUSIEWICZ [17] 1992 beschriebenen weiteren MIP wird ein rechteckiger TE_{101} -Resonator (Abb. 5) eingesetzt, bei dem neben Ar und He auch N_2 , O_2 oder Luft als Arbeitsgas verwendet werden können. So konnte ein O_2 -Plasma erzeugt werden, indem zunächst ein Plasma in Ar gezündet und anschließend der Gasstrom allmählich auf O_2 umgestellt wurde. Die Feldverteilung ist der eines MIPs in einem Resonator nach BEENAKKER sehr ähnlich. Das Plasma kann mit Leistungen von ca. 100 bis 500 W betrieben werden. Da die üblichen Brenneinsätze aus Quarz oder Al_2O_3 -Keramik bei Leistungen über 150 W zu schmelzen drohen, empfiehlt Matusiewicz den Einsatz von Brennerrohren aus BN [17,158]. Es können auch ölgekühlte Quarzrohre verwendet werden [159]. Im Vergleich zum TM_{010} -Resonator und dem Surfatron weist das MIP im Rechteckresonator eine höhere Stabilität gegenüber der Einleitung von nassen Aerosolen, wie sie bei pneumatischer Zerstäubung entstehen, auf. Aus wässrigen Lösungen können dann Aerosole mit Hilfe von pneumatischen oder mit Ultraschall betriebenen Zerstäubern erzeugt werden und diese direkt ohne Desolvatisierung in das Plasma eingebracht werden [17].

Die direkte Einleitung von aus Flüssigkeiten erzeugten Aerosolen in das MIP im TE_{101} -Resonator wurde mit unterschiedlichen pneumatischen Zerstäubern, wie einem Ringspalt-Zerstäuber [17], Babington-Zerstäuber [160] oder Hildebrand-Grid-Zerstäuber [161], durchgeführt.

LEIS und BROEKAERT [162] betrieben ein MIP, das in einem TE_{102} -Resonator bei einer Leistung von 800 W erzeugt wird. Als Arbeitsgas wurde eine Ar/ N_2 -Mischung eingesetzt. Die direkte Einleitung von nassen Aerosolen, die bei der Zerstäubung der Probenlösungen entstehen, war auch hier ohne Desolvatisierung möglich.

Das *MPT* („microwave plasma torch“) wurde 1991 von JIN et al. [18] zuerst beschrieben. Der Brenner des MPTs ist analog zum ICP-Brenner konstruiert. Die Mikrowellenergie wird über eine Antenne eingekoppelt, an deren Ende sich ein Ring befindet. Meistens wird für ein Plasma mit ca. 4–6 mm Durchmesser mit Leistungen von 100–200 W gearbeitet. Die größten Vorteile des MPTs liegen in einer hohen Stabilität gegenüber dem Einbringen molekularer Gase und nasser Aerosole. Trotzdem können auch hier die Nachweisgrenzen vieler Elemente durch den Einsatz einer Desolvatisierung um einen Faktor 10 bis 100 verbessert werden [163].

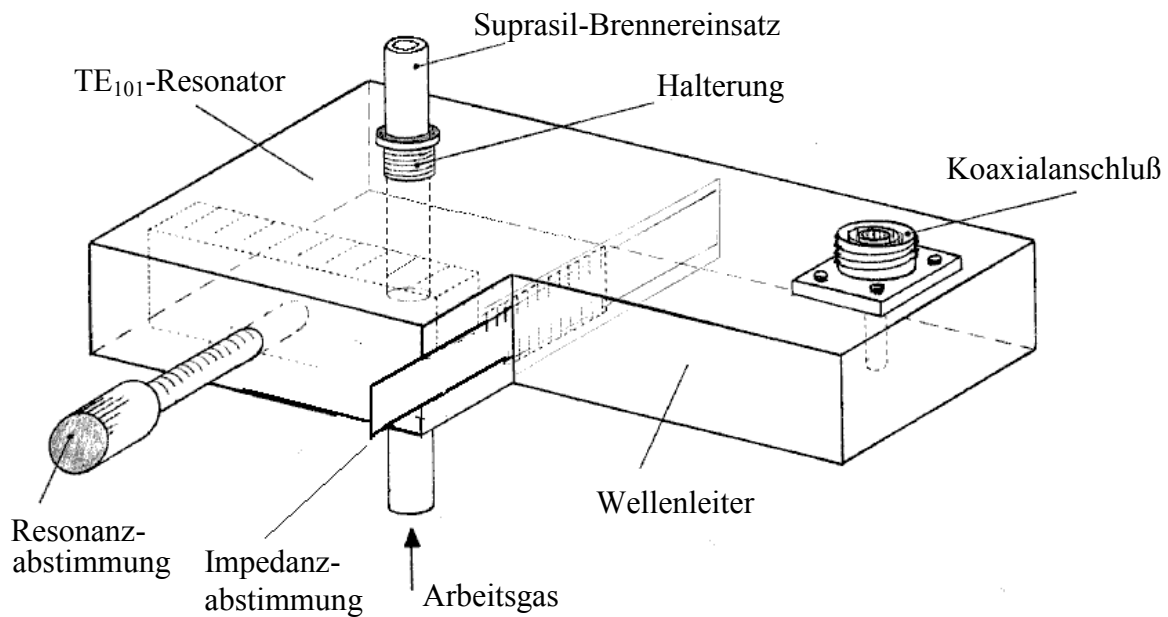


Abb. 5: TE₁₀₁-Resonator nach MATUSIEWICZ [17]

Das MIP in einer MPT bei der Verwendung von He als Arbeitsgas kann direkt mit der kontinuierlichen Hydriderzeugung gekoppelt werden, da im Arbeitsgas bis zu 30 % H₂ noch toleriert werden [164]. PEREIRO et al. [164] verwendeten die OES an einer MPT für die Bestimmung von As, Sb und Sn nach Hydridbildung und erzielten für diese Elemente Nachweisgrenzen von 3,2, 5,9, bzw. 2,5 ng/ml.

Mit Hilfe der OES am MPT konnten seltene Erden [165,166] und Edelmetalle [167] bestimmt werden. ZHANG et al. [168] koppelten die Fließinjektion mit dem MPT und bestimmten Cu, Ni und Mo in Stahl. Das MPT kann auch als Atomisierungseinheit für die Fluoreszenzspektrometrie [169] und als Ionenquelle für die TOF-MS („time-of-flight mass spectrometry“) [170] genutzt werden.

Rauschspektren des MPTs wurden von MADRID et al. [171] aufgenommen. PROKISCH et al. [172] bestimmten Elektronentemperaturen und -dichten eines modifizierten Ar-MPTs.

Eine neue Entwicklung ist das MicroStrip-Plasma (MSP), ein Mikrowellenplasma, das durch Anwendung der Streifenleitungstechnik miniaturisiert werden konnte [26,173].

B.2.4 Spektrometer für die optische Emissionsspektrometrie

Zur Bestimmung einer Elementkonzentration in einer Probe muß aus der von der Strahlungsquelle emittierten polychromatischen Strahlung die Analyselinie ausgesondert und ihre Intensität, die der Elementkonzentration proportional ist, gemessen werden. Hierfür werden in Emissionsspektrometrie Spektralapparate verwendet, die ein Prisma oder ein Gitter als dispersives Element enthalten.

Bei einem Prisma als wellenlängendispersivem Element nutzt man die Wellenlängenabhängigkeit der Lichtbrechung aus. Für die Dispersion φ gilt [174]:

$$\varphi = \frac{dn}{d\lambda} \quad \text{Gl. 21}$$

Das Auflösungsvermögen A eines Prismengerätes wird durch das Material und die Abmessungen des Prismas festgelegt [174]:

$$A = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = b \cdot \frac{dn}{d\lambda} = b \cdot \varphi \quad \text{Gl. 22}$$

Hier ist λ die Wellenlänge, b die Basisbreite des Prismas und φ die Dispersion.

In den modernen Spektrometern werden in der Regel geblazte holographische Gitter mit Gitterkonstanten zwischen 2400 und 3600 Strichen/mm eingesetzt. Über die Wahl des Flankenwinkels der Gitterfurchen (BLAZE-Winkel) wird die gebeugte Strahlung in eine bestimmte Ablenkungsrichtung geleitet. Im BLAZE-Wellenlängenbereich werden die Intensitäten verschiedener Wellenlängenbereiche in den einzelnen Ordnungen konzentriert. Wird die steile Flanke des Gitters zur Reflexion benutzt, so spricht man von einem ECHELLETTE-Gitter [2].

Für das Auflösungsvermögen A eines Beugungsgitters gilt [174]:

$$A = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = m \cdot N \quad \text{Gl. 23}$$

mit m : Beugungsordnung und N : Gesamtzahl der Gitterfurchen.

Anders als beim Prisma ist das Auflösungsvermögen beim Gitter also wellenlängenunabhängig und wird von der Ordnung des Spektrums und Anzahl der Gitterfurchen bestimmt.

Das Spektrum wird durch Interferenz am Bildort erzeugt, wobei die Intensitätsmaxima der Gleichung

$$m \lambda = d \sin \alpha \quad \text{Gl. 24}$$

folgen [174]. Hier ist d die Gitterkonstante, α der Ablenkungswinkel.

Die Auflösung typischer Beugungsgitter beträgt 0,012 nm in der ersten Ordnung und bis zu 0,006 nm in der zweiten Ordnung [2]. In der Regel wird für einen Monochromator die CZERNY-TURNER-Aufstellung (Abb. 6) gewählt.

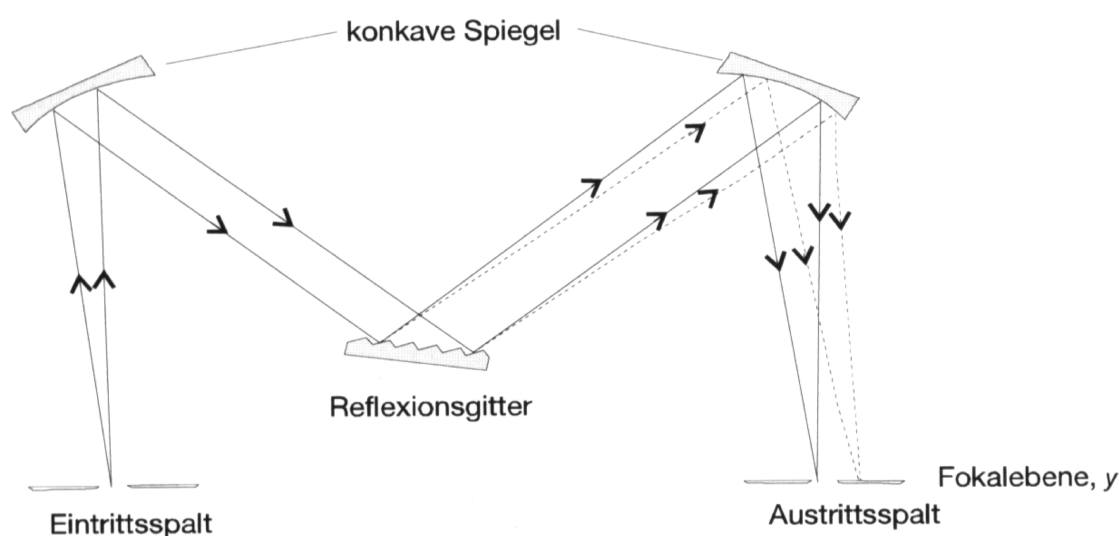


Abb. 6: Monochromator in CZERNY-TURNER-Aufstellung [2]

Wesentlich höhere Auflösungen können mit einem ECHELLE-Spektrometer erzielt werden, bei denen im Gegensatz zu den konventionellen Gittern die kürzeren Flanken der Gitterfurchen für Reflexion und Interferenz genutzt werden. Eine gute Dispersion hängt hier vom BLAZE-Winkel β und der Beugungsordnung m ab. Mit einer wesentlich geringeren Strichdichte als beim normalen Gitter können um eine Größenordnung höhere Auflösungen erreicht werden. Die Ausnutzung hoher Beugungsordnungen von mehr als 80 führt dazu, daß einzelne Linien nur ausgesondert werden können, wenn eine zusätzliche Zerlegung der unterschiedlichen Ordnungen vorgenommen wird. Zu diesem Zweck ist in einem ECHELLE-Monochromator zusätzlich zum Gitter ein Prisma vorhanden, womit eine zweidimensionales Spektrum mit getrennten Ordnungen erreicht wird. Für die Interferenz am ECHELLE-Gitter gilt [2]:

$$m \lambda = 2 d \sin \beta$$

Gl. 25

mit m : Beugungsordnung, d : Gitterkonstante und β : BLAZE-Winkel.

Beim ECHELLE-Spektrometer wird meistens von einer CZERNY-TURNER-Anordnung Gebrauch gemacht, wobei ein Prisma mit seiner Dispersionsrichtung senkrecht zu der des Gitters zur Trennung der Ordnungen eingesetzt wird.

Grundsätzlich ist zwischen *sequentiellen* und *simultanen Spektralapparaten* zu unterscheiden. Bei sequentiellen Geräten werden *Monochromatoren* mit verschiedenen Aufstellungstypen verwendet. Generell bestehen sie aus einem Eingangsspalt, Linsen bzw. Spiegeln zur Parallelisierung der Strahlung, einem dispergierenden Medium, also Prisma oder Gitter, einem fokussierenden Element, das in einer Fokalebene das Ausgangsbild wiederherstellt, und einem Ausgangsspalt. Die CZERNY-TURNER-Aufstellung mit zwei konkaven Spiegeln ist in Abb. 6 wiedergegeben. Bei Bogen- und Funkenanregung, aber auch in ICP-Spektrometern, findet man auch die EBERT-Aufstellung, bei der im Unterschied zur CZERNY-TURNER-Aufstellung nur ein einziger Spiegel eingesetzt wird, der gleichzeitig als Kollimator und Linse zur Fokussierung der Strahlung wirkt [2].

Ein großer Vorteil der Monochromatoren liegt in der Möglichkeit, beliebige Wellenlängen auszusondern, so daß man für die Analysen nicht auf festgelegte Analysenlinien beschränkt ist. Auch kann mit Hilfe eines Monochromators ein Scan über einen wählbaren Wellenlängenbereich durchgeführt werden, was sinnvoll ist, um eine Übersichtsanalyse unbekannter Proben zu erstellen, oder spektrale Interferenzen, z. B. durch Linien der Matrix, genauer untersuchen zu können. Allerdings ist das Anfahren mehrerer Wellenlängen bei einer Multielementanalyse zeitaufwendig, und es können keine Simultanbestimmungen mehrerer Elemente durchgeführt werden.

Für Simultanspektrometer werden häufig *Polychromatoren* in PASCHEN-RUNGE-Aufstellung verwendet. Hier werden das Gitter wie auch mehrere Austrittsspalte auf einem ROWLAND-Kreis positioniert. Durch die Position der Spalte sind die Wellenlängen und damit die verwendbaren Analysenlinien festgelegt. Hinter jedem Spalt wird ein eigener Detektor angeordnet, so daß die Intensitäten verschiedener Analysenlinien gleichzeitig gemessen werden können.

Die Messung der Intensitäten der emittierten Strahlung kann mit unterschiedlichen Strahlungsempfängern erfolgen. Früher wurden zu diesem Zweck häufig Photoplaten

eingesetzt, während heute Photovervielfacher oder Halbleiterdetektoren, z. B. Diodenarrays, Photodioden, Charge-Coupled-Devices (CCD) und Charge-Injection-Devices (CID), verwendet werden [175].

Photozellen und Photovervielfacher (Sekundärelektronenvervielfacher, SEV) basieren auf dem äußeren Photoeffekt. In einer Photozelle werden durch auftreffende Photonen Elektronen aus dem Material der sogenannten Photokathode herausgeschlagen, wodurch ein Stromfluß zu der bei hoher Spannung liegenden Anode entsteht. Der Quantenwirkungsgrad einer solchen Photozelle ist jedoch nicht sehr hoch. Beim SEV werden zwischen Kathode und Anode weitere Elektroden, sogenannte Dynoden, angebracht. Die Empfindlichkeit läßt sich so deutlich steigern, denn die an der Kathode freigesetzten Elektronen gelangen nunmehr zunächst zur nächstgelegenen Dynode und schlagen Sekundärelektronen heraus, die sich wiederum zur nächsten Dynode bewegen und weitere Elektronen erzeugen. Auf diese Weise können mit dem SEV Stromverstärkungen um den Faktor 10^4 bis 10^7 erreicht werden.

Zunehmend werden in der OES neben den SEVs auch Halbleiterdetektoren wie z. B. CCDs eingesetzt. Derartige CCD-Systeme ermöglichen es, die Intensitäten mehrerer Analysenlinien simultan aufzunehmen, da die durch einfallende Photonen erzeugte Ladung in einem zweidimensionalen Array gespeichert und ausgelesen wird. Auf diese Weise wird die gleiche Information erhalten wie bei der Bewegung eines Gitters oder Prismas im Monochromator, hier allerdings simultan. Im Detektor ist p-dotiertes Si auf n-dotiertem Si aufgebracht und mit SiO_2 versiegelt. Durch einfallende Photonen wird eine Ladung erzeugt, und ein Elektron gelangt in das Leitungsband. Die in jedem Pixel des Arrays gespeicherten Elektronen können Reihe für Reihe ausgelesen werden. CCD-Systeme haben eine hohe Empfindlichkeit, die auf eine hohe Quantenausbeute und ein geringes Rauschen zurückgeführt werden kann. Ein Nachteil bei CCD-Detektion ist der „Blooming“-Effekt: Jeder Pixel kann nur Ladung in einem begrenzten Ausmaß speichern, sonst kommt es zu einer Übertragung der Ladungen auf benachbarte Pixel. Auf diese Weise kann es zu Fehlinterpretationen kommen. Mit Hilfe eines CCD-Systems ist es auch möglich, räumlich aufgelöste Bilder einer Strahlungsquelle zu erhalten [2,102,176].

B.3 Probenzuführungstechniken für die Atomspektrometrie

Die Eignung einer Probenzuführungstechnik für ein bestimmtes analytisches Problem ist sowohl von der Probenart wie auch von der eingesetzten Strahlungsquelle abhängig. Z. B.

sind der Aggregatzustand der Probe, die Probenmenge und Homogenität für die Auswahl der Probenzuführung von Bedeutung. Durch den Probeneintrag wird die Stabilität des Plasmas je nach verwendeter Probenzuführungstechnik unterschiedlich stark beeinflusst, daher muß diese auch auf die verwendete Quelle abgestimmt werden. Im Idealfall ermöglicht die Probenzuführung eine hohe Reproduzierbarkeit und Effizienz und beeinflusst die Strahlungsquelle nicht bei unterschiedlichen Mengen an Matrixbestandteilen [177,178].

Zur Analyse von festen Proben, die sich nur mit großem Aufwand oder gar nicht lösen lassen, gibt es verschiedene Techniken, um sie direkt in das Plasma einzubringen. Hier sind insbesondere die Funkenerosion [179,180], die Laserverdampfung [181,182] und die elektrothermische Verdampfung (ETV) zu nennen. Auch ist das Arbeiten mit Suspensionen [183] möglich. Bei dieser Technik wird die Suspension in der Regel mit Hilfe spezieller Zerstäuber in ein Aerosol überführt.

Zur Analyse von Lösungen werden meistens Zerstäuber eingesetzt, bei denen das erzeugte Aerosol – eventuell durch einen zusätzlichen Gasstrom – ins Plasma transportiert wird. Neben der pneumatischen kann die Probe auch mit Hilfe von Ultraschall- oder hydraulischer Hochdruckzerstäubung, mit denen eine höhere Effizienz erzielt werden kann, in Aerosolform gebracht werden. Bei allen drei Zerstäubungsarten wird ein nasses Aerosol erzeugt, das insbesondere bei niederenergetischen Plasmen wie den MIPs Instabilitäten verursachen kann. Daher kann eine Trocknung des Aerosols (Desolvatisierung) sinnvoll sein. Außerdem wurden weitere Probenzuführungstechniken entwickelt, die es gestatten, die Analysesubstanz in die Gasphase zu überführen:

Auch für wäßrige Lösungen hat in diesem Zusammenhang die ETV einige Bedeutung. Hier wird die Probe z. B. von einer Wolframwendel oder aus einem Graphitofen verdampft. Bei der Kaltdampftechnik wird der hohe Dampfdruck von elementarem Hg ausgenutzt, und der Analyt wird als Gas ins Plasma eingetragen. Bei der Hydridtechnik werden Elemente, die flüchtige Hydride bilden, in ihre Hydride umgewandelt und somit als Gas der Strahlungsquelle zugeführt.

Die Plasmaemissionsspektrometrie wird außerdem häufig zur elementspezifischen Detektion in der Chromatographie wie z. B. GC, HPLC oder SFC verwendet. Hier kann die Chromatographie als Probenzuführung gasförmiger oder flüssiger Analyten angesehen werden.

B.3.1 Zerstäubung von Flüssigkeiten und Lösungen

Die Energie eines schnell fließenden Gasstroms löst bei der *pneumatischen Zerstäubung* Aerosoltröpfchen aus der Probenlösung [184]. In der Regel sind die Zerstäuber in einer Sprühkammer positioniert, um die Tröpfchen nach ihrer Größe zu sortieren. Die größeren Tropfen werden in der Kammer abgeschieden und gelangen nicht ins Plasma, wo sie nicht vollständig verdampft werden würden und die Stabilität beeinträchtigen könnten. Die Zerstäubereffizienz liegt daher bei pneumatischen Zerstäubern nur bei wenigen Prozent. Es können Tröpfchendurchmesser von etwa 10 µm und Injektionsgeschwindigkeiten von 10 m/s [7] erhalten werden. Eine empirische Gleichung zur Berechnung des mittleren Tröpfchendurchmessers, auch Sauter-Durchmesser genannt, wurde von NUKIYAMA und TANASAWA [185] vorgestellt:

$$d_s = \frac{585}{v} \left(\frac{\sigma}{\rho} \right)^{0,5} + 597 \left[\frac{\eta}{(\sigma\rho)^{0,5}} \right]^{0,45} \left(\frac{10^3 Q_l}{Q_g} \right)^{1,5} \quad \text{Gl. 26}$$

Hier ist d_s : Sauterdurchmesser / µm, v : Gasgeschwindigkeit / m/s, σ : Oberflächenspannung der Flüssigkeit / dyn/cm, ρ : Dichte der Flüssigkeit / g/cm³, η : Viskosität der Flüssigkeit / Poise und $Q_{l,g}$: Durchfluß von Flüssigkeit bzw. Gas / cm³/s.

In weiteren Experimenten konnte jedoch gezeigt werden, daß die berechneten Tröpfchendurchmesser nicht völlig mit experimentell ermittelten Durchmessern übereinstimmen [186,187]. Berechnungen können daher nur grobe Trends widerspiegeln und Experimente nicht ersetzen.

Im pneumatischen Zerstäuber fließt die Flüssigkeit entweder durch eine Kapillare und wird vom Gasstrom konzentrisch umströmt (konzentrischer Zerstäuber, MEINHARD-Zerstäuber), oder der Gasstrom wird senkrecht zur Flüssigkeit geführt („cross-flow“-Zerstäuber). Die Probenlösung kann aber auch über eine Fritte geleitet werden, durch die ein kontinuierlicher Gasstrom austritt („glass-frit“-Zerstäuber) [188].

Der *konzentrische Zerstäuber* nach MEINHARD wird in der OES am ICP routinemäßig eingesetzt. Er ist selbstansaugend, daher kann auf eine peristaltische Pumpe zum Probentransport verzichtet werden. Die Aerosolbeutel betragt nur ca. 1 – 3 %. Ein Nachteil des Zerstäubers nach Meinhard liegt darin, daß hochsalzhaltige Probenlösungen nicht über längere Zeiten hinweg zerstäubt werden können, weil sie Verstopfungen in der Kapillare verursachen.

Die mit dem „*cross-flow*“-Zerstäuber erzeugten Aerosole besitzen ähnliche Eigenschaften wie die mit einem konzentrischen Zerstäuber gebildeten Aerosole [189]. Allerdings ist dieser Zerstäuber besser zum Zerstäuben von Lösungen mit hoher Salzfracht geeignet.

Mit dem *Babington-Zerstäuber* können Flüssigkeiten mit hoher Salzkonzentration und sogar Suspensionen gut zerstäubt werden, weil die Lösung nicht durch enge Kapillaren geleitet wird. Varianten des Babington-Zerstäubers sind der *GMK-Zerstäuber* [190] und der *Zerstäuber nach Légère*. Die Flüssigkeit wird hier als dünner Film über eine Öffnung geleitet, aus der das Zerstäubergas mit hoher Geschwindigkeit strömt. Auch hier liegen die Zerstäubungseffizienzen nur bei wenigen Prozent.

Der „*glass-frit*“-Zerstäuber ist aufgrund seines niedrigen Probenverbrauchs besonders für einen Einsatz in Verbindung mit der Flüssigchromatographie oder für Fließinjektionsverfahren geeignet. Mit ihm können auch organische Lösungen zerstäubt werden.

Sehr hohe Aerosolausbeuten von ca. 50 % können mit der *Hochdruckzerstäubung* nach BERNDT (HHPN) erzielt werden [191,192]. Hier wird die Probenlösung mit Hilfe einer HPLC-Pumpe bei hohen Drücken von etwa 100 bis 400 bar durch ein Pt/Ir-Düsenplättchen gepumpt. Es entsteht ein Niederdruckaerosol, das durch den Einsatz einer Prallkugel, die vor dem Düsenplättchen angeordnet ist, aufgeweitet wird. Bei dieser Art der Zerstäubung wird kein Gasstrom zur Erzeugung des Aerosols benötigt, allerdings nutzt man ein Trägergas für den Transport des Aerosols zum Plasma. Mit der HHPN können organische Lösungen und Lösungen mit hoher Viskosität oder hoher Salzkonzentration zerstäubt werden [193,194]. Ein Nachteil der HHPN liegt darin, daß infolge der hohen Aerosolausbeute große Mengen Lösungsmittel in das Plasma gelangen, was seine Stabilität beeinträchtigen und zu einer Erhöhung des spektralen Untergrundes führen kann.

Auch mit der *Ultraschallzerstäubung* kann eine sehr gute Zerstäubungseffizienz von etwa 30 % erzielt werden [195]. Weitere Vorteile sind die Bildung sehr feiner Aerosoltröpfchen ($< 5 \mu\text{m}$) und die im Vergleich zur pneumatischen Zerstäubung schmalere Tröpfchengrößenverteilung. Der Durchmesser hängt von der Viskosität der Probenlösung und der Ultraschallfrequenz ab [7]. Beim Ultraschallzerstäuber pumpt man die Lösung auf die Oberfläche eines Ultraschallschwingkörpers, wodurch einzelne Tröpfchen abgelöst werden. Es wird mit Frequenzen im Bereich von ca. 1 MHz und Leistungen von etwa 50 W gearbeitet. Auch bei dieser Zerstäubungsart führt die hohe Aerosolausbeute zu einer hohen Lösungsmittelbeladung des Plasmas.

Plasmainstabilitäten, die durch die Einleitung großer Lösungsmittelmengen in das Plasma hervorgerufen werden, können durch die Verwendung einer *Desolvatisierungseinheit* reduziert werden. Hierdurch kann auch eine starke Kühlung des Plasmas durch die Einbringung der Probe vermieden werden. Bei der Desolvatisierung wird das Aerosol bis über den Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzt. Bei der nachfolgenden Abkühlung kann das kondensierte Lösungsmittel entfernt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Entfernung des Lösungsmittels aus dem Aerosol ist der Einsatz eines *Membran-Desolvators* [196,197]. Als Membranmaterialien kommen beispielsweise Nafion oder Polypropylen in Betracht. Mit deren Hilfe kann Wasser mit einer Effizienz von mehr als 90 % aus dem Aerosol entfernt werden.

B.3.2 Elektrothermische Verdampfung

Die elektrothermische Verdampfung (ETV) wurde zunächst als Probenzuführungstechnik für die AAS entwickelt. Man erzeugt hier ein trockenes Proben-aerosol, indem man die Proben-substanz von elektrisch beheizten Wolframwendeln [198], Graphitstäben [199], Graphitöfen [130] oder ähnlichem verdampft. Das Aerosol kann mit Hilfe eines Trägergasstroms in ein Plasma eingebracht und emissionsspektrometrisch analysiert werden. Bei der Verwendung von Verdampfungseinheiten aus Graphit ist eine Reduktion von Metalloxiden zu Metallen möglich, wie es in der AAS erforderlich ist. Nachteilig ist dagegen, daß thermisch stabile Carbide gebildet werden können, was eine unvollständige Atomisierung zur Folge hat.

Die wichtigsten Vorteile der ETV gegenüber der pneumatischen Zerstäubung liegen in der wesentlich höheren Aerosolausbeute von bis zu 100 % und in der Abtrennung des Lösungsmittels und damit der Bildung eines „trockenen Aerosols“. Letzteres ist insbesondere für eine Kopplung mit niederenergetischen Plasmen von Bedeutung, da dann Instabilitäten oder ein Verlöschen des Plasmas bei der Probenzuführung vermieden werden können. Daher wird die ETV häufig als Probenzuführung für die OES am MIP [200], aber auch am ICP [201] eingesetzt.

Die Verdampfung der Probe erfolgt schrittweise in der Regel nach einem computer-gesteuerten Temperaturprogramm. Das Programm muß auf den Analyten und die Probenmatrix hin optimiert werden. Während eines ersten Schrittes wird eine *Trocknung* der Probenlösung durchgeführt. Sie dient der Abtrennung des Lösungsmittels. Hier muß die Temperatur hoch genug sein, um das Lösungsmittel zu verdampfen, aber so niedrig, daß keine

Analytverluste befürchtet werden müssen. Auch ist ein Verspritzen der Probe zu vermeiden. Nach diesem Schritt wird die Temperatur so weit erhöht, daß es zur *Veraschung* und Verdampfung der Probenmatrix kommt. Auch hier ist eine Verflüchtigung des Analyten zu vermeiden. Der nächste Schritt ist dann die *Verdampfung* und *Atomisierung* des Analyten. Das entstandene Aerosol wird mit einem Trägergas ins Plasma geleitet. Abschließend findet eine *Ausheizung* der Verdampfungseinheit bei hoher Temperatur statt, um Verunreinigungen zu entfernen und somit Memory-Effekte zu vermeiden.

B.3.3 Hydriderzeugung

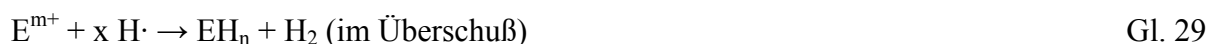
Die Erzeugung flüchtiger kovalenter Hydride der Elemente As, Sb, Bi, Se, Sn, Ge, Pb und Te hat als Probenzuführungstechnik für die AAS oder OES eine große Bedeutung erlangt. Sie ermöglicht eine Abtrennung der Probenmatrix vom Analyten, wodurch spektrale Interferenzen minimiert werden [4]. Auch wird eine hohe Probenzuführungseffizienz erzielt. Weiter ermöglicht die Abtrennung des Lösungsmittels und die Überführung des Analyten in die Gasphase bei der Hydridtechnik die Probenzuführung bei niederenergetischen Plasmen, bei denen es bei der Zerstäubung wäßriger Lösungen zu Instabilitäten kommen würde.

Chemische Hydriderzeugung:

Bei der Hydriderzeugung auf klassisch chemischem Weg wird in der Regel eine Reaktion genutzt, bei der naszierender Wasserstoff entsteht, der mit dem Analyten flüchtige Hydride bildet. Entweder wird hierfür die Reaktion eines unedlen Metalls wie z. B. Zn mit Säure (Gl. 27) genutzt, oder man verwendet Natriumborhydrid (NaBH₄, Gl. 28) [202].



Die eigentliche Hydridbildung erfolgt in einem zweiten Reaktionsschritt:



In Abb. 7 ist eine verwendete Fließzelle für die kontinuierliche Hydriderzeugung mit Hilfe von Natriumborhydridlösungen dargestellt.

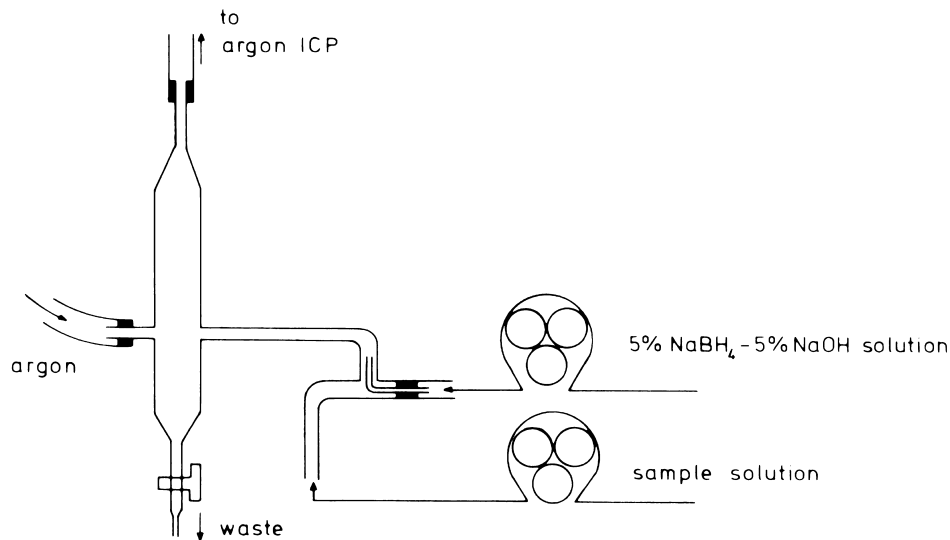


Abb. 7: Fließzelle zur kontinuierlichen Hydridherzeugung [21]

Mit Hilfe eines Systems, bei dem von der Reaktion unedler Metalle mit Säuren Gebrauch gemacht wird, können vor allem As, Sb und Se in ihre Hydride überführt werden. Wird Natriumborhydrid eingesetzt, so verläuft auch die Hydridbildung von Sn, Te, Ge, Bi oder Pb effektiv. Se(VI), Te(VI), As(V) und Sb(V) müssen mit einem geeigneten Reduktionsmittel wie z. B. KI [20], L-Cystein [203] oder HCl [204] zur Se(IV), Te(IV), As(III) und Sb(III) reduziert werden, bevor die Hydridbildung stattfinden kann. Das unterschiedliche Redoxverhalten der Hydridbildner in ihren verschiedenen Oxidationsstufen kann im Prinzip für die wertigkeitsspezifische Bestimmung dieser Elemente genutzt werden [205].

Beim Hydridverfahren können prinzipiell zwei Arten von Interferenzen auftreten: Flüssigphaseninterferenzen und Gasphaseninterferenzen. Gasphaseninterferenzen sind oft auf einen Zerfall der Hydride, die Bildung anderer stabiler Verbindungen nach der Hydridbildung und spektrale Interferenzen zurückzuführen [24,206]. Da die Hydridtechnik eine Matrixabtrennung bewirkt, haben spektrale Interferenzen, mit Ausnahme der Überlagerung der Analytlinie mit Linien anderer Hydridbildner, keine große Bedeutung. Flüssigphaseninterferenzen treten wesentlich häufiger auf. Zu den Hauptinterferenzen gehören die Übergangsmetalle Co, Cu, Ni, Cr und Fe. Nach MEYER et al. [207] reagieren die Hydride nach ihrer Bildung vermutlich in der Lösung mit den Ionen der Interferenzen, so daß schwerlösliche Verbindungen, wie z. B. Selenide, gebildet werden.

Die Störung der Bestimmung von As, Sb und Se mit der Hydrid-AAS durch andere Hydridbildner wurde u. a. von WALCERZ et al. [208] untersucht.

Elektrochemische Hydridherzeugung:

Bei der elektrochemischen Hydridherzeugung macht man von der Reduktion des Analyten mit Hilfe von elektrolytisch freigesetztem Wasserstoff Gebrauch, wodurch Kontaminationen infolge von Reduktionsreagenzien wie NaBH_4 weitgehend vermieden werden können. Für diese Aufgabe wurden bereits verschiedene Elektrolysezellen konstruiert [22,23,24,204,206,209,210,211,212]. Vorteile der elektrochemischen Hydridherzeugung liegen in einer geringeren Gefahr für Interferenzen durch Übergangsmetalle, niedrigem Verbrauch hochreiner Säuren und der Tatsache, daß auf den Einsatz instabiler Lösungen von NaBH_4 , die in der Regel täglich neu angesetzt werden müssen, verzichtet werden kann [213]. Die durch Cu und Ni verursachten Interferenzen bei der elektrochemischen Hydridherzeugung wurden z. B. von DING et al. [214] untersucht. Der Analyt kann hier mit einer Effizienz von mehr als 90 % in sein Hydrid überführt werden [209].

In einer Apparatur für die elektrochemische Hydridherzeugung wird die angesäuerte Probenlösung an der Kathode, die meistens aus Pt besteht [22,23,24,210], vorbeigeleitet. Es bildet sich naszierender Wasserstoff, der analog zur chemischen Hydridtechnik mit dem Analyten zum Hydrid reagiert. Die Anodenkammer wird in der Regel durch eine Membran vom Kathodenraum abgetrennt, so daß die Anolytlösung über einen längeren Zeitraum in einem Kreislaufsystem gepumpt werden kann, wodurch der Säureverbrauch minimiert wird [23].

Das entstandene Hydrid kann durch „cold-trapping“ [215] oder „hot-trapping“ [24,216] vor der spektrometrischen Bestimmung angereichert werden, um auf diese Weise das Nachweisvermögen zu steigern. MACHADO et al. [217] setzten die elektrochemische Hydridherzeugung in Verbindung mit der ICP-MS zur Bestimmung von As in natürlichen Wässern ein.

B.4 Statistische Kenngrößen zur Bewertung von Meßergebnissen

Die Möglichkeiten und Grenzen eines Analysenverfahrens werden durch eine Reihe von Verfahrenskenngrößen, wie z. B. Präzision, Empfindlichkeit und Nachweisgrenze, beschrieben.

Im Gegensatz zu Absolutverfahren, bei denen die Analytkonzentration direkt aus den Meßwerten berechnet werden kann, ist bei Relativverfahren wie der optische Emissionsspektrometrie eine Kalibrierung notwendig. Man ermittelt die Kalibrierfunktion durch Analyse von Vergleichsproben mit unterschiedlichen, jedoch bekannten Konzentrationen der zu bestimmenden Elemente und erhält so den funktionalen Zusammenhang zwischen Meßsignal und Analytkonzentration.

Der Bereich, in dem die Kalibrierkurve linear ist, wird als linearer dynamischer Bereich des Analysenverfahrens bezeichnet. Er ist sowohl zu höheren als auch zu niedrigeren Konzentrationen hin beschränkt und muß deshalb für jedes Meßverfahren neu bestimmt werden. Die dem linearen dynamischen Bereich der Kalibrierkurve entsprechende Geradengleichung kann durch eine lineare Regression (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) ermittelt werden [4]:

$$y = a + b x \quad \text{Gl. 30}$$

Für den y-Achsenabschnitt a und die Steigung b gelten bei n Wertepaaren x,y, wobei x die Konzentrationswerte und y die dazu gehörenden Signale sind, folgende Formeln [218]:

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n (x_i y_i) - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad \text{Gl. 31}$$

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{Gl. 32}$$

Der Korrelationskoeffizient r nach Pearson ist ein Maß für die Güte der Regression:

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n (x_i y_i) - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{\left[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right] \left[n \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2 \right]}} \quad \text{Gl. 33}$$

Bei einer perfekten Linearität ist $r = 1$, für $r = 0$ sind die Meßgrößen voneinander unabhängig.

Werden n Messungen einer Meßgröße x durchgeführt, so ist der sogenannte arithmetische Mittelwert \bar{x} [219]:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{Gl. 34}$$

Liegt eine Normalverteilung der Meßwerte vor, ist die Standardabweichung σ ein Maß für ihre statistische Streuung [219]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{Gl. 35}$$

Die relative Standardabweichung ist gegeben durch:

$$\sigma_{rel} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \quad \text{Gl. 36}$$

Wird eine Meßgröße z aus m anderen Meßgrößen $x_1 \dots x_m$, die jeweils mit einem Fehler behaftet sind, berechnet, so kann die Gesamtstandardabweichung mit Hilfe des GAUSSSchen Fehlerfortpflanzungsgesetzes bestimmt werden:

$$z = f(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n) \quad \text{Gl. 37}$$

$$\sigma_z^2 = \sigma_1^2 \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)^2 + \dots + \sigma_m^2 \left(\frac{\partial f}{\partial x_m} \right)^2 \quad \text{Gl. 38}$$

Die Empfindlichkeit S eines Analysenverfahrens wird durch den 1. Differentialquotienten der Kalibrierfunktion definiert:

$$S = \frac{\partial y}{\partial x} = b \quad \text{Gl. 39}$$

Nach Kaiser und Specker [219] ist die Nachweisgrenze die kleinste Konzentration c_L , bei der das Analysensignal noch mit hinreichender statistischer Sicherheit vom maßgeblichen Untergrundsignal unterschieden werden kann. Wird eine Sicherheit von 99,73 % (3σ -Kriterium) zugrunde gelegt, so kann die Nachweisgrenze nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$c_L = \frac{3\sqrt{2}\sigma_B}{S} \quad \text{Gl. 40}$$

Hierbei ist S die Empfindlichkeit und σ_B die Standardabweichung des Blindwerts.

Die Bestimmungsgrenze BG ist die Konzentration, ab der eine Bestimmung noch mit einer vorgegebenen Präzision durchgeführt werden kann. Oft wird sie als 5facher Wert der Nachweisgrenze angegeben:

$$BG = 5c_L \quad \text{Gl. 41}$$

C Experimenteller Teil

Zur Bestimmung von Se in umweltrelevanten Proben wie z. B. Gewässerproben und biologischen Materialien sollten ein emissionsspektrometrisches sowie ein elektrochemisches Verfahren entwickelt und ein Verfahren, bei dem beide Systeme miteinander gekoppelt werden, untersucht werden.

Im ersten Teilschritt wurde die Hydriderzeugung durch Elektrolyse in Verbindung mit einem mit Ar betriebenen Plasma in einem TE₁₀₁-Resonator als Quelle für die Atomemissionsspektrometrie in kontinuierlicher Betriebsweise im Hinblick auf ein maximales Linien-Untergrund-Verhältniss für Se(IV) optimiert und die analytischen Kenndaten dieses Verfahrens ermittelt. Ein Ziel dieser Arbeiten war es, das System im Vergleich zu dem bis jetzt verwendeten System [24,25] zu miniaturisieren und das Nachweisvermögen zu verbessern. Das Verhalten von Se(VI) und organischem Se bei diesem Verfahren wurde mit dem Ziel einer Speziation im Hinblick auf die verschiedenen Oxidationsstufen des Se untersucht.

Im zweiten Teilschritt wurde Se auf elektrochemischem Weg, und zwar mit Hilfe der Durchfluß-Stripping-Chronopotentiometrie, bestimmt. Diese Methode wurde ebenfalls optimiert.

Als weiterer Schritt wurde eine Kopplung der beiden Systeme untersucht, wobei Se in der ersten elektrochemischen Zelle auf der Arbeitselektrode abgeschieden und auf diese Weise angereichert wurde, oxidativ wieder freigesetzt und in der zweiten elektrochemischen Zelle zum Hydrid reduziert wurde. Durch Weiterleitung in das Ar-Plasma konnte auf diese Weise ein transientes Signal im Emissionsspektrometer erzeugt werden. Dieses Zwei-Zellen-System bietet die Möglichkeit der Voranreicherung des Analyten. Außerdem können störende Matrixelemente, z. B. Übergangsmetalle, durch eine Abtrennung der Matrix schon vor dem Hydridbildungsschritt entfernt werden, weil der Analyt in der ersten elektrochemischen Zelle in eine geeignete Elektrolytlösung überführt wird.

Den Abschluß dieser Arbeit bildeten Voruntersuchungen zur Möglichkeit, die Anreicherung und die Hydriderzeugung in einer einzigen elektrochemischen Zelle durchzuführen.

Beide Systeme sowie Wege zu ihrer Kopplungsmöglichkeit werden in Abb. 8 dargestellt, und sie werden in den Abschnitten C.1.1 und C.2.1 im Detail beschrieben.

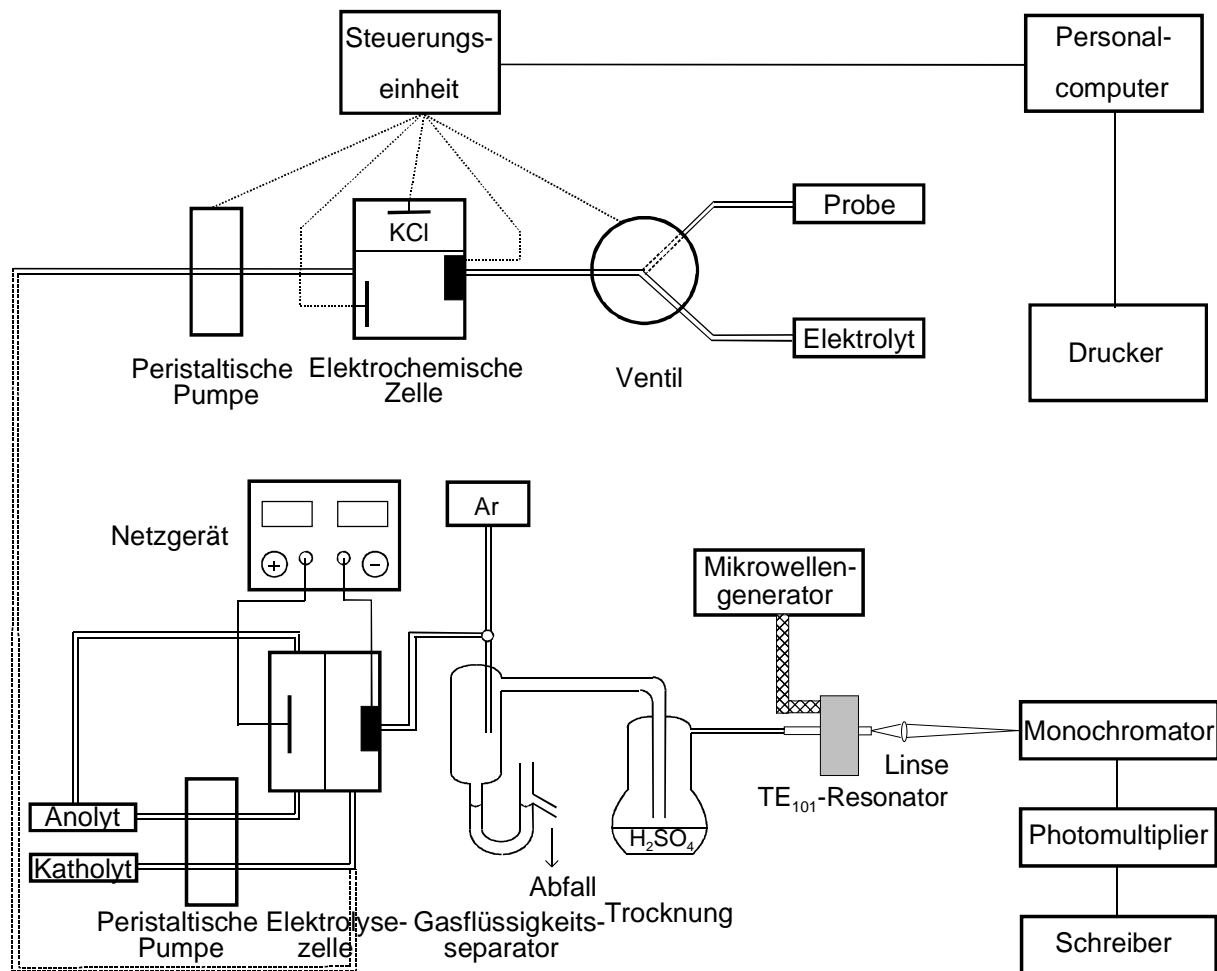


Abb. 8: Instrumenteller Aufbau für die Durchfluß-Stripping-Coulometrie (obere Bildhälfte) und die elektrochemische Hydriderzeugung in Verbindung mit der MIP-OES (untere Bildhälfte) sowie Kopplungsmöglichkeit (gestrichelte Schlauchverbindungen) der beiden elektrochemischen Zellen mit dem Ziel einer Voranreicherung

C.1 Kontinuierliche elektrochemische Hydriderzeugung als Probenezuführungstechnik für die optische Emissionsspektrometrie mit dem mikrowelleninduzierten Plasma

C.1.1 Aufbau und Verfahrensweise

Aufbau der Elektrolysezelle:

Im Gegensatz zu der für vorhergehende Messungen [24,25,206] nach dem Prinzip von LIN et al. [22] entwickelten Elektrolysezelle wurde in dieser Arbeit eine deutlich kleinere Zelle

(Abb. 9, Abb. 10) eingesetzt. Diese Zelle war von der Firma Istran Ltd. (Bratislava, Slowakische Republik) käuflich erhältlich. Als geeignete Elektrodenmaterialien bei der Erzeugung von H_2Se stellten sich Glaskohlenstoff für die Kathode und Pt für die Anode heraus, wie es bereits früher gefunden wurde [25]. Die Anode der miniaturisierten Zelle besteht aus einem Pt-Draht, die Durchflußkathode aus porösem Glaskohlenstoff (Istran Ltd.). Auf diese Weise wird erreicht, daß die Oberfläche der Kathode deutlich größer ist als es bei einer massiven Elektrode bei einer Größe von nur wenigen Millimetern der Fall ist. Es wurden zwei unterschiedliche Typen dieser Durchflußelektroden eingesetzt: Bei Typ 1 ist der Umfassungsring der Elektrode nicht leitend, und als Kontakt wird ein Draht angebracht. Bei Typ 2 besteht die Elektrodenumfassung aus leitfähigem Material. Die Elektrolysezelle ist in zwei Kammern geteilt, Anoden- und Kathodenraum werden durch eine Ionenaustauschermembran getrennt. Um eine Ansammlung von H_2 und H_2Se in der Zelle zu verhindern, wurde sie stets so aufgebaut, das der Katholyt mit dem entstandenen Gas nach oben abfließen konnte.

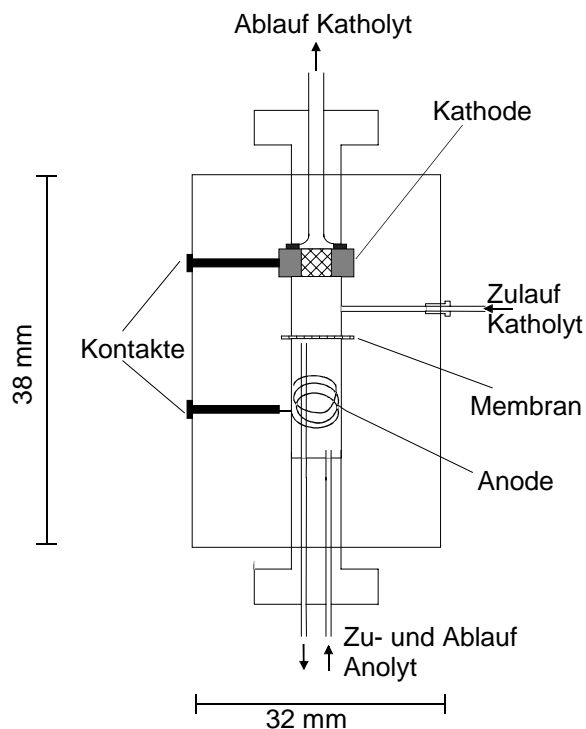


Abb. 9: Schema der Elektrolysezelle zur elektrochemischen Hydriderzeugung

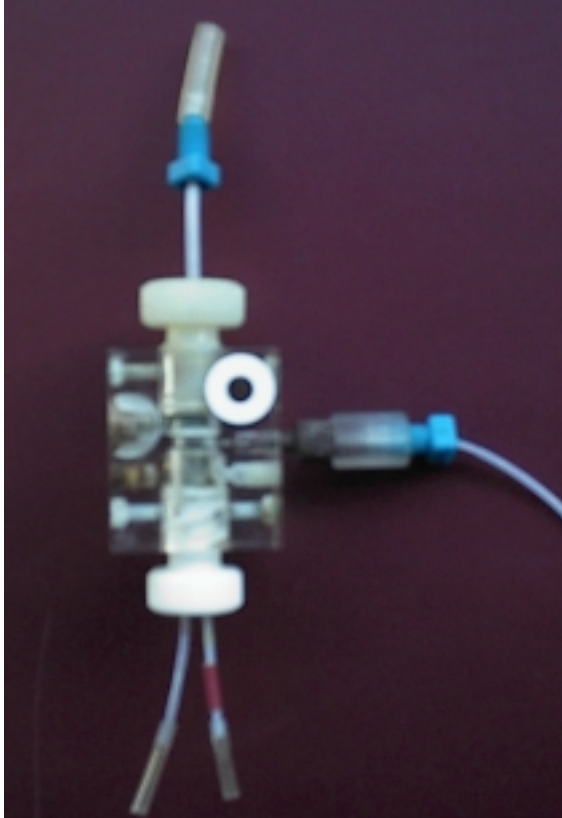


Abb. 10: Miniaturisierte Zelle (Istran Ltd.) für die elektrochemische Hydriderzeugung

Das mikrowelleninduzierte Plasma:

Das zur emissionsspektrometrischen Bestimmung von Se verwendete MIP wurde in einem TE_{101} -Rechteckresonator (Abb. 5) nach MATUSIEWICZ [17] betrieben. Die Mikrowellen werden mit Hilfe eines Koaxialkabels über ein Induktionsfenster einstellbarer Größe eingekoppelt. Die Anpassung der Resonanzfrequenz erfolgt über die Verschiebung eines Tauchkolbens im Resonanzraum. Das Plasma selbst befindet sich in einem Brennerrohr, das in der Mitte des Resonators angebracht wird (Abb. 11). Bei einer Leistung von ca. 210 W beträgt die Länge des Plasmas in etwa 5 cm.

In dieser Arbeit wurden Brennerrohre aus Suprasil mit einem inneren Durchmesser von 4 mm eingesetzt. Als Arbeitsgas wurde ausschließlich Ar bei Gasdurchflüssen von 15 – 40 l/h verwendet. Mit dem verwendeten Mikrowellengenerator konnte eine Leistung von maximal 300 W eingekoppelt werden. Bei einer optimalen Abstimmung des Resonators lag die reflektierte Leistung bei einer Betriebsleistung von 210 W unterhalb von 5 W.

Es konnte ein fadenförmiges Plasma beobachtet werden, die Anzahl der Fäden schwankte zwischen eins und drei. Bei höheren Leistungen wurden mehr Fäden beobachtet, und bei

zunehmendem Feuchtigkeitseintrag nahm die Anzahl der Fäden wieder ab. In der Regel war bei den gewählten Arbeitsbedingungen (210 W Leistung und 15 l Ar pro Stunde) ein Zweifadenplasma stabil.

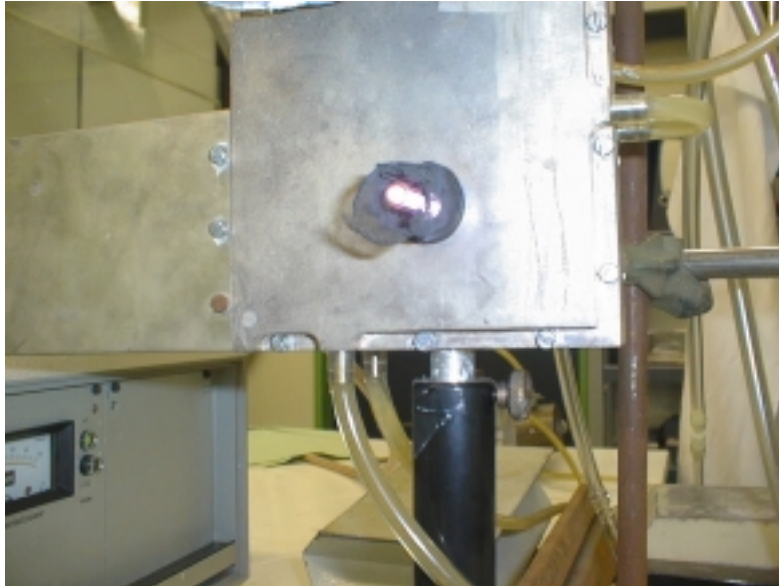


Abb. 11: In Ar erzeugtes mikrowelleninduziertes Plasma im TE₁₀₁-Resonator

Verfahrensweise:

Bei der kontinuierlichen elektrochemischen Hydriderzeugung werden die angesäuerte Probenlösung als Katholyt und der Anolyt mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe in den Kathoden- bzw. Anodenraum der Durchflußelektrolysezelle gepumpt (siehe untere Hälfte von Abb. 8). Bei eingeschaltetem Elektrolysestrom entsteht an der Kathode naszierender Wasserstoff, der mit dem Analyten Se(IV) unter Bildung von flüchtigem H₂Se sowie zu einem Überschuß an molekularem H₂ reagiert. Im Anodenraum bildet sich hauptsächlich O₂ [23]. Die im Anodenraum gebildeten Gase werden abgeleitet, während die Anolytlösung zurück in ein 250 ml fassendes Vorratsgefäß geleitet wird. Der Anolyt kann auf diese Weise über mehrere Tage im Kreis gepumpt werden, ohne daß eine Signalbeeinflussung festgestellt werden kann. Es stellte sich als ausreichend heraus, die Anolytlösung jeweils nach ca. 7 Arbeitstagen auszutauschen.

Die an der Kathode gebildeten Hydride und H₂ werden durch die Kathode zusammen mit der Katholytlösung abtransportiert. In einem Y-Stück wird ein Argonstrom als Arbeitsgas dem Reaktionsgemisch zugemischt. Zur Abtrennung der Flüssigkeit dient ein Gasflüssigkeits-

separator. Die gemischten Gase werden in einen Kolben über ca. 20 ml konzentrierte H_2SO_4 geleitet, um sie zu trocknen. Dies ist erforderlich, um Signaldepressionen infolge von Wasserdampfeintrag ins MIP oder sogar ein Erlöschen des Plasmas zu vermeiden. Anschließend gelangen die trockenen Gase in das Ar-Plasma. Die verbrauchte Katholytlösung wird aus dem Gasflüssigkeitsseparator in ein Sammelgefäß unter Flüssigkeitsverschluß abtransportiert.

In dem im Rechteckresonator betriebenen mikrowelleninduzierten Plasma werden die Hydride thermisch zersetzt und die Analytatomie angeregt. Die spektrale Beobachtung des Plasmas erfolgt axial. Mit Hilfe einer Linse ($f = 100 \text{ mm}$) wird die durch das MIP emittierte Strahlung auf den Eintrittspalt des Monochromators unter Berücksichtigung seines Öffnungsverhältnisses fokussiert. Zur Messung der Intensitäten des kontinuierlichen Signals wird ein Sekundärelektronenvervielfacher mit entsprechender Verstärkereinheit und Schreiber eingesetzt. Details des Spektrometers sind in Abschnitt E.1.2 wiedergegeben.

C.1.2 Grundlegende Untersuchungen

Bei früheren Messungen [24] konnte bereits gezeigt werden, daß die Linien bei 196,02 nm und 203,985 nm bei der Bestimmung von Se(IV) im mit Ar betriebenen Mikrowellenplasma die besten Linien-Untergrund-Verhältnisse liefern, während bei einer Wellenlänge von 206,279 nm das Linien-Untergrund-Verhältnis ca. 30 % geringer war. Bei Scans in der Umgebung dieser beiden Analysenlinien (Abb. 12) zeigte sich, daß der spektrale Untergrund im Bereich der 196,02 nm Linie gleichmäßiger ist als im Bereich der 203,985 nm Linie, wo kleinere Störsignale beobachtet wurden.

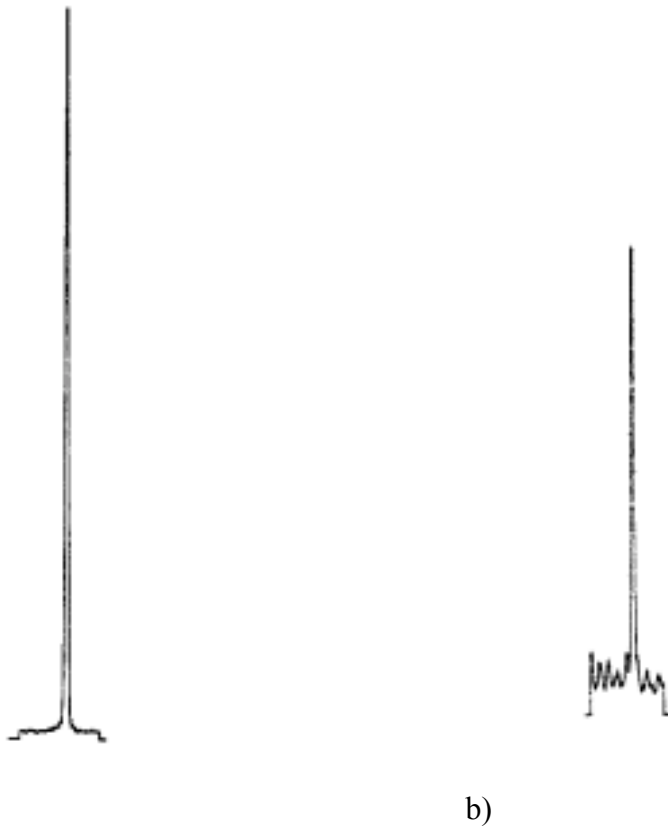


Abb. 12: Wellenlängenscan über die Se-Linien bei a) 196,02 nm und b) 203,985 nm; Bereich: je 0,4 nm; $c(\text{Se}) = 500 \text{ ng/ml}$

Bei einer Kalibrierung, die parallel mit beiden Analyselinien und unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurde, konnte jedoch gezeigt werden, daß mit der Se I 203,985 nm Linie eine höhere Empfindlichkeit und ein größerer linearer Bereich erzielt werden können als bei einer Wellenlänge von 196,02 nm (Abb. 13). Dieses mag mit der bereits einsetzenden Absorption der Strahlung im Fall der letzteren Analyselinie zusammenhängen. Daher wurde für weitere Messungen die Se I 203,985 nm Linie genutzt.

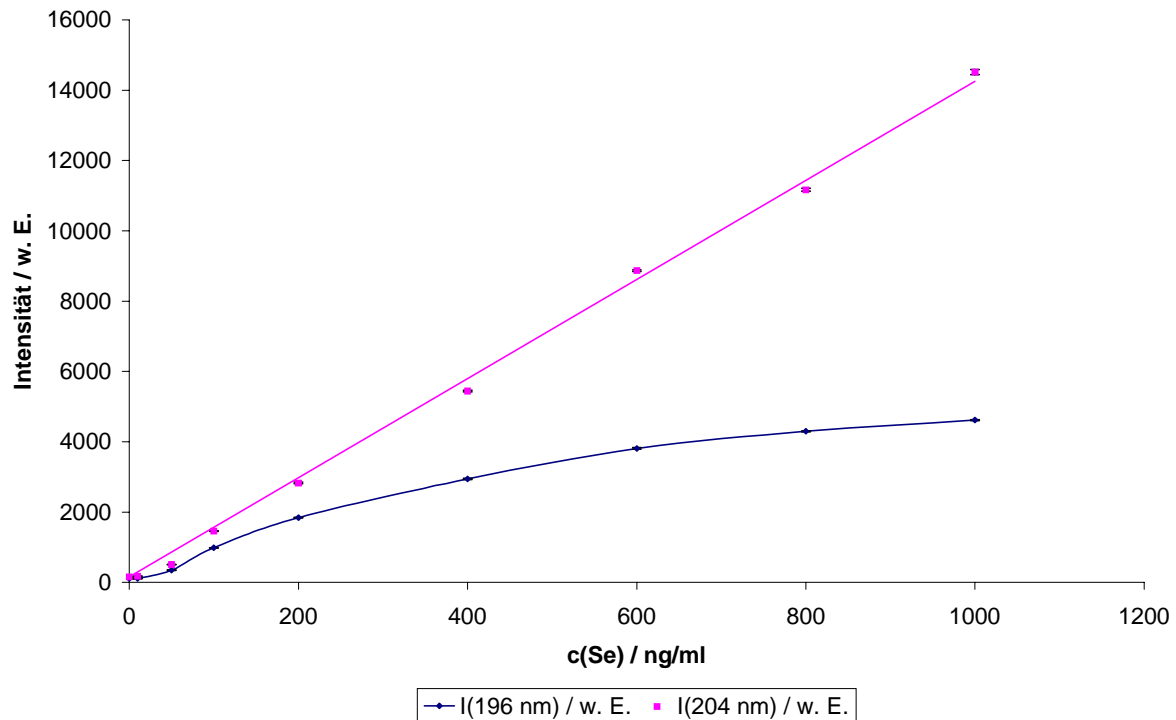


Abb. 13: Vergleich der Kalibrierungskurven für Se im Falle der Analyselinien bei 203,985 nm und 196,02 nm

Bei früheren Messungen [24] wurde ein Gasflüssigkeitsseparator nach THOMPSON et al. [45] eingesetzt (Abb. 14). Da es ein Ziel dieser Arbeit war, den Versuchsaufbau zu miniaturisieren, wurde in Anlehnung an den THOMPSON-Typ ein neuer Gasflüssigkeitsseparator mit geringeren Abmessungen und kleinerem Innenvolumen angefertigt, der im Unterschied zum Typ nach THOMPSON jedoch nur ein Gaszuleitungsrohr besitzt. In der Elektrolysezelle gebildetes H_2 bzw. Hydrid werden nicht erst im Gasflüssigkeitsseparator, sondern bereits zuvor in einem Y-Stück mit dem Arbeitsgas Ar zusammengeführt. Auf diese Weise konnte das Volumen des Separators deutlich reduziert werden.

Auch das Volumen der Trocknungsstufe wurde deutlich verkleinert, so daß statt vorher ca. 50 ml [24] konzentrierter H_2SO_4 nur noch ca. 20 ml konzentrierte H_2SO_4 erforderlich waren.

Es konnte gezeigt werden, daß die Miniaturisierung des Versuchsaufbaus durch Verkleinerung von Elektrolysezelle, Gasflüssigkeitsseparator und Trocknungseinheit sich nicht negativ auf das Nachweisvermögen auswirkt (siehe Abschnitt C.1.5).

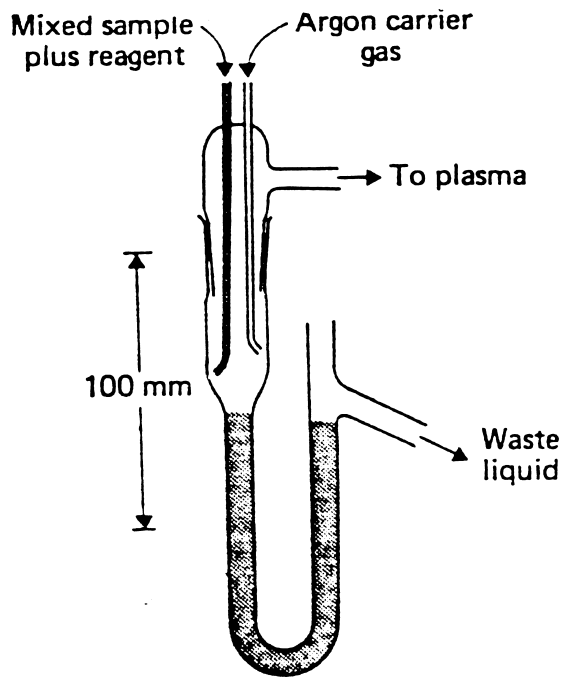


Abb. 14: Gasflüssigkeitsseparator nach THOMPSON et al. [45]

C.1.3 Optimierung

Als wichtigste Arbeitsparameter wurden die Generatorleistung, der Arbeitsgasdurchfluß, der Elektrolysestrom, die Konzentration an H_2SO_4 in der Katholytlösung und die Pumpraten der Lösungen für die Bestimmung von Se(IV) durch kontinuierliche elektrochemische Hydriderzeugung in Verbindung mit der MIP-OES optimiert. Es wurde eine univariante durchgeführt, und als Optimierungskriterium wurde das Linien-Untergrund-Verhältnis gewählt. jedoch wurde Die Einflüsse der Betriebsparameter auf Linien- und Untergrundintensitäten wurden jedoch auch getrennt untersucht. Der Untergrund wurde bei einer Wellenlänge in der Nähe der Wellenlänge der Analyselinie bestimmt. Jedem Punkt wurden zehn Wiederholmessungen zugrunde gelegt. Die in Tab. 1 aufgeführten Parameter wurden bei diesen Messungen konstant gehalten.

Tab. 1: Arbeitsparameter bei der Optimierung der EC-HG-MIP-OES

Parameter	Einstellung
Brennereinsatz	Suprasilrohr mit 6 mm ä. D., 4 mm i. D.
c(Se (IV)) im Katholyten	100 ng/ml
Anolyt	1 mol/l Na ₂ SO ₄ -Lösung
Integrationszeit	10 s

Generatorleistung:

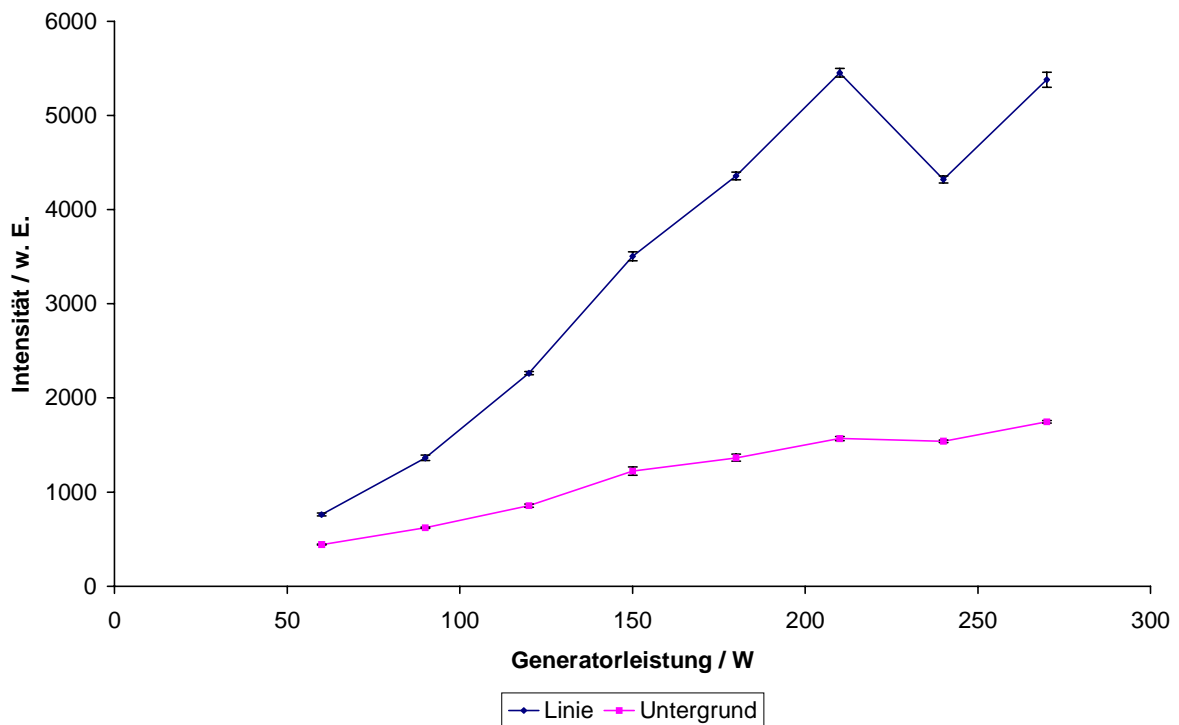


Abb. 15: Einfluß der eingestellten Generatorleistung auf die Intensitäten der Se I 203,985 nm Linie und des spektralen Untergrundes bei der elektrochemischen Hydriderzeugung in einer miniaturisierten Zelle in Verbindung mit der optischen Emissionsspektrometrie am mikrowelleninduzierten Plasma (Mittelwerte von je 10 Messungen)

Der Einfluß der eingekoppelten Mikrowellenleistung wurde im Bereich von 60 W bis 270 W untersucht. Generell steigen sowohl Linienintensität als auch die Intensität des spektralen Untergrundes (Abb. 15) mit der Leistung an, das Signal jedoch stärker als der spektrale

Untergrund. So kann auch für das Linien-Untergrund-Verhältnis erst eine Zunahme mit der Leistung beobachtet werden (Abb. 16). Bei einem Anstieg der Leistung von 210 W auf 240 W fand eine Veränderung des Plasmas hinsichtlich der Anzahl der Fäden statt, die zu einer deutlichen Verminderung der gemessenen Linienintensität führte. Bei Leistungen von 210 W und darunter bestand das Plasma aus zwei Fäden, bei höheren Leistungen aus drei Fäden. Grundsätzlich können bei höherer Leistung mehr Fäden beobachtet werden. Bei weiteren Messungen konnte festgestellt werden, daß die Fadenanzahl nicht nur von der eingekoppelten Leistung, sondern auch von weiteren Parametern wie der Verwendungszeit und damit Trocknungskapazität der konzentrierten H_2SO_4 , der eingebrachten Fremdgasmenge (Elektrolysestromstärke) und der Resonatorabstimmung abhängt. Als optimal wurde somit eine eingekoppelte Leistung von 210 W festgestellt.

In Tab. 2 sind die Werte der übrigen Parameter bei dieser Messung wiedergegeben.

Tab. 2: Konstant gehaltene Parameter bei der Optimierung der Generatorleistung

Parameter	Einstellung
Arbeitsgasdurchfluß	15 l/h
Elektrolysestrom	10 mA
$c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ im Katholyten	0,1 mol/l
Pumprate	3 ml/min

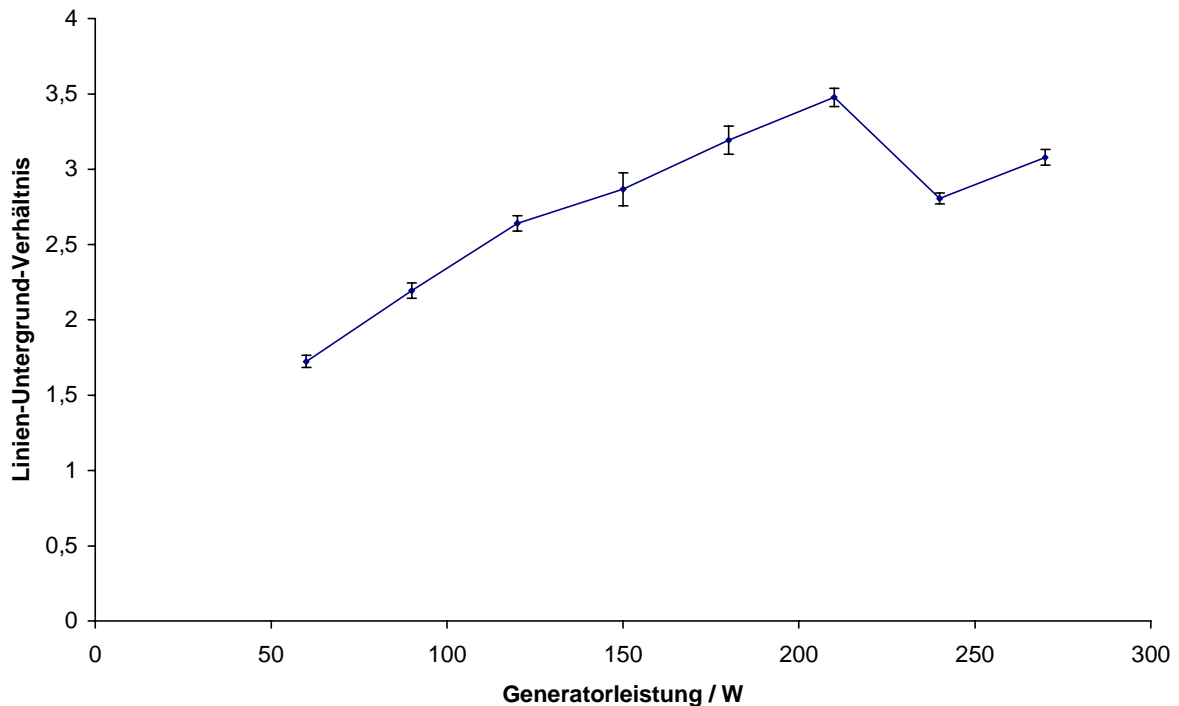


Abb. 16: Einfluß der eingekoppelten Leistung auf das Linien-Untergrund-Verhältnis für die Se I 203,985 nm Linie bei der elektrochemischen Hydriderzeugung in einer miniaturisierten Zelle in Verbindung mit der optischen Emissionsspektrometrie am mikrowelleninduzierten Plasma

Arbeitsgasdurchfluß:

Als Arbeitsgas für das MIP in einem TE_{101} -Resonator wurde ausschließlich Ar eingesetzt. Der Arbeitsgasdurchfluß wurde in einem Bereich von 15 l/h bis 40 l/h variiert, und der Einfluß auf Intensitäten der Se I 203,985 nm Linie und des spektralen Untergrundes sowie auf das Linien-Untergrund-Verhältnis untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 17 und Abb. 18 dargestellt. Die Werte der weiteren Parameter, die bei diesen Messungen konstant gehalten wurden, sind in Tab. 3 aufgelistet. Es stellte sich heraus, daß die Linien- und Untergrundintensität mit ansteigendem Arbeitsgasdurchfluß sinken, was auf die geringere Verweilzeit der Analytatomme im Plasma und auf geringere Gastemperaturen zurückgeführt werden kann. Letzteres wurde durch Messungen an analogen Plasmen in der Literatur berichtet. Da die Verminderung der Linienintensitäten im Vergleich zur Abnahme der Untergrundintensität überproportional ist, stellt sich der so niedrig wie möglich eingestellte Arbeitsgasdurchfluß von 15 l/h als Optimum heraus.

Tab. 3: Konstant gehaltene Parameter bei der Optimierung es Arbeitsgasdurchflusses

Parameter	Einstellung
Generatorleistung	210 W
Elektrolysestrom	10 mA
c(H ₂ SO ₄) im Katholyten	0,1 mol/l
Pumprate	3 ml/min

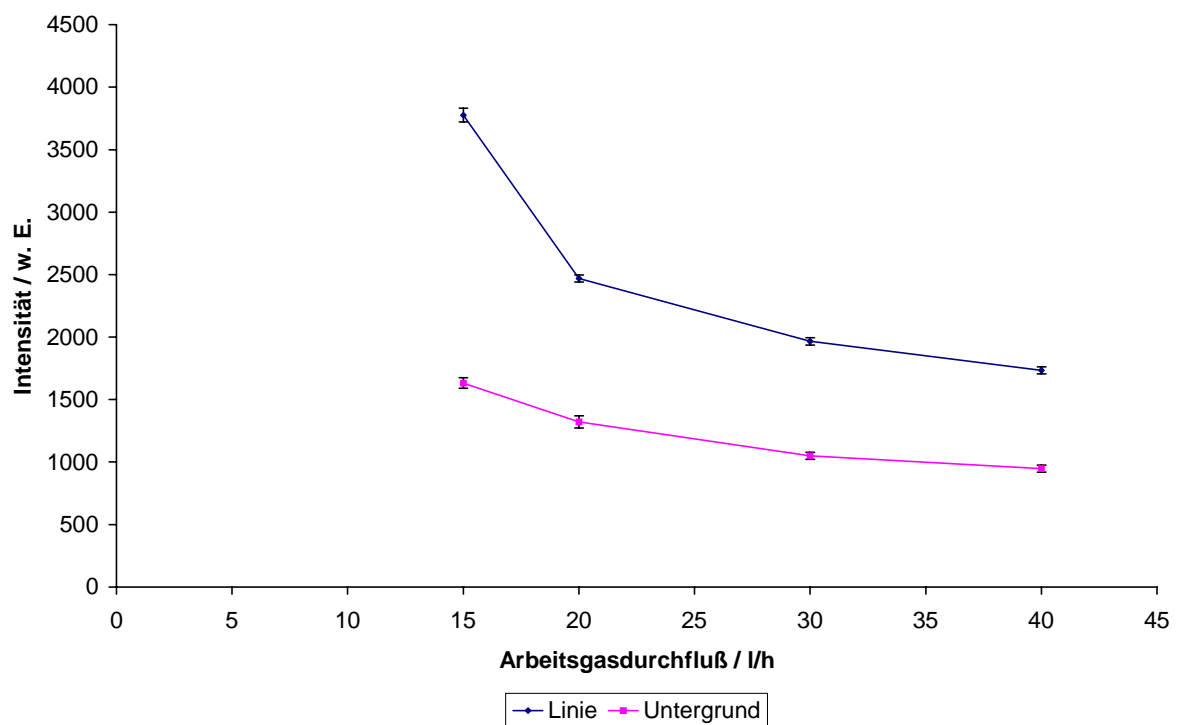


Abb. 17: Einfluß des Ar-Durchflusses auf die Intensitäten der Se I 203,985 nm Linie und des spektralen Untergrundes bei der elektrochemischen Hydriderzeugung in einer miniaturisierten Zelle in Verbindung mit der optischen Emissionsspektrometrie am mikrowelleninduzierten Plasma (Mittelwerte von je 10 Messungen)

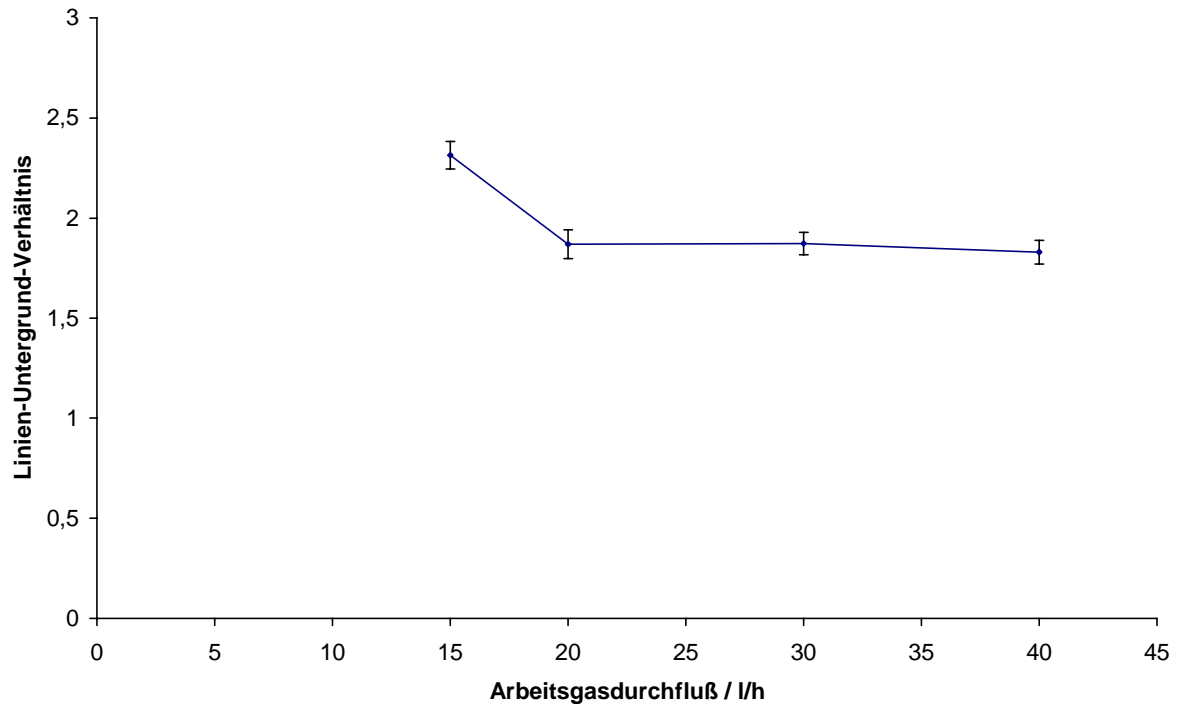


Abb. 18: Einfluß des Ar-Durchflusses auf das Linien-Untergrund-Verhältnis für die Se I 203,985 nm Linie bei der elektrochemischen Hydriderzeugung in einer miniaturisierten Zelle in Verbindung mit der optischen Emissionsspektrometrie am mikrowelleninduzierten Plasma

Elektrolysestrom:

Prinzipiell ist die Höhe des Elektrolysestroms durchaus ein kritischer Parameter im Hinblick auf einen stabilen Betrieb des Mikrowellenplasmas. Entsprechend dem FARADAY-Gesetz (Gl. 42) [220] besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen Stromstärke und entstehender H₂-Menge, wie bereits in früheren Untersuchungen auch experimentell aufgezeigt werden konnte [206].

$$m = \frac{M}{zN_A e} It \quad \text{Gl. 42}$$

mit:

m: Masse (proportional der entstehenden Menge and H₂)

M: Molare Masse

z: Wertigkeit

e: Elementarladung

I t: Ladungsmenge mit I: Strom und t: Zeit.

Eine Erhöhung der Menge an ins MIP eingetragenen molekularen H_2 kann die Plasmastabilität beeinträchtigen und zu einer Erhöhung der reflektierten Leistung führen [24]. Im untersuchten Bereich von 3,5 – 30 mA, der deutlich niedriger liegt als die bei der früher verwendeten größeren Elektrolysezelle verwendeten Stromstärken von 0,5 A bis 4,5 A [25], beeinflusst die Variation der Elektrolysestromstärke das Linien-Untergrund-Verhältnis jedoch deutlich weniger als es bei der Leistung und der Durchflußrate an Ar der Fall ist. Die Linienintensität (Abb. 19) steigt erst nur geringfügig an, und die Intensität des spektralen Untergrundes ändert sich ab einer Stromstärke von 7,5 mA nur noch geringfügig. Ab einer Stromstärke von 7,5 mA bleibt das Linien-Untergrund-Verhältnis (Abb. 20) nahezu konstant. Um die Elektroden, das Zellenmaterial und den zwischengeschalteten Widerstand nicht zu überhitzen, wurde daher für die weiteren Messungen ein Elektrolysestrom von 10 mA gewählt. Bei höheren Strömen wurde außerdem stärkere Schwankungen des Signals (Standardabweichung des Linien-Untergrund-Verhältnisses bei 3,5 mA: 1 % und bei 30 mA: 2 %) und damit eine geringere Präzision beobachtet.

Tab. 4: Konstant gehaltene Parameter bei der Optimierung des Elektrolysestroms

Parameter	Einstellung
Generatorleistung	210 W
Arbeitsgasdurchfluß	15 l/h
$c(H_2SO_4)$ im Katholyten	0,1 mol/l
Pumprate	3 ml/min

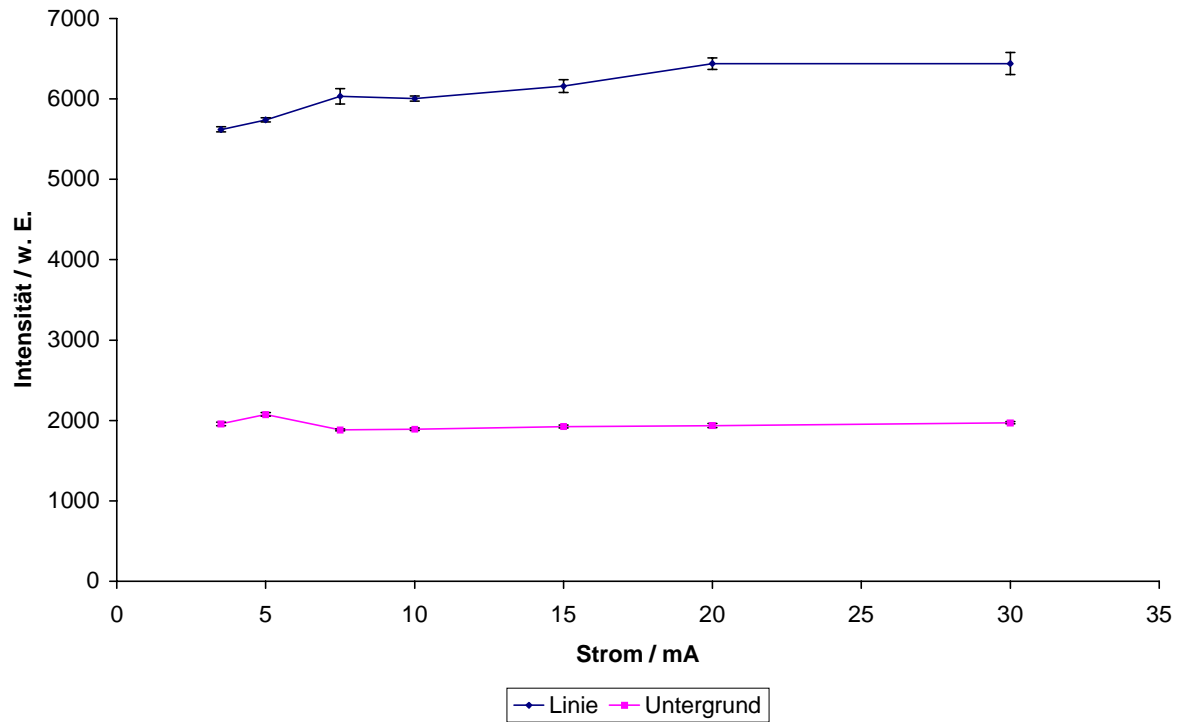


Abb. 19: Einfluß des Elektrolysestroms auf die Intensitäten der Se I 203,985 nm Linie und des spektralen Untergrundes bei der elektrochemischen Hydriderzeugung in einer miniaturisierten Zelle in Verbindung mit der optischen Emissionsspektrometrie am mikrowelleninduzierten Plasma (Mittelwerte von je 10 Messungen)

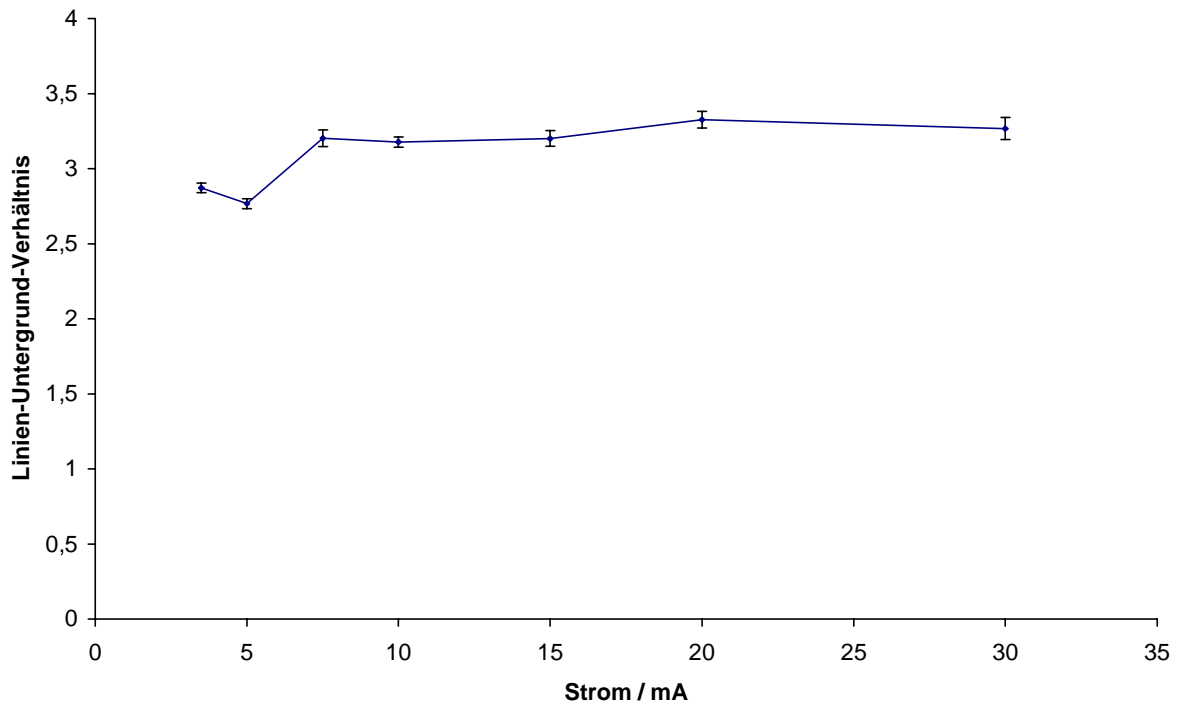


Abb. 20: Einfluß des Elektrolysestroms auf das Linien-Untergrund-Verhältnis für die Se I 203,985 nm Linie bei der elektrochemischen Hydriderzeugung in einer miniaturisierten Zelle in Verbindung mit der optischen Emissionsspektrometrie am mikrowelleninduzierten Plasma

Konzentration an H_2SO_4 in der Katholytlösung:

Der Katholytlösung wurde H_2SO_4 in verschiedenen Konzentrationen im Bereich von 0,01 – 1 mol/l zugesetzt. Bei einer Erhöhung der Säurekonzentration konnte eine Erhöhung der Linienintensität festgestellt werden, während die Untergrundintensität kaum beeinflusst wird (Abb. 21). Es ergibt sich somit eine merkliche Erhöhung des Linien-Untergrund-Verhältnisses bis zu einer Konzentration von 0,15 mol/l an H_2SO_4 . Bei einer weiteren Zunahme der Konzentration an H_2SO_4 ist nur noch ein geringer Anstieg des Linien-Untergrund-Verhältnisses für die Se I 203,985 nm Linie zu beobachten (Abb. 22). Da eine geringe Säurekonzentration aus Gründen z. B. der Materialhaltbarkeit wünschenswert ist, wurde des weiteren mit einer Konzentration von 0,15 mol/l an H_2SO_4 gearbeitet. Die relativen Standardabweichungen für das Linien-Untergrund-Verhältnis lagen bei diesen Messungen bei ca. 2 %.

Tab. 5: Konstant gehaltene Parameter bei der Optimierung der Konzentration an H_2SO_4 in der Katholytlösung

Parameter	Einstellung
Generatorleistung	210 W
Arbeitsgasdurchfluß	15 l/h
Elektrolysestrom	10 mA
Pumprate	3 ml/min

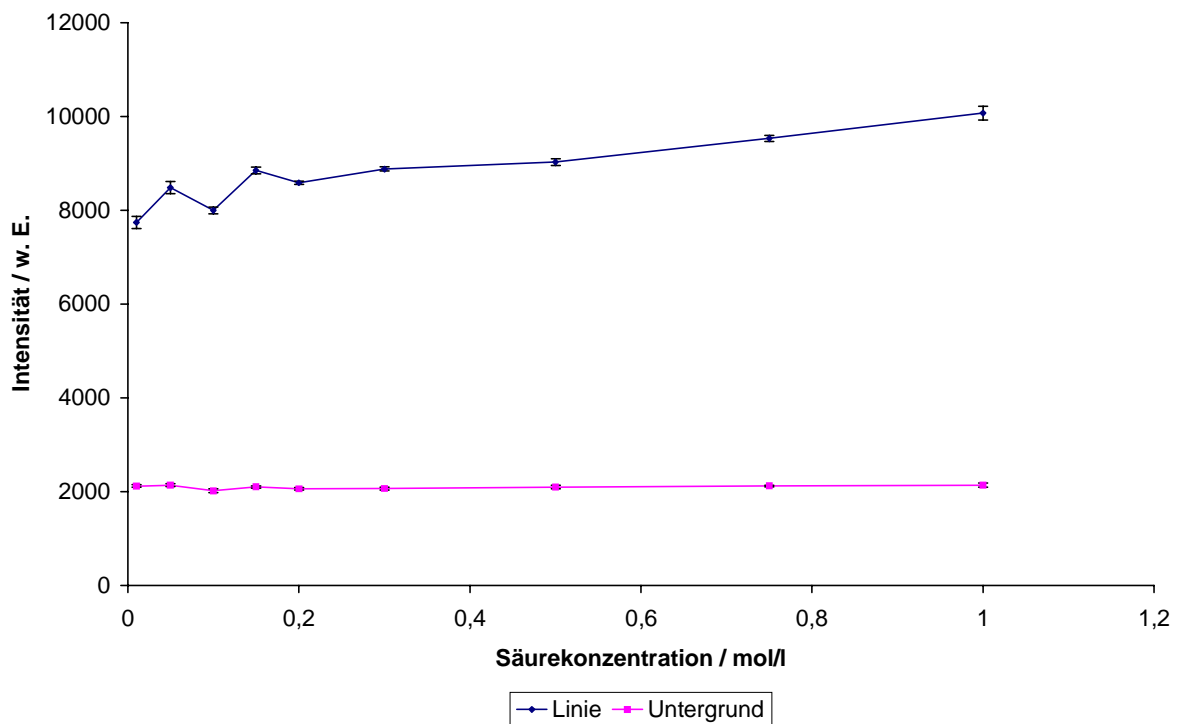


Abb. 21: Einfluß der Konzentration an H_2SO_4 in der Katholytlösung auf die Intensitäten der Se I 203,985 nm Linie und des spektralen Untergrundes bei der elektrochemischen Hydriderzeugung in einer miniaturisierten Zelle in Verbindung mit der optischen Emissionsspektrometrie am mikrowelleninduzierten Plasma (Mittelwerte von je 10 Messungen)

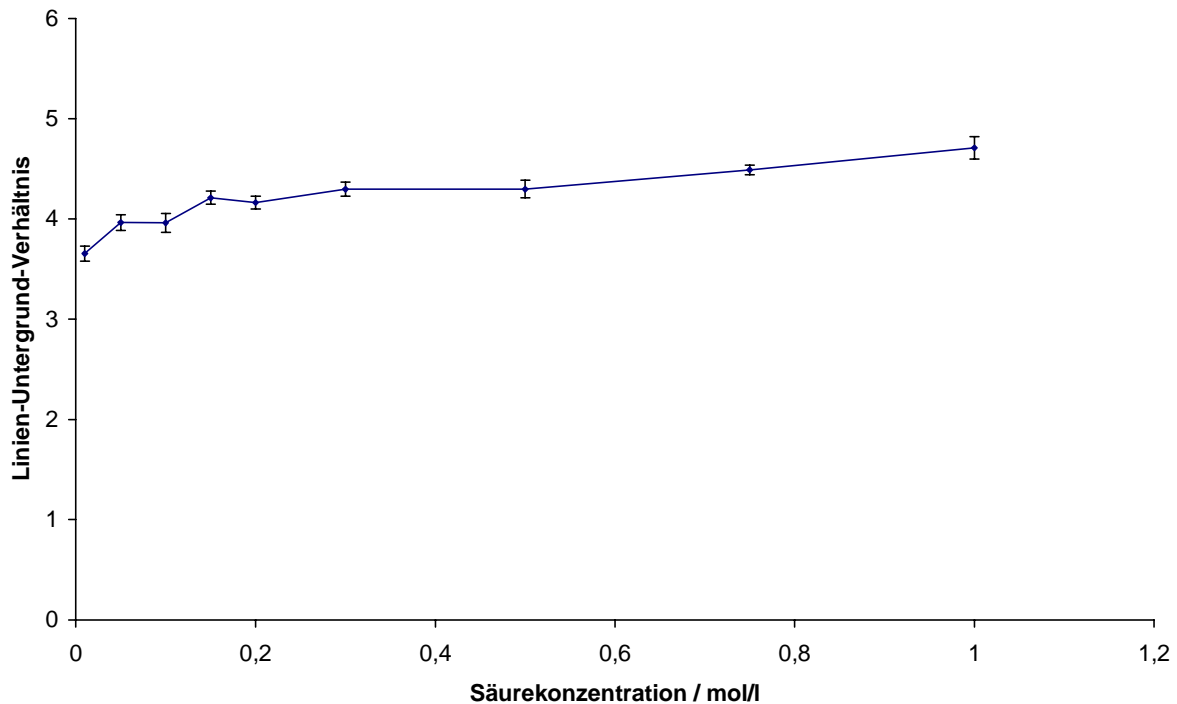


Abb. 22: Einfluß der Konzentration an H_2SO_4 in der Katholytlösung auf das Linien-Untergrund-Verhältnis für die Se I 203,985 nm Linie bei der elektrochemischen Hydriderzeugung in einer miniaturisierten Zelle in Verbindung mit der optischen Emissionsspektrometrie am mikrowelleninduzierten Plasma

Pumprate der Katholyt- und Anolytlösungen:

Die Pumprate der Katholyt- und Anolytlösungen wurde in einem Bereich von 1 – 4,5 ml/min variiert. Bei einer vermehrten Probenzufuhr sollte eine höhere Anzahl an Analytatomen ins Plasma gelangen. Daher sollte sich die Intensität der Analysenlinie infolge einer Erhöhung der Pumprate erhöhen, während die Intensität des spektralen Untergrundes hierdurch kaum beeinflusst werden sollte (Abb. 23). Daher ist ein Anstieg des Linien-Untergrund-Verhältnisses mit steigendem Probendurchfluß zu erwarten, der auch beobachtet werden konnte (Abb. 24). Bei diesen Messungen wurde festgestellt, daß der Intensitätsanstieg der Se I 203,985 nm Linie mit der Pumprate nicht direkt proportional erfolgt. Statt dessen wird der Intensitätsanstieg bei steigenden Pumpratzen schwächer. Um den Probenverbrauch in einem angemessenen Rahmen zu halten, wurde für die weiteren Messungen eine Pumprate von 2,5 ml/min gewählt.

Tab. 6: Konstant gehaltene Parameter bei der Optimierung der Pumprate von Anolyt- und Katholytlösung

Parameter	Einstellung
Generatorleistung	210 W
Arbeitsgasdurchfluß	15 l/h
Elektrolysestrom	10 mA
c(H ₂ SO ₄) im Katholyten	0,1 mol/l

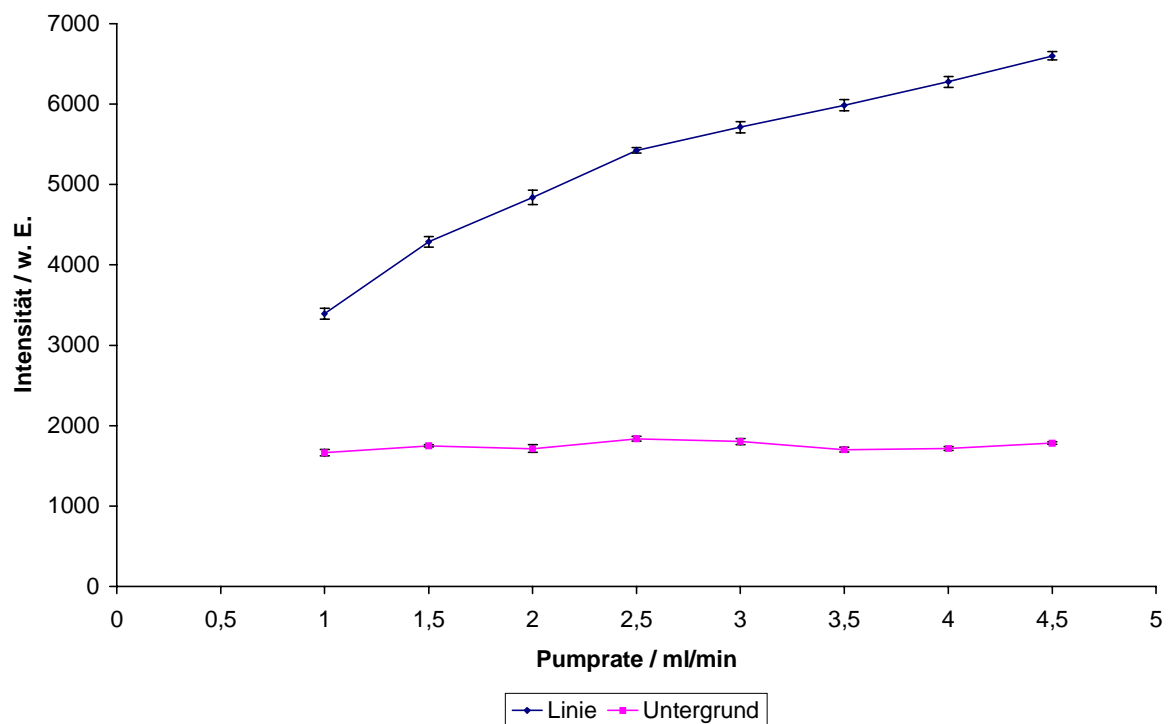


Abb. 23: Einfluß der Pumprate auf die Intensitäten der Se I 203,985 nm Linie und des spektralen Untergrundes bei der elektrochemischen Hydriderzeugung in einer miniaturisierten Zelle in Verbindung mit der optischen Emissionsspektrometrie am mikrowelleninduzierten Plasma (Mittelwerte von je 10 Messungen)

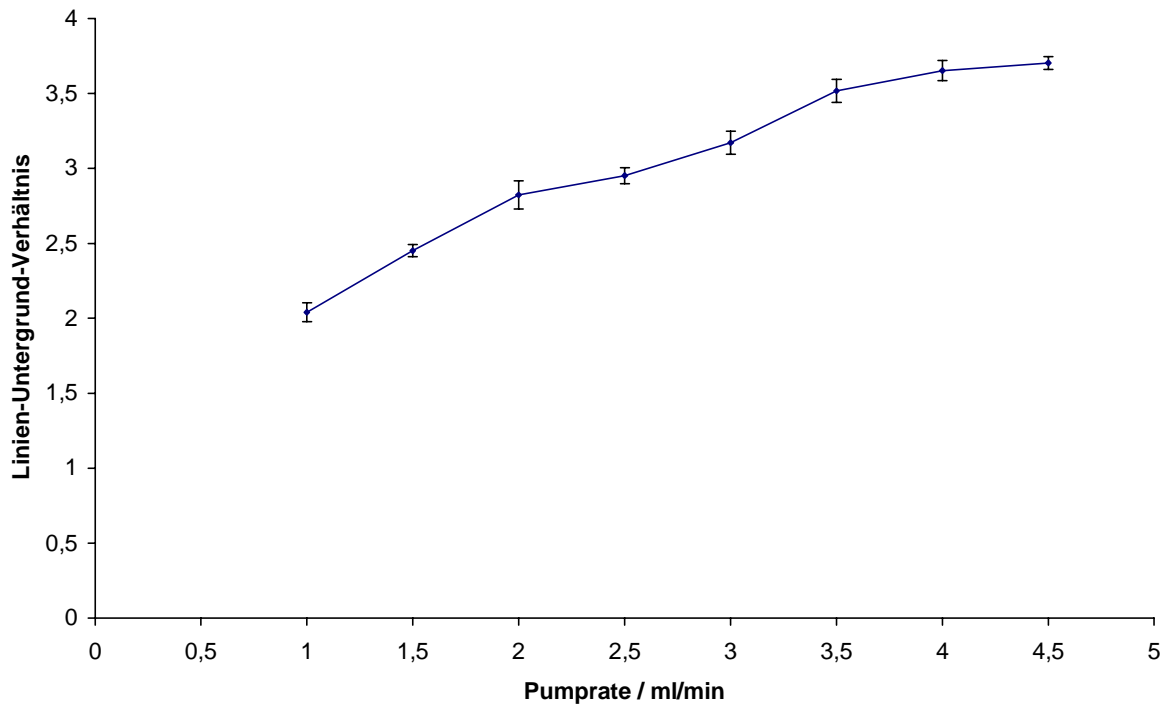


Abb. 24: Einfluß der Pumprate auf das Linien-Untergrund-Verhältnis für die Se I 203,985 nm Linie bei der elektrochemischen Hydrierzeugung in einer miniaturisierten Zelle in Verbindung mit der optischen Emissionsspektrometrie am mikrowelleninduzierten Plasma

Optimierte Parameter:

In der nachfolgenden Tab. 7 sind die optimalen Werte der untersuchten Arbeitsparameter für die elektrochemische Hydrierzeugung in Verbindung mit der OES am MIP zur Bestimmung von Se zusammenfassend dargestellt. Hierbei werden die Werte für das in dieser Arbeit eingesetzte miniaturisierte System den Werten für das in früheren Experimenten [25] verwendete größere System gegenübergestellt.

Im Vergleich der optimalen Betriebsparameter der beiden Systeme zeigt sich, daß das miniaturisierte System bei niedrigerer Mikrowellenleistung, geringerem Arbeitsgasdurchfluß, niedrigerer Pumprate von Anolyt und Katholyt, geringerer Säurekonzentration und deutlich niedrigerem Elektrolysestrom betrieben wird. Dies bietet den Vorteil geringerer Betriebskosten durch weniger Energie- und Arbeitsgasverbrauch. Außerdem ist bei der hier gezeigten kontinuierlichen Betriebsweise der Probenverbrauch mit dem früher verwendeten System aufgrund der höheren Pumprate deutlich höher.

Tab. 7: Optimale Arbeitsparameter

Parameter	miniaturisierte Zelle (diese Arbeit)	früher verwendete Zelle [25]
Generatorleistung	210 W	270 W
Arbeitsgasdurchfluß	15 l/h	20 l/h
Elektrolysestrom	10 mA	3,5 A
c(Säure) im Katholyten	0,15 mol/l H ₂ SO ₄	0,25 mol/l HCl
Pumprate	2,5 ml/min	3,5 ml/min

C.1.4 Interferenzen bei der elektrochemischen Hydrierzeugung

Einfluß der Anolytlösung:

Bereits von SCHICKLING et al. [24] wurde gezeigt, daß die Konzentration an H₂SO₄ im Anodenraum einer Zweikammerzelle zur elektrochemischen Hydrierzeugung bei der Bestimmung von As keinen Einfluß auf das Linien-Untergrund-Verhältnis hat, da aus diesem Bereich der elektrochemischen Zelle keine Gase ins Plasma gelangen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Anolyten verwendet, und zwar eine Lösung von 0,15 mol/l H₂SO₄ und Lösung von 1 mol/l Na₂SO₄. Wie in Abb. 25 dargestellt ist, können diese Anolyten problemlos ausgetauscht werden, ohne daß sich dieses in den Linien- noch in den Untergrundintensitäten bemerkbar macht. Die beobachteten Unterschiede liegen innerhalb der Meßgenauigkeit. Um die Arbeit mit ätzender Säure zu vermeiden und im Interesse der Haltbarkeit des Zellenmaterials ist daher die Verwendung von Na₂SO₄ als Anolyt zweckmäßig.

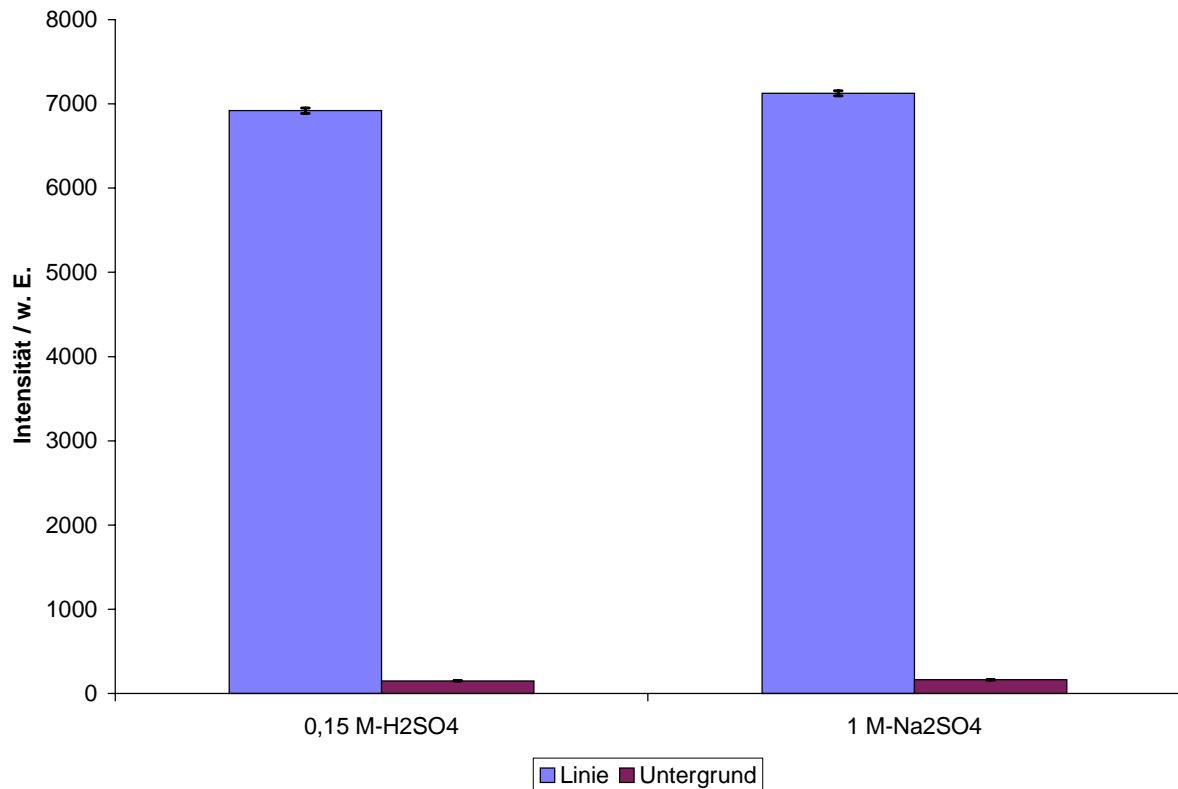


Abb. 25: Linien- und Untergrundintensitäten bei der Verwendung von H₂SO₄ und Na₂SO₄ als Anolytlösungen bei der elektrochemischen Hydriderzeugung in einer miniaturisierten Zelle in Verbindung mit der optischen Emissionsspektrometrie am mikrowelleninduzierten Plasma (c(Se) = 500 ng/ml)

Einfluß verschiedener Säurezusätze zur Katholytlösung:

Im vorhergehenden Abschnitt wurde der Einfluß der Konzentration an H₂SO₄ in der Probenlösung auf die Linien- und Untergrundintensität bereits beschrieben. Außerdem wurde die Verwendung unterschiedlicher Säuren und Säuremischungen in ähnlichen Konzentrationen untersucht. Die dabei auftretenden Änderungen der Linien- und Untergrundintensitäten sind in Abb. 26 wiedergegeben. Die verschiedenen Lösungen enthielten jeweils 100 ng/ml Se und wurden in der dargestellten Reihenfolge gemessen. Es zeigt sich, daß der Einfluß verschiedener Säuren geringer ist als die Schwankungen infolge von Plasmainstabilitäten im Verlauf einer langen Meßreihe (ca. 3 Stunden), die sich am Unterschied zwischen erstem und letztem Meßwert beobachten lassen, die mit der gleichen Probenlösung bestimmt wurden. Die geringen Änderungen in den Intensitäten der Analyselinie bei Verwendung verschiedener Säuren kann damit erklärt werden, daß es sich um verdünnte Lösungen dieser Säuren mit

ähnlicher Ionenstärke handelt und damit etwa die gleiche Ionenmenge für die Elektrolyse zur Verfügung steht.

Der geringe Einfluß unterschiedlicher Säurezusätze zur Probenlösung ist für eine Analyse realer Proben von Vorteil, da diese infolge durchgeführter Aufschlüsse häufig bereits Säuren enthalten bzw. mit Säuren stabilisiert werden müssen.

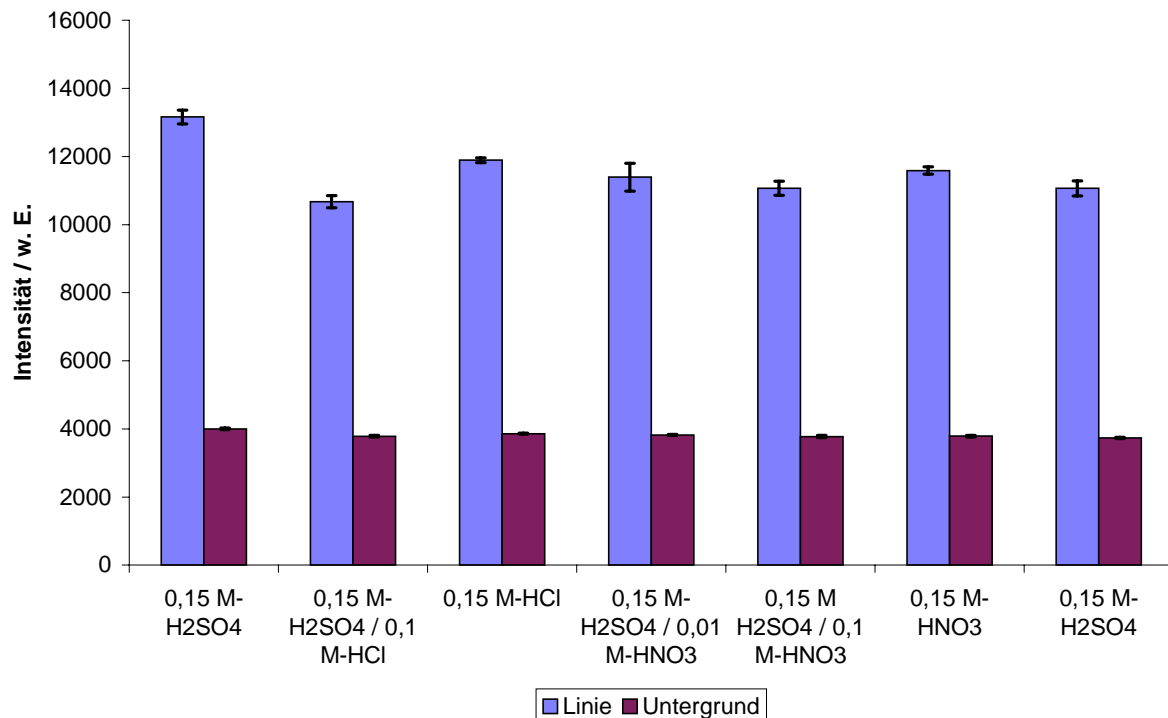


Abb. 26: Einfluß verschiedener Säurezusätze zur Katholytlösung auf die Linien- und Untergrundintensitäten für die Se I 203,985 nm Linie ($c(\text{Se}) = 100 \text{ ng/ml}$)

Interferenzen:

Der Einfluß von verschiedenen Matrixbestandteilen auf das Signal für Se wurde für den Fall der leichten Elemente, der Übergangsmetalle und der anderen hydridbildenden Elemente getrennt untersucht. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Abb. 27, Abb. 28 und Abb. 29 wiedergegeben. Es wurden Lösungen mit unterschiedlicher Konzentration der Interferenten (0,1 – 100 $\mu\text{g/ml}$), aber jeweils derselben Konzentration an Se von 0,1 $\mu\text{g/ml}$ analysiert und die erhaltenen Signale mit denen einer Lösung ohne Interferent, aber ebenfalls mit einer Konzentration von 0,1 $\mu\text{g/ml}$ an Se, verglichen. Die erhaltene Intensität im Fall der

Probenlösung ohne Interferent wurde als Bezugsgröße verwendet. Für diese Messungen wurde die Se I 203,985 nm Linie verwendet.

a) *Einfluß der leichten Elemente:*

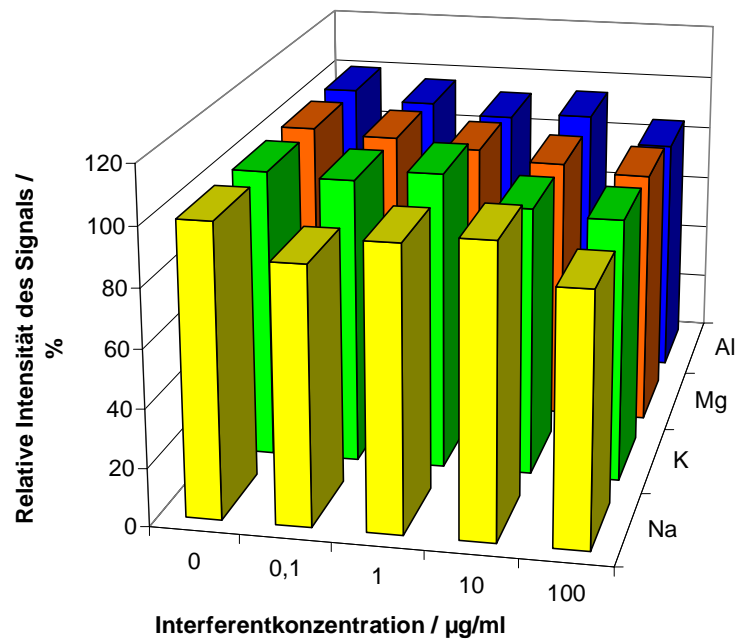


Abb. 27: Einfluß von leichten Elementen auf die relative Intensität der Se I 203,985 nm Linie ($c(\text{Se}) = 100 \text{ ng/ml}$)

Wie in Abb. 27 dargestellt, konnte für die leichten Elemente Na, K, Mg und Al kein signifikanter Einfluß ihrer Konzentrationen auf die Intensität der Se I 203,985 nm Linie festgestellt werden. Auch bei hohen Konzentrationen der Begleitelemente von 100 µg/ml nimmt die Linienintensität nur geringfügig ab. Die Interferenzen im Fall von Mg sind bei der miniaturisierten Elektrolysezelle sogar geringer als bei früheren Messungen mit einer größeren Zelle [24,25]. Die größte Signaldepression in der untersuchten Gruppe von Elementen wurde mit 15 % für das Begleitelement Al gemessen. Daher sind auch bei der Analyse realer Proben keine oder bei hohen Überschüssen nur sehr geringfügige Störungen infolge unterschiedlicher Konzentrationen an leichten Elementen zu befürchten.

b)Einfluß der Übergangsmetalle:

Auf einen großen Einfluß unterschiedlicher Konzentrationen an Übergangsmetallionen auf die elektrochemische Erzeugung von H_2Se wurde bereits in früheren Arbeiten [25] hingewiesen. In dieser Arbeit wurden die Interferenzen infolge unterschiedlicher Konzentrationen an Cu, Ni, Fe und Co untersucht. Diese Elemente beeinflussen die Intensität des Signals für Se auf unterschiedliche Weise: Eine Zugabe von Cu, Ni und Fe verursacht eine Signaldepression, während bei hohen Konzentrationen an Co ein Anstieg der Intensität für die Se I 203,985 nm Linie beobachtet wird (Abb. 28).

Bei einer Zugabe von Ni tritt bereits ab einer Konzentration von 0,1 $\mu\text{g/ml}$ eine Intensitätsabnahme von mehr als 10 % auf, bei einer Konzentration von 100 $\mu\text{g/ml}$ beträgt der Intensitätsrückgang bereits 60 %. Ni verursacht damit die größten Interferenzen von allen untersuchten Übergangsmetallen. Für Cu beobachtet man ab einer Konzentration von 1 $\mu\text{g/ml}$ eine Signaldepression von mehr als 10 %, für Fe erst ab einer Interferentkonzentration von 10. Der durch Co verursachte Intensitätsanstieg ist sogar bei Konzentrationen von 100 $\mu\text{g/ml}$ noch kleiner als 10 %.

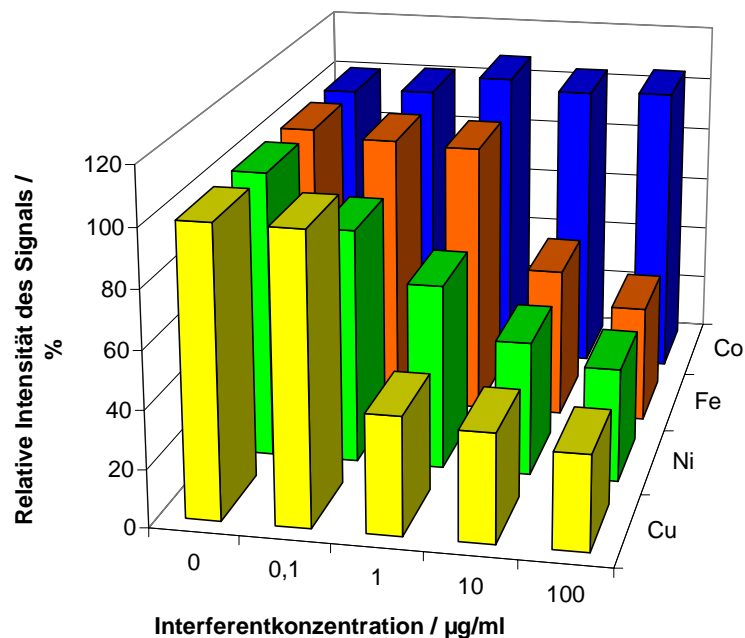


Abb. 28: Einfluß von Übergangsmetallen auf die relative Intensität der Se I 203,985 nm Linie (c(Se) = 100 ng/ml)

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß für den Fall von Co die Bestimmung von Se mit Hilfe elektrochemischer Hydriderzeugung kaum beeinflußt wird, während bei größeren Mengen an Fe, Cu und vor allem Ni mit Interferenzen gerechnet werden muß. Daher ist im Hinblick auf die Analyse realer Proben mit unbekanntem Konzentrationen an Übergangselementen die Entwicklung einer Voranreicherung des Analyten unter Abtrennung von Übergangsmetallen sehr sinnvoll.

c) Einfluß anderer Hydridbildner als Se:

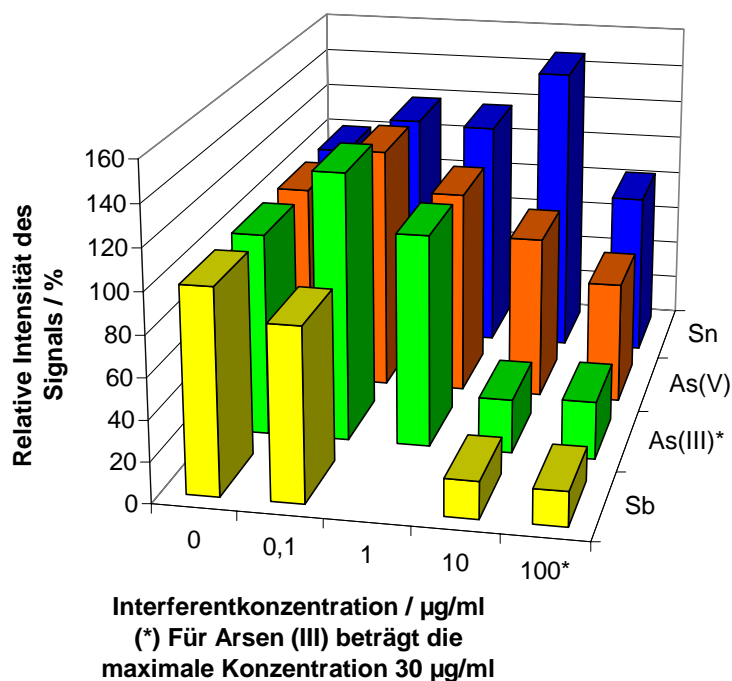


Abb. 29: Einfluß anderer hydridbildender Elemente auf die relative Intensität der Se I 203,985 nm Linie ($c(\text{Se}) = 100 \text{ ng/ml}$)

Die Einflüsse der Anwesenheit weiterer hydridbildender Elemente auf die Intensität der Se I 203,985 nm Linie wurden am Beispiel von As(III), As(V), Sb und Sn untersucht (Abb. 29). Die Zugabe dieser Hydridbildner führt zu großen und unregelmäßigen Änderungen der Intensität der Analysenlinie. Allgemein läßt sich nur feststellen, daß bei geringeren

Interferenzkonzentrationen ein Intensitätsanstieg auftritt, während bei sehr hohen Konzentrationen der anderen Hydridbildner eine Signaldepression zu erkennen ist.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die durch unterschiedliche Konzentrationen an Matrixelementen verursachten Interferenzen bei Verwendung der miniaturisierten Zelle ungefähr in der gleichen Größenordnung sind wie bei der in früheren Arbeiten verwendeten großen Elektrolysezelle [25]. Auch HUEBER et al. [210] wiesen auf Einflüsse der anderen Hydridbildner - Sb(III), As(III) – auf die Intensität des Signals bei der Bestimmung von Se mit Hilfe der elektrochemischen Hydriderzeugung hin. DING et al. [214] konnten infolge einer Zugabe von Ni(II) bei Verwendung einer Pb-Kathode eine Depression des Signals für Se feststellen. Ein starker Einfluß von Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Sb^{3+} und Bi^{3+} wurde von LIN et al. [22] beschrieben. Sie beobachteten, daß die Interferenzen für einige Elemente vom Elektrodenmaterial abhängen.

C.1.5 Kalibrierung und Güteziffern

In Abb. 30 ist eine Kalibrierkurve für die Bestimmung von Se(IV) mit elektrochemischer Hydriderzeugung in Verbindung mit optischer Emissionsspektrometrie und Anregung in einem mit Ar betriebenen Mikrowellenplasma dargestellt. Die Nachweisgrenze nach dem 3σ -Kriterium beträgt 0,6 ng/ml und liegt damit um einen Faktor 6 niedriger als bei früheren Arbeiten mit einer größeren Elektrolysezelle ohne Verwendung einer Durchflußelektrode [25]. Im Rahmen dieser Arbeit konnten also gleichzeitig eine Miniaturisierung des Systems und eine Verbesserung des Nachweisvermögens erreicht werden. Der lineare Bereich erstreckt sich von 0,6 ng/ml bis 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Se. Bei höheren Konzentrationen an Se werden rote Ablagerungen elementaren Selens in den Schlauchverbindungen der Anlage beobachtet.

In Tab. 8 wird die in dieser Arbeit erzielte Nachweisgrenze für Se mit denen früherer Arbeiten und Literaturdaten verglichen. Bei den Vergleichsdaten handelt es sich um Nachweisgrenzen für Se, die mit der elektrochemischen Hydriderzeugung in Verbindung mit der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (EC-HG-FAAS), der elektrochemischen Hydriderzeugung in Verbindung mit der OES am ICP (EC-HG-ICP-OES) und der chemischen Hydridtechnik in Verbindung mit der OES am MIP (HG-MIP-OES) erhalten wurden.

Im Vergleich zu diesen von anderen Arbeitsgruppen und mit anderen Methoden erreichten Nachweisgrenzen für Se konnte in der vorliegenden Arbeit mit der elektrochemischen Hydrierzeugung in einer miniaturisierten Elektrolysezelle die niedrigste Nachweisgrenze erreicht werden. Sie ist etwa gleich niedrig wie die der chemischen Hydrierzeugung in Verbindung mit der OES am MIP bei Verwendung eines Surfatrons [41].

Tab. 8: Nachweisgrenzen der kontinuierlichen elektrochemischen Hydrierzeugung in Verbindung mit der MIP-OES sowie von anderen Methoden zur Bestimmung von Se mit kontinuierlicher Hydridtechnik

Methode	Nachweisgrenze / ng/ml	Referenz
EC-HG-MIP-OES	0,6	diese Arbeit
EC-HG-MIP-OES	4	große Elektrolysezelle, [25]
EC-HG-FAAS	50	[210]
EC-HG-ICP-OES	3	[210]
HG-MIP-OES	1	[41]

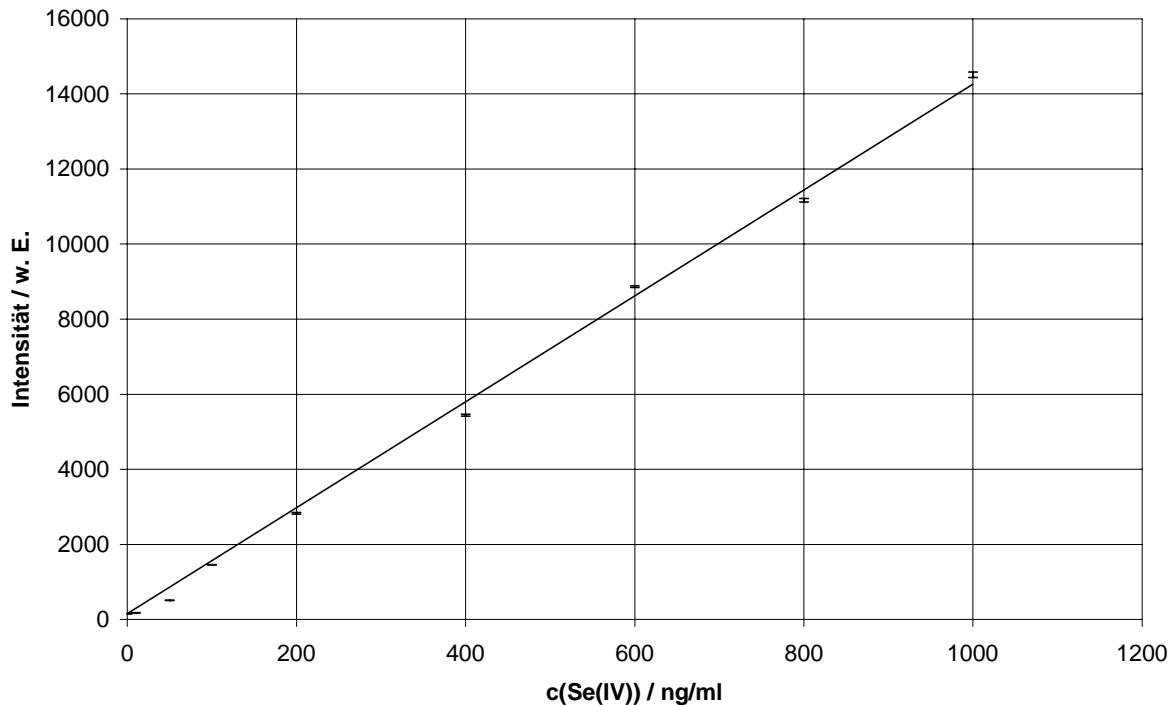


Abb. 30: Kalibrierungskurve für die Bestimmung von Se(IV) mit der elektrochemischen Hydriderzeugung in einer miniaturisierten Zelle in Verbindung mit der optischen Emissionsspektrometrie in einem mikrowelleninduzierten Plasma (Se I 203,985 nm Linie)

C.1.6. Bestimmung von Selen in unterschiedlichen Oxidationsstufen

Um die Möglichkeiten der elektrochemischen Hydriderzeugung für die Bestimmung von Se in seinen unterschiedlichen Oxidationsstufen (Speziation) zu untersuchen, wurden Stammlösungen mit 100 $\mu\text{g/ml}$ Se(VI) durch Einwägen von Na_2SO_4 in 0,2 mol/l H_2SO_4 und Lösungen von organischem Se durch Einwägen von Seleno-DL-methionin in 0,2 mol/l HCl hergestellt. In Abb. 30 sind die Ergebnisse von Bestimmungen wiedergegeben, die mit einer Konzentration an Se von jeweils 500 ng/ml durchgeführt wurden. Zum Vergleich wurden die Signale für Lösungen der gleichen Konzentration von Se(IV) in H_2SO_{s4} und HCl angegeben.

Es ist deutlich erkennbar, daß Se(VI) und Seleno-DL-methionin unter den gewählten Bedingungen nicht zum Hydrid reagieren, daher nicht ins Plasma gelangen und dementsprechend dann kein Signal für die Se I 203,985 nm Linie erhalten wird. Daraus ist zu schließen, daß nur Se(IV) in H_2Se umgewandelt wird.

Da die im Falle von Se(VI) und Seleno-DL-methionin erhaltenen Linienintensitäten geringfügig oberhalb des Signals des spektralen Untergrundes lagen, wurde zur Kontrolle

auch eine Blindwertlösung analysiert. Es stellte sich heraus, daß auch hier die Intensität etwas höher als die Intensität des spektralen Untergrundes, die dicht neben der Wellenlänge der Analyselinie Se I 203,985 nm gemessen wurde, lag. So konnte dieser Intensitätsanstieg auf kleine Schwankungen im spektralen Untergrund zurückgeführt werden, er stammt somit nicht von einer teilweisen Reaktion von Se(VI) und Seleno-DL-methionin.

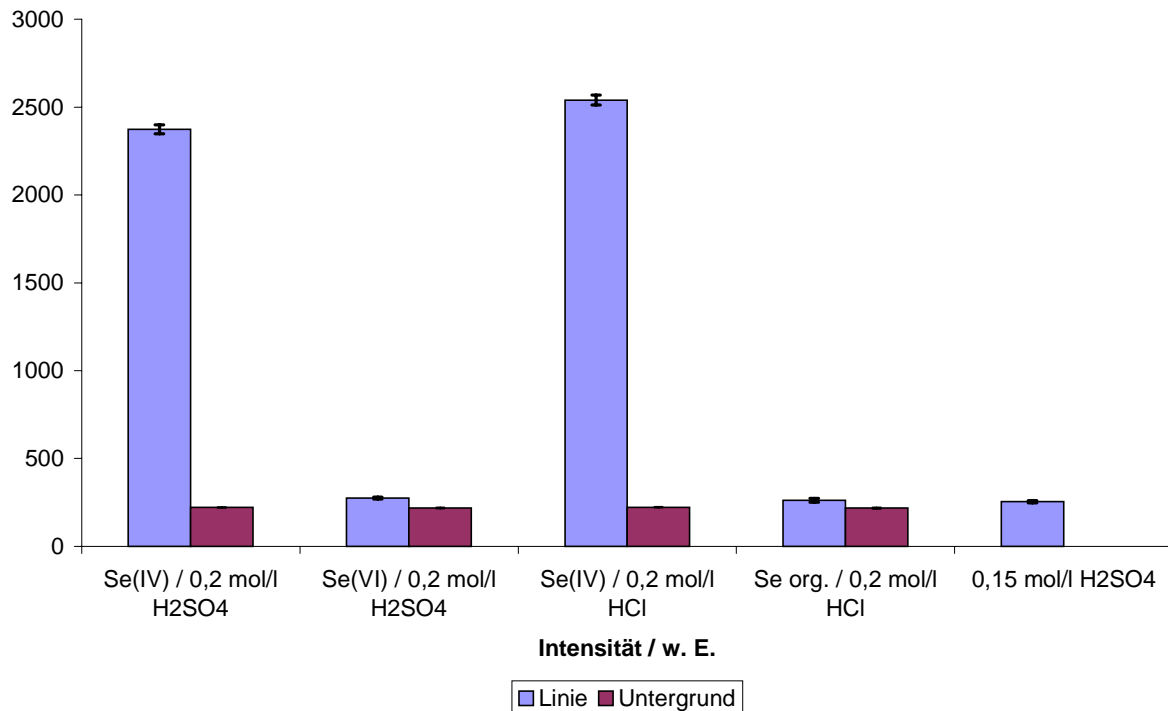


Abb. 31: Signale für Se in seinen verschiedenen Oxidationsstufen bei der elektrochemischen Hydrierzeugung in Verbindung mit der MIP-OES

Weiterhin wurden auch Mischungen von Se in verschiedenen Oxidationsstufen untersucht (Abb. 32). Die Lösungen a) bis d) enthalten jeweils 500 ng/ml jeder der angegebenen Se-Spezies. Es konnte festgestellt werden, daß für diese Lösungen ähnliche Intensitätswerte erhalten werden. Dies ist verständlich, weil sie alle die gleiche Konzentration an Se(IV) enthalten, unabhängig davon, ob Se(VI) oder Seleno-DL-methionin ebenfalls in der Lösung vorhanden war. Diese Messungen bestätigen also, daß Se(VI) und Seleno-DL-methionin nicht zum Hydrid reagieren. Auf diese Weise ist eine von den anderen Spezies getrennte Bestimmung von Se(IV) möglich.

Se(VI) kann aber mit der elektrochemischen Hydrierzeugung in Verbindung mit der MIP-OES ebenfalls bestimmt werden, indem es vor der Messung durch Reaktion mit HCl bei erhöhten Temperaturen reduziert wird (Lösung e) in Abb. 32). Dies konnte gezeigt werden,

indem 60 ml einer Lösung mit einer Konzentration von 500 ng/ml an Se(VI) hergestellt wurden, die 7,5 ml konzentrierte HCl enthielt. Die Reduktion konnte innerhalb von ca. 45 min bei einer Temperatur von 80 °C durchgeführt werden. Bezogen auf das Signal einer Lösung von Se(IV) in HCl konnte eine Wiederfindungsrate von 78 % erhalten werden. Bei dieser Messung wurden Instabilitäten des mit Ar betriebenen Plasmas beobachtet, die offensichtlich auf die für die Reduktion notwendige hohe Säurekonzentration zurückzuführen waren.

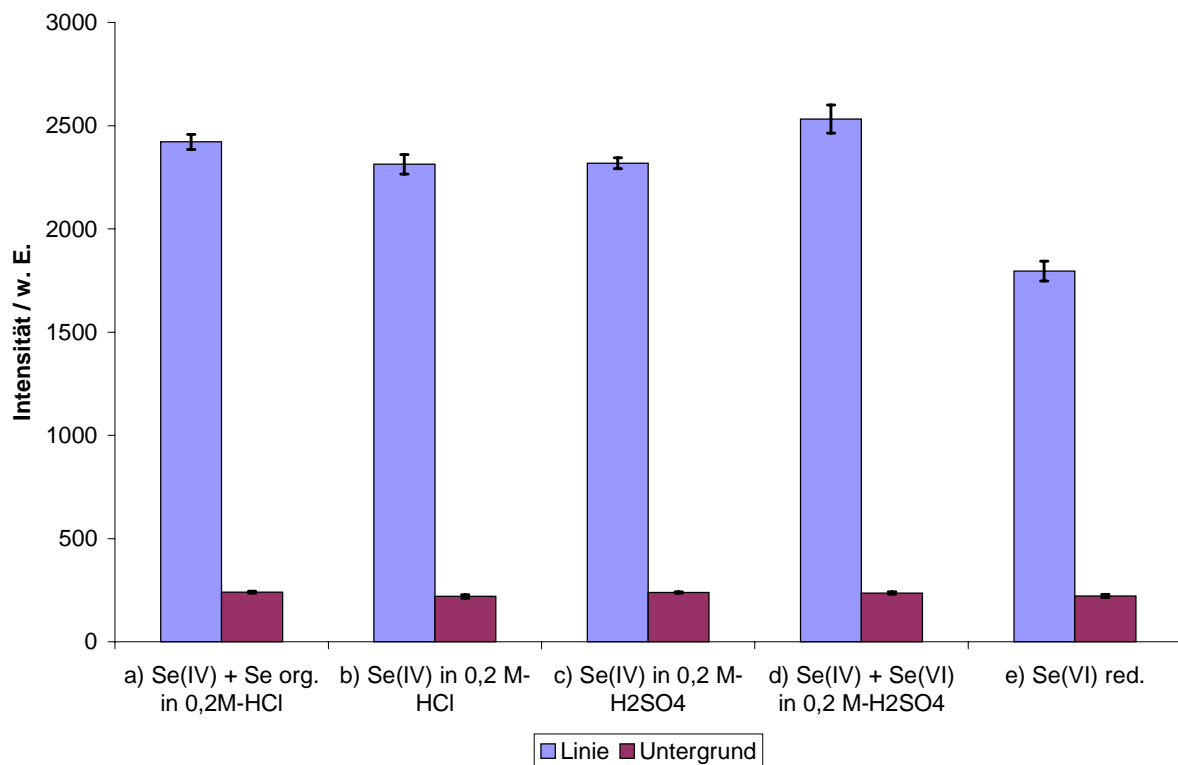


Abb. 32: Signale für die Intensität der Se I 203,985 nm Linie und für den spektralen Untergrund bei Se in verschiedenen Oxidationsstufen sowie verschiedenen Säuren in den Lösungen und Ergebnisse eines Versuchs zur Vorreduktion von Se(VI)

Durch diese Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß für eine Probe, die Se(IV) und Se(VI) enthält, eine Speziation durchgeführt werden kann, indem zunächst der Anteil an Se(IV) bestimmt wird. Die Gesamtkonzentration an Se erhält man nach einer Vorreduktion des Se(VI), und durch Differenzbildung kann die Konzentration an Se(VI) berechnet werden.

Um auch organische Verbindungen des Selen in niedrigen Oxidationsstufen mit erfassen zu können, sollten effektive Methoden zu ihrer Oxidation entwickelt werden.

C.2 Bestimmung von Selen mit der Durchfluß-Stripping-Chronopotentiometrie

C.2.1 Aufbau und Verfahrensweise

Zur elektrochemischen Bestimmung von Se wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Durchfluß-Stripping-Chronopotentiometrie an einer goldbeschichteten Elektrode eingesetzt. Hierbei wird Se aus einem definierten Probenvolumen an der Arbeitselektrode angereichert. Während eines Stripping-Schrittes wird Se wieder freigesetzt, wobei die Potential-Zeit-Abhängigkeit und das FARADAY'sche Gesetz zur Berechnung der Konzentration verwendet werden.

Diese Chronopotentiometrie wurde im Rahmen dieser Arbeit optimiert, ihre analytischen Güteziffern bestimmt, und sie wurde auch im Hinblick auf ihre Eignung als Voranreicherungsstufe für die elektrochemische Hydriderzeugung untersucht.

Verfahrensweise:

Die Durchfluß-Stripping-Analyse läuft in zwei Schritten ab: Im ersten Schritt wird ein definiertes Probenvolumen durch die poröse Arbeitselektrode gepumpt, wobei ein konstantes Abscheidungspotential eingestellt wird, so daß sich Se vollständig an der Elektrode abscheidet. Hierbei findet vermutlich eine drastische Reduktion statt, wobei Se(IV) zu Se(-II) umgesetzt wird. Danach wird ein Stripping bei konstantem Strom durchgeführt, wobei Se oxidiert wird und als Se(IV) wieder in Lösung geht.

Im Hinblick auf die Kopplung mit der elektrochemischen Hydriderzeugung ist es wichtig zu erwähnen, daß bei der Abscheidung auf der Elektrode eine Abtrennung der Matrix erfolgt, und das Se beim Stripping im Elektrolyten gelöst wird. Dies eröffnet eine Möglichkeit, Elemente, die bei der Hydriderzeugung Interferenzen verursachen können, vor der Hydridbildung abzutrennen.

Die Potential-Zeit-Abhängigkeit beim Stripping wird automatisch in eine dt/dE vs. E – Abhängigkeit umgerechnet, wobei peakförmige Signale erhalten werden. E ist hierbei das Potential.

Nach Analyse der Probe wird der Untergrund automatisch gemessen, indem Elektrolytlösung analog zur Probenlösung behandelt wird. Zur Untergrundkorrektur wird das Untergrundsignal

vom Probensignal subtrahiert. Durch Integration des Stripping-Peaks kann die Dauer der entsprechenden Stripping-Prozesse bestimmt werden, aus der mit Hilfe der FARADAY'schen Gesetze die Konzentration des Se berechnet werden kann:

$$c = I \cdot T / (z \cdot F \cdot V) \quad \text{Gl. 43}$$

mit:

- c: Konzentration des Analyten
- I: Stromstärke während des Strippings
- T: Peakfläche
- z: Ladungszahl für die Elektrodenreaktion
- F: FARADAY-Konstante
- V: Probenvolumen.

Ähnliche Verfahren wurden bereits für die Bestimmung von As [221], Mn [222], Zn, Cd, Cu, Pb [223,224] und Hg [225] eingesetzt.

Der Ablauf der Messung ist in der oberen Hälfte von Abb. 8 (Abschnitt C) dargestellt.

Bei der Chronopotentiometrie handelt es sich somit grundsätzlich um eine Absolutmethode, bei der keine Kalibrierung benötigt wird. Dies setzt aber einen optimale Au-Beschichtung und einen optimalen Zustand der Elektrodenoberfläche voraus. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Modelle der elektrochemischen Meßgeräte verwendet. In der Regel – auch bei der Kopplung mit der elektrochemischen Hydrierzeugung - wurde mit dem ECA^{flow} Model 110 (Istran Ltd.) im Absolutmodus (coulometrisch) gearbeitet. Zusätzlich wurden einige Versuche mit einem Prototypen des ECA FLOW Model 120 GLP (Istran Ltd.) durchgeführt, bei dem eine Kalibration mit Hilfe einer Standardlösung möglich ist.

Aufbau der elektrochemischen Zelle:

Für die Durchfluß-Stripping-Analyse wurde ebenfalls eine elektrochemische Zelle der Firma Istran Ltd. verwendet (Abb. 33). Im Unterschied zur Hydrierzeugungszelle handelt es sich aber um eine Zelle mit einer Dreielektrodenanordnung.

Als Arbeitselektrode diente eine poröse Glaskohlenstoffelektrode, die für die Bestimmung von Se mit Au beschichtet wurde. Auch standen die in Abschnitt C.1.1 bereits erwähnten beiden Typen dieser Elektroden zur Verfügung, was aufgrund ihrer unterschiedlichen

Widerstandscharakteristik bei der Optimierung berücksichtigt werden mußte. Typ 1 besitzt einen nicht leitenden Umfassungsring, als Kontakt ist ein Draht vorgesehen. Bei Typ 2 besteht die Elektrodenumfassung aus leitfähigem Material.

Als Gegenelektrode wird ein Pt-Draht und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode, die in gesättigte KCl-Lösung taucht, verwendet.

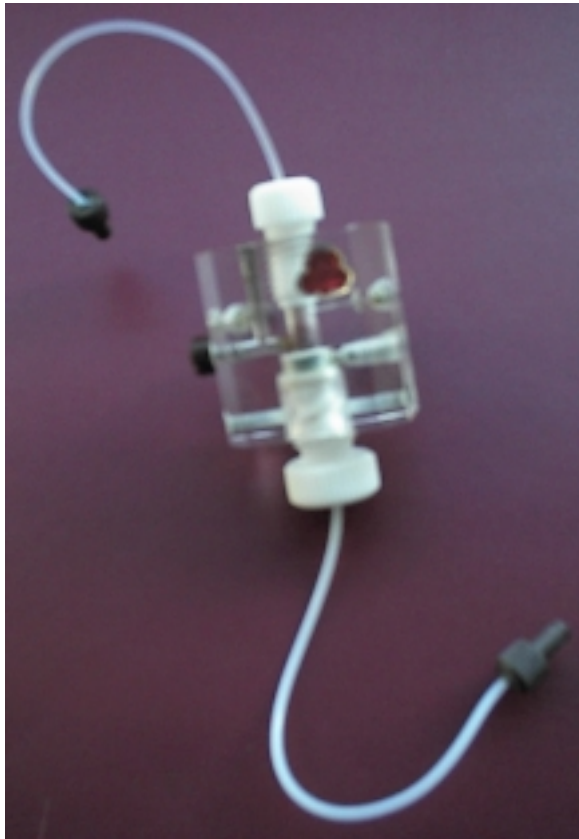


Abb. 33: Zelle für die Durchfluß-Stripping-Chronopotentiometrie

C.2.2 Beschichtung der Arbeitselektrode für das ECA^{flow} Model 110

Als optimal für die Beschichtung der porösen Glaskohlenstoffelektrode mit Au erwies sich eine Methode in zwei Schritten: Dabei wurde eine Lösung von Au mit einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l in 0,02 mol/l HCl eingesetzt. Diese Lösung wurde durch Einwaage von H₂AuCl₄ hergestellt.

Bei der Beschichtung neuer Elektroden werden je Beschichtungsschritt 25 ml der Goldlösung verbraucht, für die Neubeschichtung einer gebrauchten Elektrode reichen je 10 ml der Goldlösung aus. Generell mußten die Arbeitselektroden an jedem Meßtag gewechselt werden.

Im ersten Schritt der Beschichtung wird bei einer konstanten Stromstärke ein Potentialstripping von -1500 mV bis 500 mV durchgeführt. Beim zweiten Schritt verläuft das Stripping in umgekehrter Potentialrichtung von 500 mV bis -1000 mV. Durch dieses Stripping wird eine gleichmäßige Beschichtung der porösen Elektrode mit Au in ihrer ganzen Tiefe gewährleistet. Ohne Stripping würde sich Au schichtweise abscheiden.

C.2.3 Optimierung der Betriebsparameter für das ECA^{flow} Model 110

Bei den Messungen mit der elektrochemischen Bestimmung von Se mittels Durchfluß-Stripping-Analyse wurde eine Lösung von 0,1 mol/l H₂SO₄, 0,001 mol/l HCl als Elektrolyt eingesetzt. Die Optimierung der Betriebsparameter Abscheidungspotential und Strippingstrom wurde aufgrund ihrer unterschiedlichen Widerstandscharakteristik für beide Elektrodentypen getrennt durchgeführt. Jedem Datenpunkt wurden jeweils drei Wiederholungsmessungen zugrunde gelegt.

Typ 1:

Als optimal stellten sich ein Abscheidungspotential von -200 mV und ein Strippingstrom von 0,2 mA heraus. Das Stripping fand im Potentialbereich von 0 mV bis ca. 1000 mV statt, wobei das genaue Endpotential je nach Alter und Zustand der Arbeitselektrode zwischen 950 mV und 1100 mV variiert werden muß. Das Endpotential wird so gewählt, daß das Stripping des Se abgeschlossen ist, das Potential aber nicht so hoch wird, daß andere Bestandteile der Lösung oder Au oxidiert werden. Der Peak für Se erscheint bei ca. 800 mV.

Bei der Optimierung wurde das Abscheidungspotential in einem Bereich von -400 mV bis 400 mV variiert (Abb. 34). Es stellte sich heraus, daß das Optimum bei -200 mV liegt, da hier die Konzentration einer Standardlösung mit 10 ng/ml Se(IV) richtig bestimmt werden konnte.

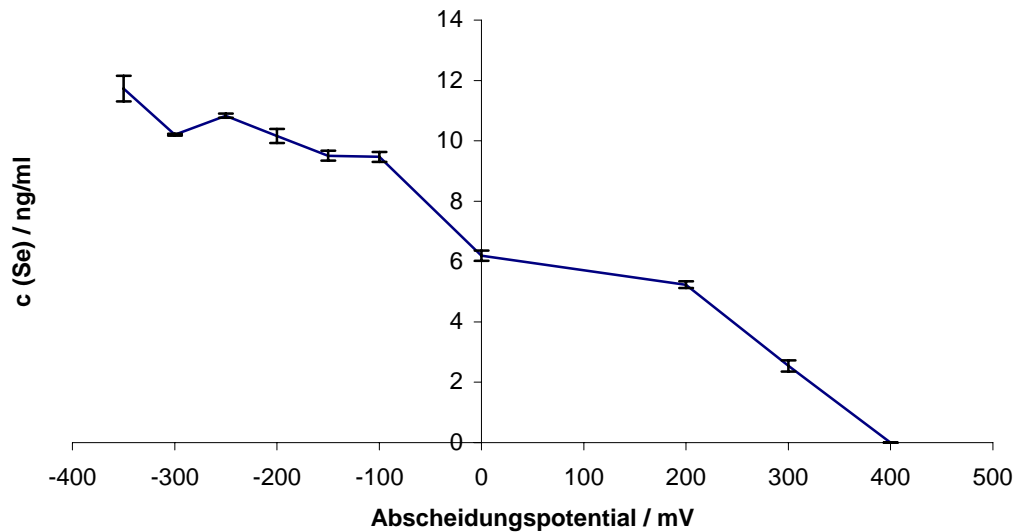


Abb. 34: Einfluß des Abscheidungspotentials auf die ermittelte Konzentration an Se für den Elektrodentyp 1 ($c(\text{Se}) = 10 \text{ ng/ml}$)

Typ 2:

Mit einer Standardlösung von 10 ng/ml Se(IV) in $0,1 \text{ mol/l}$ HNO_3 und dem Säuregemisch $0,1 \text{ mol/l}$ H_2SO_4 / $0,001 \text{ mol/l}$ HCl wurde für den Elektrodentyp 2 mit einem Strippingstrom von $0,1 \text{ mA}$ die Optimierung des Abscheidungspotentials vorgenommen (Abb. 35). Das Abscheidungspotential wurde hierfür zwischen -1000 mV und 0 mV variiert.

Bei einem Abscheidungspotential von $-200 \text{ mV} - 0 \text{ mV}$ wurden die Ergebnisse mit der höchsten Präzision und Richtigkeit erreicht. Die bei diesen Potentialen erhaltenen Meßkurven lieferten außerdem die geringste Unsicherheit bei der Festlegung der Integrationsgrenzen. Die folgenden Messungen wurden daher bei einem Abscheidungspotential von 0 mV durchgeführt.

Wenn in der Probe keine anderen Elemente als Se enthalten sind, die im niedrigen Potentialbereich oxidiert werden, kann der Beginn des Strippings zu höheren Potentialen als 0 mV verschoben werden, um die Meßzeit zu verringern. Zur weiteren Optimierung der Bestimmung wurden das Startpotential und die Stromstärke während des Strippingschrittes variiert (Tab. 9).

Ein Startpotential von 700 mV liegt zu nah am Strippingbereich des Se und führt deshalb zu Unsicherheiten bei der Integration. Die Wahl eines niedrigen Strippingstroms von $0,05 \text{ mA}$ in Verbindung mit einem Startpotential von 600 mV erwies sich für die Bestimmung von Se als

vorteilhaft. Das Endpotential des Strippings wurde je nach Zustand der Arbeitselektrode bzw. der Beschichtung mit Au zwischen 950 mV und 1050 mV gewählt.

Um die Elektrode zu reinigen, wird nach der Probenlösung ein festgelegtes Volumen an Elektrolytlösung durch die Zelle gepumpt. Hierbei erwies sich ein Volumen von 5 ml als optimal. Eine Verringerung dieses Volumens auf 3 ml verkürzt zwar die Meßzeit, führt aber auch zu einer Verringerung der Wiederfindungsrate. Bei ansonsten optimalen Bedingungen wurde für die Standardlösung mit 10 ng/ml Se nur noch ein Analyseergebnis von 9,2 ng/ml erzielt.

Tab. 9: Optimierung des Startpotentials und des Strippingstroms für den Elektrodentyp 2 (c(Se) = 10 ng/ml)

Startpotential / mV	Strom / mA	c(Se) gemessen / ng/ml (Standardabweichung bei 3 Messungen / ng/ml)
700	0,1	10,7 (0,6)
700	0,05	8,92 (0,02)
600	0,05	10,2 (0,1)

Während des Strippings wird Elektrolytlösung durch die Zelle gepumpt. Wird die Pumpe während des Strippings ausgeschaltet, so verschiebt sich das Signal für Se zu höheren Potentialen.

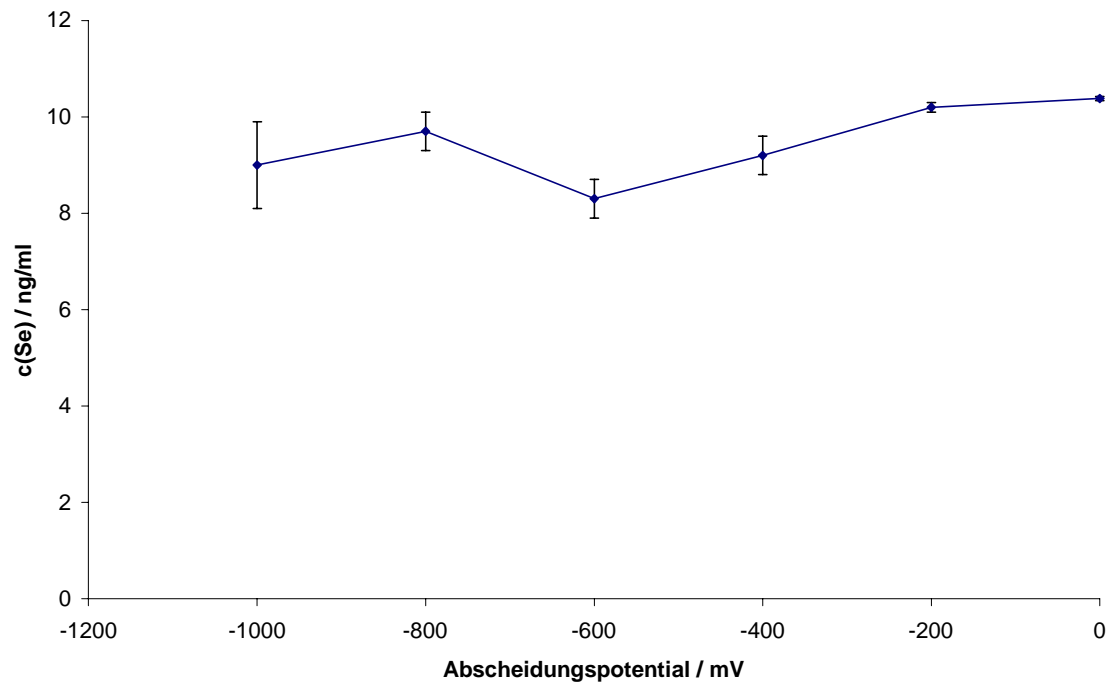


Abb. 35: Einfluß des Abscheidungspotentials auf die ermittelte Konzentration an Se für den Elektrodentyp 2 ($c(\text{Se}) = 10 \text{ ng/ml}$)

Die als optimal ermittelten Betriebsparameter sind in Tab. 10 aufgelistet.

Tab. 10: Optimierte Betriebsparameter für die Bestimmung von Se mit dem ECA^{flow} Model 110

Parameter	Einstellung
Anzahl der Messungen	4
Abscheidungspotential	0 mV
Ruhezeit	10 s
Startpotential	600 mV
Endpotential	≈ 1000 mV
Pumpe beim Stripping	EIN
Strippingstrom	0,05 mA
maximale Meßzeit	125 s
Regenerierungspotential	1100 mV
Regenerierungszeit	20 s
Probenvolumen	1 ml (für geringe Konzentrationen an Se höher)
Durchflußvolumen	6 ml
Elektrolytdurchflußvolumen	5 ml
Pumprate	regelmäßig automatische Messung durch das Gerät
„Standby“-Potential	800 mV

Unterschiedliche Elektrolytlösungen:

Bei allen bisher beschriebenen Experimenten zur Durchfluß-Stripping-Analyse wurde ein Gemisch von 0,1 mol/l H₂SO₄ / 0,001 mol/l HCl als Elektrolyt verwendet, das sich als optimal im Hinblick auf die Richtigkeit der Bestimmung von Se in Standardlösungen erwies. Zur Optimierung der Methode wurden jedoch noch andere Säuregemische auf ihre Eignung als Elektrolytlösung bei der Bestimmung von Se untersucht:

Es konnte gezeigt werden, daß im Fall von 0,1 mol/l H₂SO₄ ohne HCl-Zusatz als Elektrolyt zwar eine hohe Präzision auch bei einer hohen Anzahl von Messungen erreicht wurde, aber auch die Wiederfindungsraten auf ca. 85 % heruntersetzt wurden. Ein Gemisch von 0,1 mol/l HNO₃ und 0,001 mol/l HCl als Elektrolyt erwies sich als völlig ungeeignet, da hierbei keine auswertbaren Meßkurven erzielt werden konnten. Vermutlich beeinflusst HNO₃ die Elektrodenoberfläche negativ.

C.2.4 Stabilitätsmessungen und Bestimmungen geringer Konzentrationen mit dem ECA^{flow} Model 110

Unter Verwendung der als optimal ermittelten Betriebsparameter wurde eine Stabilitätsmessung mit neun Wiederholungen durchgeführt. Bei der Analyse einer Lösung mit 10 ng/ml Se(IV) wurden im Mittel 9,51 ng/ml gefunden bei einer Standardabweichung von 0,09 ng/ml.

In synthetischen Lösungen verschiedener Konzentrationen wurde Se bestimmt, wobei gezeigt werden konnte, daß bei einer Konzentration von nur 2 ng/ml an Se(IV) bei einem niedrigen Probenverbrauch noch eine Wiederfindungsrate von ca. 75 % erzielt werden kann (Tab. 11).

Tab. 11: Bestimmung von Se(IV) in Standardlösungen unterschiedlicher Konzentration

Se-Konzentration / ng/ml	Probenvolumen / ml	ermittelte Konzentration an Se / ng/ml	Standardabweichung / ng/ml (3 Messungen)
10	1	9,4	0,1
10	1	11,5	0,6
10	1	10,13	0,05
10	2	10,0	0,2
5	1	5,2	0,4
5	1	4,86	0,05
5	2	5,1	0,2
2	2	1,4	0,2
2	2	1,50	0,04
2	4	1,71	0,03
0	2	-0,15	0,04

C.2.5 Einfluß von Übergangsmetallen auf die Bestimmung von Selen mit dem ECA^{flow} Model 110

Da mit Hilfe der Durchfluß-Stripping-Chronopotentiometrie gleichzeitig eine Voranreicherung für Se und eine Abtrennung von Übergangsmetallen für die elektrochemische Hydrierzeugung entwickelt werden sollte, wurden auch bei dieser Methode die Einflüsse unterschiedlicher Übergangsmetalle auf die Bestimmung von Se untersucht. Da bei der

Durchfluß-Stripping-Analyse der Analyt Se mit der Abscheidung auf der Arbeitselektrode von Matrixelementen abgetrennt wird, ergibt sich hier eine Möglichkeit, die durch Übergangsmetalle verursachten Interferenzen bei der Hydridherzeugung (Abschnitt C.1.4) zu umgehen.

Um die durch unterschiedliche Konzentrationen an Übergangsmetallen verursachten Interferenzen bei der Hydridherzeugung auf diese Weise zu reduzieren, muß sichergestellt sein, daß diese Übergangsmetalle bei den gewählten Betriebsparametern nicht ebenfalls auf der Arbeitselektrode abgeschieden und beim Stripping wieder oxidiert werden. Sonst werden sie nicht vom Analyten getrennt. Auch darf die Reaktion des Se bei der Durchfluß-Stripping-Analyse nicht durch diese Übergangsmetalle gestört werden.

Der Einfluß der Übergangsmetalle Ni, Co und Cu auf die Bestimmung von Se im Falle der Chronopotentiometrie wurde untersucht, indem einer Standardlösung mit 10 ng/ml Se ein zehnfacher Überschuß von 100 ng/ml des Interferenten zugesetzt wurde (Abb. 36). Für Ni und Co konnte kein signifikanter Einfluß festgestellt werden, während bei der Zugabe von 100 ng/ml an Cu eine Signalerhöhung um ca. 13 % auftrat.

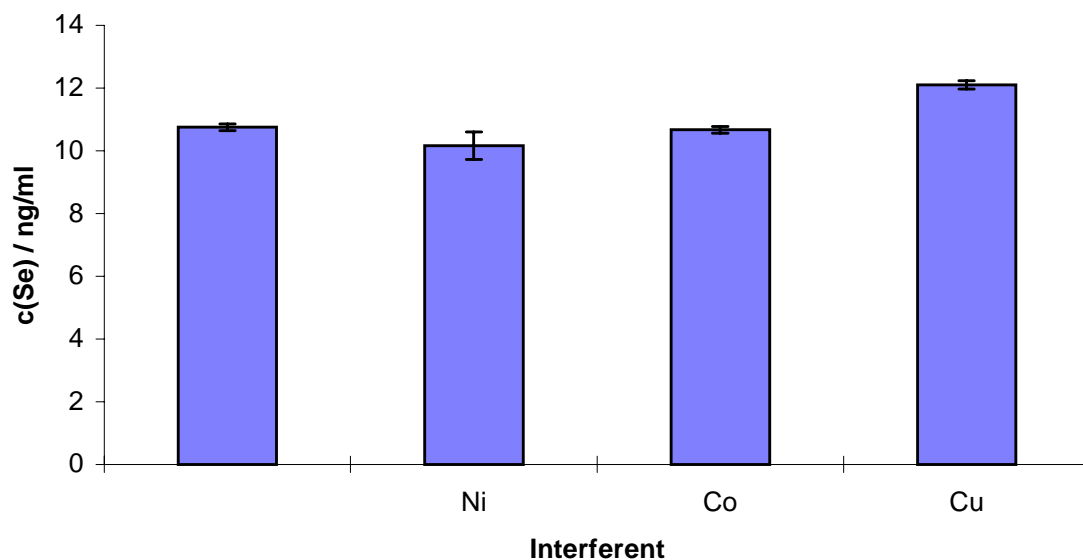


Abb. 36: Einfluß verschiedener Übergangsmetalle auf die ermittelte Konzentration an Se ($c(\text{Se}) = 10 \text{ ng/ml}$, $c(\text{Interferent}) = 100 \text{ ng/ml}$, die erste Säule des Diagramms zeigt das Ergebnis für die Standardlösung ohne Zugabe eines Interferenten)

Indem der Standardlösung mit 10 ng/ml an Se zwischen 10 und 100 ng/ml an Cu zugesetzt wurden, konnte gezeigt werden, daß bereits bei einem Zusatz von 10 ng/ml eine merkliche Signalerhöhung für Se auftritt (Abb. 37, Abb. 38). Wie in Abb. 37 zu erkennen ist, muß dies darauf zurückgeführt werden, daß Cu beim gewählten Abscheidungspotential neben Se auf der Arbeitselektrode angereichert wird und bei einem Potential von ca. 300 mV während des Strippings wieder in Lösung geht.

Mit diesen Experimenten konnte gezeigt werden, daß Ni und Co als Matrixelemente problemlos auf elektrochemischem Weg von Se getrennt werden können. Cu wird bei den gewählten Betriebsparametern zwar ebenfalls auf der mit Au beschichteten Arbeitselektrode abgeschieden, geht aber bei deutlich niedrigerem Potential als Se wieder in Lösung. Wird diese Durchflußzelle zur Voranreicherung bei der elektrochemischen Hydrierzeugung eingesetzt, kann also eine Verringerung der durch Übergangsmetalle verursachten Interferenzen erwartet werden, weil sie vom Analyten Se abgetrennt werden. Für Cu ist ein solcher Effekt vorstellbar, weil die Oxidation des Cu während des Strippings zeitlich deutlich früher erfolgt als die des Se.

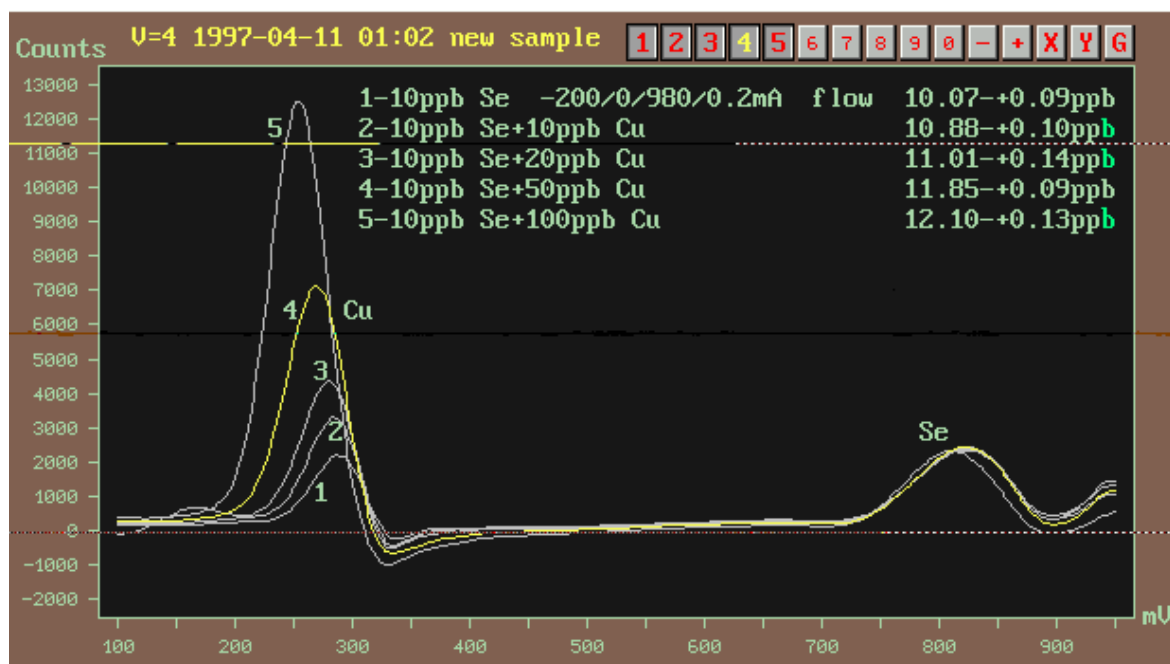


Abb. 37: Einfluß der zugesetzten Menge an Cu auf das Signal für Se ($c(\text{Se}) = 10 \text{ ng/ml}$), nach Durchführung einer automatischen Untergrundkorrektur

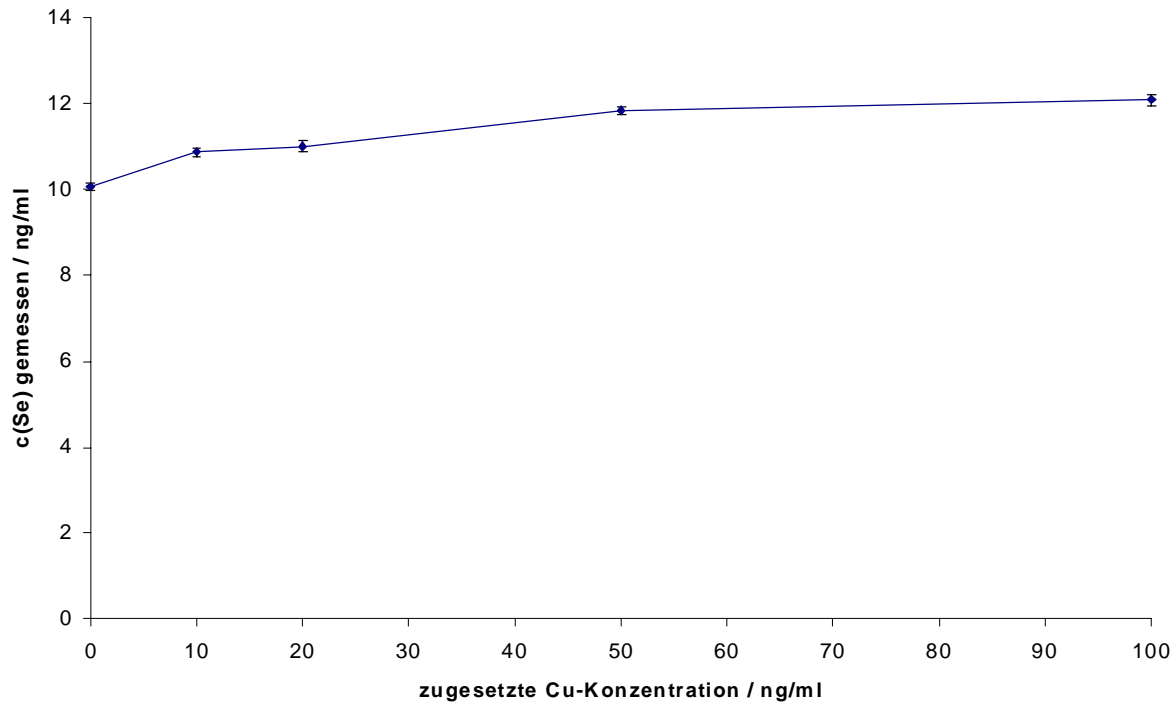


Abb. 38: Einfluß der zugesetzten Menge an Cu auf das Signal für Se bei der Durchfluß-Stripping-Chronopotentiometrie ($c(\text{Se}) = 10 \text{ ng/ml}$, Mittelwerte von je 3 Messungen)

C.2.6 Untersuchungen zur Bestimmung von Selen in Mineralwasser mit dem ECA^{flow} Model 110

Um die Möglichkeit einer Bestimmung von Se in realen Wasserproben mit dem ECA^{flow} Model 110 zu prüfen, wurde einer Mineralwasserprobe Se in unterschiedlichen Konzentrationen zugesetzt. Die Analyse wurde bei optimierten Bedingungen durchgeführt und der Zustand der mit Au beschichteten Arbeitselektrode zuvor durch Analyse einer Standardlösung von Se kontrolliert.

Die Lösungen für diese Untersuchungen wurden folgendermaßen vorbereitet: 40 ml Mineralwasser wurden 400 μl konzentrierte HNO_3 und die erforderliche Menge einer Stammlösung mit 10 $\mu\text{g/ml}$ an Se zugegeben. Diese Mischungen wurden im Wasserbad bei 60 °C ca. 30 Minuten erwärmt, um überschüssiges CO_2 zu entfernen. Nach dem Abkühlen wurde mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

Die Ergebnisse dieser Bestimmung von Se sind in Tab. 12 wiedergegeben. Für alle zugesetzten Konzentrationen an Se wurden zwei Meßreihen mit je drei Messungen

durchgeführt. Für einen Zusatz von 40 ng/ml an Se fand noch eine dritte Meßreihe statt. Diese Bestimmungen wurden als Absolutmessungen ohne Kalibrierung durchgeführt.

Tab. 12: Bestimmung von Se in einer Mineralwassermatrix mit dem ECA^{flow} Model 110

zugesetzte Se-Konzentration / ng/ml	gemessene Konzentration / ng/ml (Standardabweichung / ng/ml)	
	1. Messung	2. Messung
0	-0,04 (0,09)	0,7 (0,2)
2	1,2 (0,1)	1,91 (0,09)
5	2,78 (0,01)	4,8 (0,1)
10	10,1 (0,2)	9,2 (0,1)
20	20,08 (0,08)	18,4 (0,1)
40	40,39 (0,08)	38,16 (0,06) / 39,0 (0,1)

Bei optimalem Zustand der Arbeitselektrode ist eine richtige Bestimmung von Se in einer Mineralwassermatrix mit der Durchfluß-Stripping-Analyse im ECA^{flow} Model 110 somit möglich.

C.2.7 Untersuchungen zur Bestimmung von Selen in Mineralwasser mit dem ECA FLOW Model 120 GLP

Weitere Untersuchungen wurden mit einem Prototyp des neuen ECA FLOW Model 120 GLP durchgeführt. Dieses bietet zusätzlich die Möglichkeit einer automatischen Kalibrierung durch Zugabe einer Standardlösung zur Probenlösung. Auf diese Weise wird ein Kalibrierungskoeffizient berechnet, mit dessen Hilfe Matrixeffekte korrigiert werden sollen. Die für das ECA^{flow} Model 110 optimierten Betriebsparameter wurden für diese Messungen übernommen.

Tab. 13: Betriebsparameter für die Bestimmung von Se mit dem ECA FLOW Model 120 GLP

Parameter	Einstellung
Abscheidungspotential	0 mV
Startpotential	600 mV
Endpotential	1000 mV
Regenerierungspotential	1100 mV
„Standby“-Potential	800 mV
Ruhezeit	10 s
„Time-out“	125 s
Regenerierungszeit	20 s
Strippingstrom	0,05 mA
Probenvolumen	1 ml
Untergrundvolumen	6 ml
Spülvolumen	5 ml
Pumpe beim Stripping	EIN

Für die Bestimmung von Se erwies sich eine Beschichtung der Arbeitselektrode mit Hilfe einer Goldlösung in mehreren Schritten als vorteilhaft. Zunächst wurde die neue Elektrode in zwei Schritten mit je 25 ml Goldlösung während eines Potentialscans beschichtet. Hierfür wurden die gleichen Parameter wie bei den Messungen mit dem ECA^{flow} Model 110 (Abschnitt C.2.2) gewählt.

Anschließend konnte mit der veränderten Software dieses Geräts die Vorbereitung der Elektrode in zwei Schritten durchgeführt werden: Die Arbeitselektrode wurde 5 min bei einem konstanten Potential von -1500 mV, danach 5 min bei einem Potential von 500 mV präpariert.

Mit diesem Gerät ergaben sich Probleme bezüglich der Stabilität der Goldbeschichtung der Arbeitselektrode, weshalb generell im Kalibrierungsmodus gearbeitet wurde. Als Kalibrierungslösung wurden $0,2$ ml einer Standardlösung mit 200 ng/ml an Se verwendet. Es wurden jeweils 5 Messungen mit vorhergehender Kalibrierung durchgeführt. Die Vorbereitung der Mineralwasserproben erfolgte wie im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, wobei allerdings auf ein Erwärmen der Lösungen verzichtet wurde.

Die diesen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 14 wiedergegeben.

Tab. 14: Bestimmung von Se in einem Mineralwasser mit dem ECA FLOW Model 120 GLP

Probe	1. Messung		2. Messung	
	gemessene Konzentration / ng/ml (Standardabw. ng/ml)	Kalibrie- / rungskoeffi- zient	gemessene Konzentration / ng/ml (Standardabw. ng/ml)	Kalibrie- / rungskoeffi- zient
10 ng/ml-Standard	9,6 (0,3)	0,77	9,9 (0,8)	0,71
MW + 0 ng/ml Se	0 (0)	0,81	0 (0)	0,57
MW + 5 ng/ml Se	2,3 (0,3)	0,63	2,2 (0,4)	0,56
MW + 10 ng/ml Se	6,3 (0,6)	0,55	7,4 (0,2)	0,63
MW + 20 ng/ml Se	14 (1)	0,52	16,9 (0,4)	0,65

Aus den in Tab. 14 aufgelisteten Ergebnissen geht hervor, daß mit Hilfe der Durchfluß-Stripping-Chronopotentiometrie mit dem ECA FLOW Model 120 GLP in Mineralwasser trotz Kalibrierung keine Wiederfindungsrate von 100 % für Se erreicht werden konnte. Dies ist z. T. darauf zurückzuführen, daß aufgrund des Kurvenverlaufs ein Teil des Signals nicht für die Integration erfaßt wird. Die Signale für ein Mineralwasser, dem kein Se zugegeben wurde, sind dementsprechend negativ und werden lediglich von der Software auf den Wert 0 gesetzt. Auch weisen die Kurven für die Kalibrier- und für die Analysenprobe teilweise einen sehr unterschiedlichen Verlauf auf, so daß die Korrektur durch die Kalibrierung nicht vollständig ist. Außerdem erwies sich die geringe Stabilität der Goldoberfläche als problematisch. Wie sich an den Kalibrationskoeffizienten erkennen läßt, nimmt die Qualität der mit Au belegten Oberfläche bereits nach den ersten fünf Messungen und danach kontinuierlich ab. Durch eine weitere Optimierung des Beschichtungsprozesses können hier aber sicherlich Fortschritte erzielt werden.

C.3 Kopplung des ECA^{flow} Model 110 mit der elektrochemischen Hydriderzeugung

Nachdem die elektrochemische Hydriderzeugung als Probenzuführung für die optische Emissionsspektrometrie mit dem mikrowelleninduzierten Plasma und die Durchfluß-Stripping-Chronopotentiometrie getrennt voneinander für die Bestimmung von Se optimiert

wurden, wurde bei einer weiteren Reihe von Untersuchungen der Frage nachgegangen, ob die beiden Methoden kombiniert werden können.

Dabei sollte die Dreielektrodenzelle mit einer goldbeschichteten, porösen Arbeitselektrode zur Voranreicherung des Se und gleichzeitig zur Matrixabtrennung eingesetzt und der elektrochemischen Hydriderzeugung vorgeschaltet werden.

Der verwendete Versuchsaufbau ist in Abb. 8 (Abschnitt C) dargestellt. In der oberen Hälfte des Schemas ist die elektrochemische Voranreicherungseinheit zu erkennen, in der unteren Hälfte sind das Emissionsspektrometer und die vorgeschaltete Elektrolysezelle für die Hydriderzeugung wiedergegeben.

Die gestrichelten Linien stellen die Möglichkeiten für die Kopplung der beiden Systeme dar: Dazu wird lediglich der Ablauf der Durchflußzelle direkt mit dem Zulauf der elektrochemischen Hydriderzeugung gekoppelt. Auf diese Weise kann eine Voranreicherung erreicht werden. Im Gegensatz zu zeitlich konstanten Signalen bei der kontinuierlichen Hydriderzeugung werden hier transiente Analysensignale erzeugt. Es konnten gleichzeitig Messungen mit der Chronopotentiometrie und mit der Atomspektrometrie durchgeführt werden. Da die Probenmatrix vor der Hydriderzeugung abgetrennt wird, ist im Fall realer Proben eventuell eine Reduktion der Matrixeffekte möglich. Da auch eine Voranreicherung durchgeführt wird, sollte auch das Nachweisvermögen deutlich verbessert werden können.

Eine Kopplung der Durchfluß-Stripping-Chronopotentiometrie und der elektrochemischen Hydriderzeugung läßt sich einfach realisieren, da die für die Durchfluß-Stripping-Chronopotentiometrie verwendete Elektrolytlösung, das Säuregemisch 0,1 mol/l H_2SO_4 / 0,001 mol/l HCl, auch als Reaktionslösung für die elektrochemische Hydriderzeugung geeignet ist (siehe Abschnitt C.1.4). Außerdem kann die elektrochemische Hydriderzeugung problemlos mit der gleichen Pumprate von ca. 2,8 ml/min wie die Durchfluß-Stripping-Chronopotentiometrie betrieben werden.

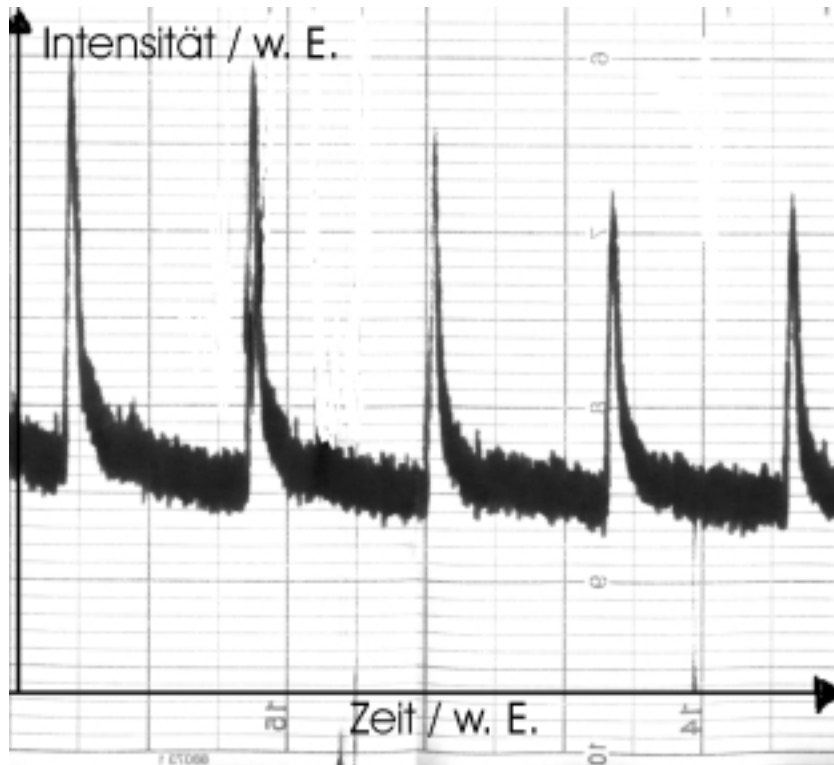


Abb. 39: Transiente Analysensignale für Se bei der Kopplung von elektrochemischer Voranreicherung und elektrochemischer Hydriderzeugung in Verbindung mit der MIP-OES ($c(\text{Se}) = 20 \text{ ng/ml}$, Probenvolumen je 5 ml)

In Abb. 39 sind die mit einem Rekorder aufgezeichneten transienten Signale dargestellt, die bei der Analyse einer Lösung mit 20 ng/ml Se erhalten wurden. Es sind fünf Wiederholungsmessungen wiedergegeben, für die jeweils 5 ml an Probenvolumen für die Anreicherung von Se verwendet wurden.

Bei dem zeitlichen Ablauf der Messungen ist bei jedem Peak ein steiler Anstieg des Signals zu erkennen, während die Signale langsam wieder auf den Blindwert zurückgehen.

Außerdem konnte im Verlauf der Wiederholungsmessungen ein Intensitätsabfall festgestellt werden. Dieser war aber auf eine Drift des Monochromators von der Wellenlänge der Se I 203,985 nm Linie zurückzuführen. Vor einer Messung wurde die Wellenlänge mit einer Standardlösung von Se im kontinuierlichen Hydriderzeugungsmodus oder mit Hilfe einer Se-Hohlkathodenlampe neu eingestellt. Doch im Verlauf von ca. 10 min wurde häufig bereits ein Abwandern und ein damit verbundener Intensitätsverlust beobachtet. Bei der kontinuierlichen elektrochemischen Hydriderzeugung in Verbindung mit der optischen Emissionsspektrometrie war dieser Effekt weniger problematisch, weil ein kontinuierliches Signal erhalten wurde, wobei eine Wellenlängenkorrektur jederzeit leicht durchgeführt werden konnte. Zur Optimierung des Systems mit elektrochemischer Voranreicherung wäre es daher

auch wünschenswert, eine Se-Hohlkathodenlampe so aufzubauen, daß sie ihre Strahlung zwischen den einzelnen Messungen, also während der Anreicherungsphase, schnell – z. B. mit Hilfe eines Spiegels - auf den Eintrittspalt des Monochromators fokussiert werden kann, um die Analysenwellenlänge beim Monochromator neu einzustellen. Auch sollten Instabilitäten teilweise durch eine Thermostatisierung des Monochromators behoben werden können.

Bereits an diesem Experiment zur Kopplung läßt sich ablesen, daß die Nachweisgrenze für Se der elektrochemischen Hydriderzeugung in Verbindung mit der optischen Emissionsspektrometrie durch eine elektrochemische Voranreicherung deutlich herabgesetzt werden kann, da ohne ausführliche Optimierung des Gesamtsystems ein gutes Linien-Untergrund-Verhältnis für eine Lösung mit 20 ng/ml an Se erzielt werden kann (Abb. 39).

C.4 Voruntersuchungen zur elektrochemischen Anreicherung und Hydriderzeugung in einer einzigen elektrochemischen Zelle

Um die Kopplung zweier elektrochemischer Zellen zur Voranreicherung einerseits und Hydriderzeugung andererseits einfacher zu gestalten, erscheint es sinnvoll, die Möglichkeit, beides in einer einzigen Zelle durchzuführen, zu prüfen. So ist die folgende Verfahrensweise vorstellbar: Se soll in einem ersten Schritt bei einem definierten Abscheidungspotential reduziert und aus der Probenlösung auf die Elektrodenoberfläche abgeschieden werden. Im zweiten Schritt soll das Potential noch weiter herabgesetzt werden, so daß es zur Wasserstoffentwicklung und Hydridbildung kommt und Se als H_2Se gasförmig freigesetzt wird.

Um diesen Verfahrensablauf in der Praxis zu realisieren, muß zunächst ein geeignetes Elektrodenmaterial gefunden werden, auf dem sich Se quantitativ abscheiden läßt. In den vorausgegangenen Experimenten konnte bereits gezeigt werden, daß diese Voraussetzung bei einer Goldelektrode erfüllt wird. Statt das Se jedoch oxidativ wieder zu lösen, wie es bei der Durchfluß-Stripping-Analyse (Abschnitt C.2) gemacht wurde, muß jetzt eine Freisetzung von H_2Se durch eine weitere Erniedrigung des angelegten Potentials erfolgen. Auf diese Weise wird Wasserstoff elektrolytisch freigesetzt und somit eine Hydridbildung ermöglicht. Das entstandene Hydrid muß dann in einem engen Zeitraum schlagartig von der Elektroden-

oberfläche freigesetzt werden, um mit der MIP-OES schmale transiente Signale mit hoher Intensität zu erhalten und ein starkes Tailing zu vermeiden.

Vorbereitende Untersuchungen zu dieser Vorgehensweise wurden an einer rotierenden Goldscheibenelektrode mit 3 mm Durchmesser mit Hilfe der sogenannten „Linear Sweep Voltammetry“ durchgeführt. Se konnte auf der Elektrodenoberfläche reduktiv abgeschieden werden und voltammetrisch nachgewiesen werden. Wurde jedoch anschließend an die Abscheidung das Potential für 20 s soweit reduziert, daß es zur H₂-Entwicklung kam (-2 V), wurde voltammetrisch nur noch ca. ein Drittel dieses Wertes wiedergefunden (Tab. 15). Dies könnte ein Hinweis darauf sein, das sich Se als H₂Se von der Elektrode gelöst hat.

Tab. 15: Untersuchung zur Hydriderzeugung an einer Au-Elektrode nach vorhergehender elektrochemischer Voranreicherung

Fläche unter dem Signal für Se ohne H ₂ -Entwicklung	Fläche unter dem Signal für Se bei H ₂ -Entwicklung (10 s)	Fläche unter dem Signal für Se bei H ₂ -Entwicklung (20 s)
$8,9 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$

Dieses vielversprechende Ergebnis läßt weitere Untersuchungen, die den Rahmen dieser Arbeiten sprengen würden, zum Thema der reduktiven Anreicherung und Hydriderzeugung in einer einzigen elektrochemischen Zelle als sehr sinnvoll erscheinen.

D Zusammenfassung und Ausblick

Für die Bestimmung von Elementen, die flüchtige Hydride bilden, wie z. B. Se, As und Sb sind oft Analysenverfahren mit einem hohen Nachweisvermögen erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ein emissionspektrometrisches sowie ein rein elektrochemisches Verfahren für die Bestimmung von Se optimiert. Außerdem wurden grundlegende Untersuchungen zu einer Kopplung der beiden Systeme mit dem Ziel der Entwicklung einer elektrochemischen Voranreicherungseinheit durchgeführt, um auf diese Weise eine Steigerung des Nachweisvermögens für Se zu erreichen.

Im ersten Abschnitt der Arbeiten wurden die Betriebsparameter der elektrochemischen Hydriderzeugung in Verbindung mit der OES an einem in Ar betriebenen Plasma in einem TE_{101} -Rechteckresonator in kontinuierlicher Betriebsweise im Hinblick auf das Linien-Untergrund-Verhältnis für Se(IV) optimiert. Als Probenzuführungssystem wurden eine miniaturisierte Elektrolysezelle mit poröser Durchflußelektrode, sowie die ebenfalls miniaturisierten Komponenten Gasflüssigkeitsseparator und Trocknungseinheit verwendet.

Es wurde eine univariante Optimierung der Leistung des Mikrowellengenerators, des Arbeitsgasdurchflusses, des Elektrolysestroms, der Konzentration an H_2SO_4 in der Katholytlösung und der Pumprate der Lösungen als Arbeitsparameter durchgeführt. Hierbei stellten sich der Einsatz von hohen Generatorleistungen und niedrigen Gasdurchflüssen als vorteilhaft heraus. Im untersuchten Bereich von 3,5 mA bis 30 mA war das Linien-Untergrund-Verhältnis für die verwendete Se I 203,985 nm Linie nahezu unabhängig vom Elektrolysestrom. Eine Erhöhung der Säurekonzentration im Katholyten im Bereich von 0,01 mol/l bis 1 mol/l an H_2SO_4 führte zu einem Anstieg des Linien-Untergrund-Verhältnisses. Dieser Effekt wurde jedoch aus Gründen der Haltbarkeit des Materials der Elektrolysezelle bei der Festlegung der Arbeitsparameter nicht ganz ausgeschöpft. Bei einer Erhöhung der Pumprate der Lösungen von 1 ml/min bis 4,5 ml/min nahm das Linien-Untergrund-Verhältnis um einen Faktor von etwa 1,75 zu. Um den Probenverbrauch in einem angemessenen Rahmen zu halten, wurde die Pumprate für weitere Messungen jedoch auf 2,5 ml/min beschränkt.

Die Anolytlösung kann für mehrere Meßtage in einem Kreislaufsystem gepumpt werden, ohne daß eine Beeinflussung der Hydriderzeugung beobachtet werden konnte. Für diesen Zweck wurde entweder eine Lösung von 0,15 mol/l an H_2SO_4 oder eine Lösung von 1 mol/l an Na_2SO_4 verwendet. Es stellte sich heraus, daß die Wahl der Anolytlösung weder einen

Einfluß auf die Linienintensität des Signals für Se noch auf die Untergrundintensität hat. Dies ist verständlich, da die an der Anode gebildeten gasförmigen Reaktionsprodukte (O_2) nicht ins Plasma gelangen.

Es wurde untersucht, welchen Einfluß die Säureart in der Katholytlösung auf die Bestimmung von Se hat. Zu diesem Zweck wurden Lösungen von Se in verschiedenen Säuremischungen aus HCl, H_2SO_4 und HNO_3 analysiert. Es konnte gezeigt werden, daß der Einfluß der verschiedenen Säuren innerhalb der Schwankungen infolge von Plasmainstabilitäten im Verlauf einer längeren Messung liegt. Der geringe Einfluß unterschiedlicher Säurezusätze zur Probenlösung ist für eine Analyse realer Proben von Vorteil, weil diese häufig bereits unterschiedliche Mengen und Arten von Säuren enthalten bzw. mit Säuren stabilisiert werden.

Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurde der Einfluß verschiedener Matrixelemente auf die Bestimmung von Se mit der elektrochemischen Hydriderzeugung in Verbindung mit der OES am MIP untersucht. Es stellte sich heraus, daß die leichten Elemente Na, K, Mg und Al die Linienintensität für Se kaum beeinflussen. Bei den Übergangsmetallen Cu, Ni und Fe ist bei einem Überschuß an Interferenten jedoch mit Signaldepressionen zu rechnen. Für den Fall von Co konnte im untersuchten Konzentrationsbereich zwischen 0,1 $\mu\text{g/ml}$ und 100 $\mu\text{g/ml}$ nur ein sehr geringer Einfluß auf die Signale für Se festgestellt werden. Die Gegenwart unterschiedlicher Mengen von anderen Hydridbildnern wie Sb, As(III), As(V) und Sn erwies sich als problematisch. Diese Elemente verursachten teilweise Signalerhöhungen, und teilweise erniedrigten sie das Signal. Insgesamt läßt sich aber feststellen, daß die mit der miniaturisierten Elektrolysezelle beobachteten Interferenzen etwa in der gleichen Größenordnung liegen wie bei der in früheren Arbeiten für die elektrochemische Hydriderzeugung verwendeten Zelle.

Nach der Optimierung der Arbeitsparameter konnte mit der miniaturisierten elektrochemischen Hydriderzeugung in Verbindung mit der OES an einem mit Ar im Rechteckresonator betriebenen MIP eine Nachweisgrenze von 0,6 ng/ml erreicht werden. Dabei war die Kalibrierkurve im Bereich zwischen 0,6 und 1000 ng/ml linear. Die Nachweisgrenze war im Vergleich mit Literaturdaten niedrig und wurde durch die Miniaturisierung nicht verschlechtert. Im Vergleich zu der vorher verwendeten größeren Elektrolysezelle [25] konnte die Nachweisgrenze sogar um ca. einen Faktor 6 verbessert werden.

Um die Möglichkeiten des Verfahrens für eine Speziation von Se in seinen verschiedenen Oxidationsstufen zu untersuchen, wurden neben Lösungen von Se(IV) auch Lösungen mit

Se(VI) und organischem Se in Form von Seleno-DL-methionin analysiert. Es stellte sich heraus, daß Se(VI) und Seleno-DL-methionin unter den gewählten Bedingungen nicht zum Hydrid reduziert werden können, daher nicht ins Plasma gelangen und daß deshalb kein Signal erhalten wird. Se(VI) kann jedoch einer Vorreduktion mit HCl bei erhöhten Temperaturen unterzogen werden. Nach der Reduktion konnte mit einer solchen Lösung im Vergleich zu einer Lösung von Se(IV) mit der gleichen Konzentration eine Wiederfindungsrate von 78 % erzielt werden. Eine getrennte Bestimmung der Selenverbindungen in den unterschiedlichen Oxidationsstufen ist mit Hilfe des vorgestellten Verfahrens also prinzipiell möglich.

Eine Speziation könnte durchgeführt werden, indem zunächst die Konzentration an Se(IV) bestimmt wird. Die Gesamtkonzentration an Se erhält man nach einer Vorreduktion des Se(VI), und durch Differenzbildung kann die Konzentration an Se(VI) ermittelt werden. Um auch organische Selenverbindungen in niedrigen Oxidationsstufe erfassen zu können, müßten diese zunächst oxidiert werden, z. B. mit Hilfe eines oxidierenden Aufschlusses.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Bestimmung von Se mit der elektrochemischen Hydridtechnik in einer miniaturisierten Elektrolysezelle in Verbindung mit der OES am MIP im Spurenbereich mit einer im Vergleich zu früher untersuchten chemischen oder elektrochemischen Hydridverfahren in einer relativ großen Zelle mit einer besseren Nachweisgrenze möglich ist. Da die elektrochemische Hydriderzeugung den Vorteil hat, daß ein tägliches Ansetzen frischer Lösungen von NaBH_4 entfällt, ist sie eine interessante Alternative zur konventionellen chemischen Hydridtechnik. Das Arbeiten ohne NaBH_4 -Lösungen stellt sowohl zeitlich als auch finanziell einen Vorteil dar. Die Kontaminationsgefahr durch Reagenzien ist wegen des Entfallens des Natriumborhydrids, aber auch da wesentlich geringere Säurekonzentrationen eingesetzt werden müssen, deutlich geringer.

In der Zukunft wäre es lohnend, diese Methode auch für die Bestimmung weiterer Elemente wie As und Sb zu optimieren und Arbeitsparameter, die eine simultane Bestimmung dieser Elemente ermöglichen, zu ermitteln. Dann sollte diese Methode für die Analyse realer Proben verwendet werden. Durch eine Kopplung des entwickelten miniaturisierten Probenzuführungssystems z. B. mit dem kürzlich entwickelten MicroStrip-Plasma [26,173] und den Einsatz eines Minispektrometers auf einer Computerkarte könnte ein sehr kompakter Aufbau für die Bestimmung der Elemente, die flüchtige Hydride bilden, realisiert werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Durchfluß-Stripping-Chronopotentiometrie an zwei verschiedenen Geräten mit einer Durchflußzelle für die Bestimmung von Se optimiert, wobei

im Absolutmodus (coulometrisch) und im Kalibrationsmodus gearbeitet wurde. Auch diese Methode erwies sich als geeignet für die Bestimmung von Se im Spurenbereich.

Um das Nachweisvermögen zu verbessern und eine Abtrennung der die Hydridbildung störenden Begleitsubstanzen zu erreichen, sollten die Möglichkeiten einer elektrochemischen Voranreicherung vor der Hydridbildung in Verbindung mit der MIP-OES untersucht werden. Der Einfluß der Übergangsmetalle Ni, Co und Cu auf die elektrochemische Bestimmung von Se wurde dabei eingehend untersucht. Bei diesen Experimenten konnte gezeigt werden, daß Ni und Co als Begleitsubstanzen von Se problemlos elektrochemisch von Se getrennt werden können. Cu wird bei den gewählten Betriebsparametern zwar ebenfalls auf der Arbeitselektrode abgeschieden, geht aber bei deutlich niedrigerem Potential wieder in Lösung als Se. Wird die elektrochemische Durchflußzelle als Voranreicherung für die elektrochemische Hydridherzeugung eingesetzt, kann hiermit also eine Verringerung der Übergangsmetallinterferenzen erwartet werden, weil diese vom Analyten abgetrennt werden.

Mit ersten Versuchen konnte gezeigt werden, daß eine Kopplung der beiden Systeme möglich ist. Dabei wurden transiente Signale für Se erhalten. Für die Zukunft wäre eine weitere Untersuchung und Optimierung der elektrochemischen Voranreicherung in Verbindung mit elektrochemischer Hydridherzeugung und MIP-OES im Hinblick auf das Nachweisvermögen und die Bestimmung weiterer Elemente, die flüchtige Hydride bilden, sehr lohnend. Die Möglichkeit, Voranreicherung und Hydridherzeugung in einer einzigen elektrochemischen Zelle durchzuführen, stellte sich ebenfalls als vielversprechend heraus.

E Geräte und Chemikalien

E.1 Verwendete Geräte

E.1.1 Mikrowelleninduziertes Plasma

Resonator	TE ₁₀₁ -Rechteckresonator nach Matusiewicz [17], Fa. AHF Analystechnik
Brennereinsatz	Suprasilrohr, innerer Durchmesser: 4 mm, äußerer Durchmesser: 6 mm
Mikrowellengenerator	2,45 GHz, maximal 300 W, GMW 24-302 DR, Fa. AHF Analystechnik

E.1.2 Spektralapparat

Monochromator	1 m Czerny-Turner-Aufstellung, Gitterkonstante $a = 1/1200$, Eingangs- und Ausgangsspaltbreite: 20 μm
Sekundärelektronenvervielfacher	1P28, 900 V, Fa. Hamamatsu
Verstärker / Integrator	LEP Ltd. Scarsdale NY
Schreiber	056-1002 (Fa. Hitachi)
Linse	Quarz, $f = 100 \text{ mm}$

E.1.3 Elektrochemische Hydriderzeugung

Elektrolysezelle	Kathode: poröser Glaskohlenstoff, Anode: Pt-Draht, Fa. Istran Ltd., Bratislava, Slowakische Republik
Labornetzgerät	DIGI 40, Fa. Voltcraft
Pumpe	Peristaltische Pumpe mit 2 Kanälen, Perimax 12, Fa. Spetec, München

E.1.4 Durchfluß-Stripping-Chronopotentiometrie

Durchflußzelle	Arbeitselektrode: poröser Glaskohlenstoff, Gegenelektrode: Pt-Draht, Referenzelektrode: Ag / AgCl, Fa. Istran Ltd., Bratislava, Slowakische Republik
Meßgeräte	1) ECA ^{flow} Model 110, 2) ECA FLOW Model 120 GLP, beide Fa. Istran Ltd., Bratislava, Slowakische Republik

E.1.5 Weitere Geräte

Voltammetrisches Meßsystem	Autolab PG STAT 10, rotierende Goldscheibenelektrode, 3 mm Durchmesser Referenzelektrode: Ag / AgCl Fa. Eco Chemie, Utrecht, Niederlande
----------------------------	---

E.2 Chemikalien

Argon 4.8	99,998 %, Fa. Messer-Griesheim
Wasser	deionisiert, 1) MilliQ Water System, Fa. Millipore 2) Modulab ModuPure Plus, Fa. Continental
Se(IV)-Stammlösung	9796, Fa. Merck
Co-Stammlösung	9986, Fa. Merck
Ni-Stammlösung	9989, Fa. Merck
Cu-Stammlösung	38564, Fa. Riedel-de Häen
Fe-Stammlösung	9972, Fa. Merck
Na-Stammlösung	6404, Fa. Merck
K-Stammlösung	9924, Fa. Merck
Mg-Stammlösung	38566, Fa. Riedel-de Häen
Al-Stammlösung	9967, Fa. Merck
As(III)-Stammlösung	38615, Fa. Riedel-de Häen
As(V)-Stammlösung	9939, Fa. Merck
Sb-Stammlösung	38583, Fa. Riedel-de Häen

Sn-Stammlösung	38583, Fa. Riedel-de Häen
Na ₂ SO ₄	6649, Fa. Merck
Na ₂ SeO ₄	S-1382, Fa. Sigma
Seleno-DL-methionin	S-3875, Fa. Sigma
H ₂ SO ₄ , 95-97 %, p. A.	0731, Fa. Merck
HNO ₃ , 65 %, p. A	0456, Fa. Merck
HCl, 32 %	319.2500, Fa. Merck

Zum Erstellen der Lösungen wurden Kolbenhubpipetten (Typ Eppendorf) und Meßkolben Klasse B (Fa. Brand) verwendet.

F Literaturverzeichnis

- [1] G. Schwedt,
„Analytische Chemie – Grundlagen, Methoden und Praxis“,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1995)
- [2] M. Otto,
„Analytische Chemie“,
Verlag Chemie, Weinheim (1995)
- [3] C. Bliefert,
„Umweltchemie“,
2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1997)
- [4] B. Welz,
„Atomabsorptionsspektrometrie“,
3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1983)
- [5] G. Kirchhoff and R. Bunsen,
„Chemical analyses by means of spectral observations“,
Poggendorff Ann. Physik **110**, 161-189 (1860)
- [6] J. A. C. Broekaert,
„Trends of development in plasma techniques for atomic spectrometric analysis: a review“,
Mikrochim. Acta **120**, 21-38 (1995)
- [7] J. A. C. Broekaert,
„Atomic Spectroscopy“
in „Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry“, Verlag Chemie, Weinheim (1994)
- [8] S. Greenfield, I. L. Jones and C. T. Berry,
„High pressure plasmas as spectroscopic emission sources“,
Analyst **89**, 713-720 (1964)
- [9] R. H. Wendt and V. A. Fassel,
„Induction-coupled plasma spectrometric excitation source“,
Anal. Chem. **37**, 920-922 (1965)
- [10] C. I. M. Beenakker,
„A cavity for microwave-induced plasmas operated in helium and argon at atmospheric

- pressure“,
Spectrochim. Acta **31B**, 483-486 (1976)
- [11] C. I. M. Beenakker and P. W. J. M. Boumans,
„Additional experience with the cylindrical TM₀₁₀ cavity for generating an MIP in helium and argon at atmospheric pressure“,
Spectrochim. Acta **33B**, 53-54 (1978)
- [12] R. Mavrodineanu and R. C. Hughes,
„Excitation in radio-frequency discharges“,
Spectrochim. Acta **19**, 1309-1317 (1963)
- [13] J. Hubert, M. Moisan and A. Ricard,
„A new microwave plasma at atmospheric pressure“,
Spectrochim. Acta **34B**, 1-10 (1979)
- [14] M. H. Abdallah, S. Coulombe, J. M. Mermet and J. Hubert,
„An assessment of an atmospheric pressure helium microwave plasma produced by a surfatron as an excitation source in atomic emission spectroscopy“,
Spectrochim. Acta **37B**, 583-592 (1982)
- [15] M. Selby and G. M. Hieftje,
Taming the surfatron,
Spectrochim. Acta **42B**, 285-298 (1987)
- [16] U. Richts, J. A. C. Broekaert, P. Tschöpel and G. Tölg,
„Comparative study of a Beenakker cavity and a surfatron in combination with electrothermal evaporation from a tungsten coil for microwave plasma optical emission spectrometry (MIP-AES)“,
Talanta **38**, 863-869 (1991)
- [17] H. Matusiewicz,
„A novel microwave plasma cavity assembly for atomic emission spectrometry“,
Spectrochim. Acta **47B**, 1221-1227 (1992)
- [18] Q. Jin, C. Zhu, M. W. Borer and G. M. Hieftje,
„A microwave plasma torch assembly for atomic emission spectrometry“,
Spectrochim. Acta **46B**, 417-430 (1991)
- [19] M. Veber, K. Cujes and S. Gomiscek,
„Determination of selenium and arsenic in mineral waters with hydride generation atomic absorption spectrometry“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **9**, 285-290 (1994)

-
- [20] L. Davidowski,
„A simple continuous-flow hydride generator for ICP-OES“,
At. Spectrosc. **15**, 140-142 (1994)
- [21] J. A. C. Broekaert and F. Leis,
„Application of two different ICP-hydride techniques to the determination of arsenic“,
Fresenius Z. Anal. Chem. **300**, 22-27 (1980)
- [22] Y. Lin, X. Wang, D. Yuan, P. Yang and B. Huang,
„Flow injection-electrochemical hydride generation technique for atomic absorption spectrometry“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **7**, 287-291 (1992)
- [23] A. Brockmann, C. Nonn and A. Golloch,
„New concept for hydride generation technique: electrochemical hydride generation“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **8**, 397-401 (1993)
- [24] C. Schickling, J. Yang and J. A. C. Broekaert,
„Optimization of electrochemical hydride generation coupled to microwave-induced plasma atomic emission spectrometry for the determination of arsenic and its use for the analysis of biological tissue samples“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **11**, 739-745 (1996)
- [25] S. Schermer,
„Bestimmung von Arsen, Antimon und Selen durch elektrochemische Hydriderzeugung in Verbindung mit der MIP-OES“,
Diplomarbeit, Universität Dortmund (1996)
- [26] A. M. Bilgic, E. Voges, U. Engel, and J. A. C. Broekaert,
„A low-power 2,45 GHz microwave induced helium plasma source at atmospheric pressure based on microstrip technology“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **15**, 579-580 (2000)
- [27] G. N. Schrauzer,
„Selen – Neue Entwicklungen aus Biologie, Biochemie und Medizin“,
3. Aufl., Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig (1998)
- [28] N. N. Greenwood and A. Earnshaw,
„Chemie der Elemente“,
1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, (1988)

-
- [29] A. F. Hollemann, E. Wiberg and N. Wiberg,
„Lehrbuch der anorganischen Chemie“,
91.-100. Aufl., Walter de Gruyter-Verlag, Berlin (1985)
- [30] E. Berman,
„Toxic metals and their analysis“,
Heyden & Son Ltd., London, (1980)
- [31] J. Dojlido and G. A. Best,
„Chemistry of water and water pollution“,
Ellis Horwood Limited, Hemel Hempstead (1993)
- [32] H. J. Einbrodt and S. Michels,
„Selen“,
in E. Merian (Hrsg.), „Metalle in der Umwelt“, Verlag Chemie, Weinheim, 541-554
(1984)
- [33] Y. K. Chau,
„Organic Group VI elements in the environment“,
in P. J. Craig (Ed.), „Organometallic compounds in the environment“, Longman Group
Limited, Harlow, 254-278 (1986)
- [34] H. G. Seiler, H. Sigel and A. Sigel (Ed.),
„Handbook on toxicity of inorganic compounds“,
Marcel Dekker Inc., New York, 581-594 (1988)
- [35] H. W. Lakin,
„Selenium in our environment“,
in E. L. Kothny (Ed.), „Trace elements in the environment“, American Chemical Society,
Washington, D. C., 97-111 (1973)
- [36] L. W. Newland,
„Arsenic, Beryllium, Selenium and Vanadium“,
in O. Hutzinger (Ed.), „The handbook of environmental chemistry“, Vol. 3 Part B,
Springer Verlag, Berlin, 27-67 (1982)
- [37] S. E. Raptis, G. Kaiser and G. Tölg,
„A survey of Se in the environment and a critical review of its determination at trace
levels“,
Fresenius Z. Anal. Chem. **316**, 105-123 (1983)
- [38] A. R. Byrne, M. Dermelj, L. Kosta and M. Tusek-Znidaric,
„Radiochemical neutron activation analysis in standardization of trace elements in

-
- biological reference materials at the nanogram level“,
Mikrochim. Acta **I**, 119-126 (1984)
- [39] M. Veber, K. Cujes and S. Gomiscek,
„Determination of selenium and arsenic in mineral waters with hydride generation atomic absorption spectrometry“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **9**, 285-290 (1994)
- [40] R. L. Adkins, N. Walsh, M. Edmunds and J. M. Trafford,
„Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric analysis of low levels of selenium in natural waters“,
Analyst **120**, 1433-1436 (1995)
- [41] J. Yang, C. Schickling, J. A. C. Broekaert, P. Tschöpel and G. Tölg,
„Evaluation of continuous hydride generation combined with helium and argon microwave induced plasmas using a surfatron for atomic emission spectrometric determination of arsenic, antimony and selenium“,
Spectrochim. Acta **50B**, 1351-1363 (1995)
- [42] F. Lunzer, R. Pereiro-Garcia, N. Bordel-Garcia and A. Sanz-Medel,
„Continuous hydride generation low-pressure microwave-induced plasma atomic emission spectrometry for the determination of arsenic, antimony and selenium“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **10**, 311-315 (1995)
- [43] E. Bulska, J. A. C. Broekaert, P. Tschöpel and G. Tölg,
„Comparative study of argon and helium plasmas in a TM₀₁₀ cavity and a surfatron and their use for hydride generation microwave-induced plasma atomic emission spectrometry“,
Anal. Chim. Acta **276**, 377-384 (1993)
- [44] E. Bulska, P. Tschöpel, J. A. C. Broekaert and G. Tölg,
„Different sample introduction systems for the simultaneous determination of As, Sb and Se by microwave-induced plasma atomic emission spectrometry“,
Anal. Chim. Acta **271**, 171-181 (1993)
- [45] M. Thompson, B. Pahlavanpour and S. J. Walton,
„Simultaneous determination of trace concentrations of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium in aqueous solution by introduction of the gaseous hydrides into an inductively coupled plasma source for emission spectrometry“,
Analyst **103**, 568-579 (1978)

-
- [46] C. Haraldsson, M. Pollak and P. Öhman,
„Simultaneous determination of antimony, arsenic and selenium in natural waters by means of hydride generation coupled to plasma source mass spectrometry“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **7**, 1183-1186 (1992)
- [47] F. Quentel and C. Elleouet,
„Speciation analysis of selenium in seawater by cathodic-stripping voltammetry“,
Electroanalysis **11**, 47-51 (1999)
- [48] L. M. de Carvalho, G. Schwedt, G. Henze and S. Sander,
„Redox speciation of selenium in water samples by cathodic-stripping voltammetry using an automated flow system“,
Analyst **124**, 1803-1809 (1999)
- [49] R. Inam, G. Somer and B. Kucukoglu,
„Determination of cadmium, lead and selenium in *Medicago sativa* herb by differential pulse stripping voltammetry“,
Analytical Sciences **15**, 493-496 (1999)
- [50] J. A. C. Broekaert and G. Tölg,
„Recent developments in atomic spectrometry methods for elemental trace determinations“,
Fresenius Z. Anal. Chem. **326**, 495-509 (1987)
- [51] P. W. Atkins,
„Physikalische Chemie“,
1. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1990)
- [52] „Wavelength tables“,
Massachusetts Institute of Technology, The M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts (1991)
- [53] A. T. Zander and G. M. Hieftje,
„Microwave supported discharges“,
Appl. Spectrosc. **35**, 357-371 (1981)
- [54] P. W. J. M. Boumans and F. J. De Boer,
„An experimental study of a 1 kW, 50 MHz RF inductively coupled plasma with pneumatic nebulizer, and a discussion of experimental evidence for a non-thermal mechanism“,
Spectrochim. Acta **32B**, 365-395 (1977)

-
- [55] K. Doerffel, R. Geyer und H. Müller,
„Analytikum“,
9. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1994)
- [56] M. W. Blades,
„Excitation mechanisms and discharge characteristics – recent developments“,
in P. W. J. M. Boumans (Ed.), „Inductively coupled plasma emission spectroscopy“, Part
2, Wiley, New York (1987)
- [57] D. Robinson and P. E. Lenn,
„Plasma diagnostics by spectroscopic methods“,
Appl. Optics **6**, 983-1000 (1967)
- [58] J. M. Mermet,
„Spectroscopic diagnostics: basic concepts“,
in P. W. J. M. Boumans (Ed.), „Inductively coupled plasma emission spectroscopy“, Part
2, Wiley, New York (1987)
- [59] P. Yang and R. M. Barnes,
„A low power oxygen inductively coupled plasma for spectrochemical analysis –
II. Plasma diagnostics“,
Spectrochim. Acta **44B**, 1093-1107 (1989)
- [60] T. Hasegawa, M. Umemoto, H. Haraguchi, C. Hsieh and A. Montaser,
„Fundamental properties of inductively coupled plasmas“,
in A. Montaser and D. W. Golightly (Ed.), „Inductively coupled plasmas in analytical
atomic spectrometry“, Verlag Chemie, Weinheim, 373-449 (1992)
- [61] M. Huang, K. A. Marshall and G. M. Hieftje,
„Electron temperatures and electron number densities measured by Thomson scattering in
the inductively coupled plasma“,
Anal. Chem. **58**, 207-210 (1986)
- [62] M. Huang and G. M. Hieftje,
„Thomson scattering from an ICP“,
Spectrochim. Acta **40B**, 1387-1400 (1985)
- [63] I. Kleinmann and J. Cajko,
„Spectrophysical properties of the plasma of a high-frequency low power discharge in
argon at atmospheric pressure“,
Spectrochim. Acta **25B**, 657 (1970)

-
- [64] L. M. Faires, B. A. Palmer and J. W. Braut,
„Line width and line shape analysis in the inductively coupled plasma by high resolution Fourier transform spectrometry“,
Spectrochim. Acta **40B**, 135-143 (1985)
- [65] N. P. Ferreira, H. G. C. Human and L. R. P. Butler,
„Kinetic temperatures and electron densities in the plasma of a side view Grimm-type glow discharge“,
Spectrochim. Acta **35B**, 287-295 (1980)
- [66] K. A. Marshall and G. M. Hieftje,
„Measurement of true gas kinetic temperatures in an inductively coupled plasma by laser-light scattering: Plenary lecture“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **2**, 567-571 (1987)
- [67] G. R. Kornblum and L. De Galan,
„Spatial distribution of the temperature and the number densities of electrons and atomic and ionic species in an inductively coupled RF argon plasma“,
Spectrochim. Acta **32B**, 71-96 (1977)
- [68] M. H. Abdallah and J. M. Mermet,
„Comparison of temperature measurements in ICP and MIP with argon and helium as plasma gas“,
Spectrochim. Acta **37B**, 391-397 (1982)
- [69] G. R. Kornblum and L. De Galan,
„Arrangement for measuring spatial distributions in an argon induction coupled RF plasma“,
Spectrochim. Acta **29B**, 249-261 (1974)
- [70] D. A. Skoog und J. J. Leary,
„Instrumental Analysis“,
Fourth Edition, Saunders College Publishing, USA (1992)
- [71] M. Margoshes and B. F. Scribner,
„The plasma jet as a spectroscopic source“,
Spectrochim. Acta **15**, 138-145 (1959)
- [72] V. V. Korolev and E. E. Vainshtein,
„The use of a plasma generator as a spectrum excitation source in spectral analysis“,
Zh. Anal. Khim. **14**, 658-662 (1959)

-
- [73] R. J. Decker,
„Some analytical characteristics of a three-electrode D. C. argon plasma source for optical emission spectrometry“,
Spectrochim. Acta **35B**, 19-31 (1980)
- [74] F. Leis, J. A. C. Broekaert and H. Wächter,
„A three-electrode direct current plasma as compared to an inductively coupled argon plasma“,
Fresenius Z. Anal. Chem. **333**, 2-5 (1989)
- [75] G. W. Johnson, H. E. Taylor and R. K. Skogerboe,
„Determination of trace elements in natural waters by the d. c. argon plasma, multielement atomic emission spectrometer (DCP-MAES) technique“,
Spectrochim. Acta **34B**, 197-212 (1979)
- [76] I. T. Urasa and F. Ferede,
„Use of direct current plasma as an element selective detector for simultaneous ion-chromatographic determination of arsenic(III) and arsenic(V) in the presence of other common anions“,
Anal. Chem. **59**, 1563-1568 (1987)
- [77] T. B. Reed,
„Induction-coupled plasma torch“,
J. Appl. Phys. **32**, 821-824 (1961)
- [78] T. B. Reed,
„Growth of refractory crystals using the induction plasma torch“,
J. Appl. Phys. **32**, 2534-2535 (1961)
- [79] DIN 38406
„Bestimmung der 24 Elemente Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sr, Ti, V, Zn und Zr durch Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) (E22)“,
Beuth Verlag, Berlin (1987)
- [80] I. B. Brenner, A. E. Watson, T. W. Steele, E. A. Jones and M. Goncalves,
„Application of an argon-nitrogen inductively-coupled radiofrequency plasma (ICP) to the analysis of geological and related materials for their rare earth contents“,
Spectrochim. Acta **36B**, 785-797 (1981)
- [81] J. A. C. Broekaert, F. Leis and K. Laqua,
„Application of an inductively coupled plasma to the emission spectroscopic

- determination of rare earths in mineralogical samples“,
Spectrochim. Acta **34B**, 73-84 (1979)
- [82] A. Aziz, J. A. C. Broekaert and F. Leis,
„Analysis of microamounts of biological samples by evaporation in a graphite furnace
and inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy“,
Spectrochim. Acta **37B**, 369-379 (1982)
- [83] A. Lemarchand, G. Labarraque, P. Masson and J. A. C. Broekaert,
„Analysis of ferrous alloys by spark ablation coupled to inductively coupled plasma
atomic emission spectrometry“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **2**, 481-484 (1987)
- [84] B. Docekal, J. A. C. Broekaert, T. Graule, P. Tschöpel and G. Tölg,
„Determination of impurities in silicon carbide powders“,
Fresenius J. Anal. Chem. **342**, 113-117 (1992)
- [85] J. A. C. Broekaert, C. Lathen, R. Brandt, C. Pilger, D. Pollmann, P. Tschöpel and G.
Tölg,
„Use of plasma atomic spectrometric methods for the analysis of ceramic powders“,
Fresenius J. Anal. Chem. **349**, 20-25 (1994)
- [86] R. Lobinski, W. Van Borm, J. A. C. Broekaert, P. Tschöpel and G. Tölg,
„Optimization of slurry nebulization inductively-coupled plasma atomic emission
spectrometry for the analysis of zirconium(IV) oxide“,
Fresenius J. Anal. Chem. **342**, 563-568 (1992)
- [87] R. Rezaaiyaan, G. M. Hieftje, G. Anderson, H. Kaiser and B. Meddings,
„Design and construction of a low-flow, low-power torch for inductively coupled plasma
spectrometry“,
Appl. Spectrosc. **36**, 626-631 (1982)
- [88] R. Rezaaiyaan and G. M. Hieftje,
Analytical characteristics of a low-flow, low-power inductively coupled plasma,
Anal. Chem. **57**, 412-415 (1985)
- [89] D. J. Kalnicky, R. N. Kniseley and V. A. Fassel,
„Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, excitation temperatures
experienced by analyte species“,
Spectrochim. Acta **30B**, 511-525 (1975)
- [90] I. Ishii and A. Montaser,
„A tutorial discussion on measurements of rotational temperature in inductively coupled

- plasmas“,
Spectrochim. Acta **46B**, 1197-1206 (1991)
- [91] J. A. C. Broekaert, F. Leis and K. Laqua,
„Some aspects of matrix effects caused by sodiumtetraborate in the analysis of rare earth minerals with the aid of inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy“,
Spectrochim. Acta **34B**, 167-175 (1979)
- [92] P. W. J. M. Boumans,
„Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy: its present and future position in analytical chemistry“,
Fresenius Z. Anal. Chem. **299**, 337-361 (1979)
- [93] R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray and C. E. Taylor,
„Inductively coupled argon plasma as ion source for mass spectrometric determination of trace elements“,
Anal. Chem. **52**, 2283-2289 (1980)
- [94] A. L. Gray,
„A plasma source for mass analysis“,
Proc. Soc. Anal. Chem. **11**, 182-183 (1974)
- [95] J. J. Giglio, J. S. Wang and J. A. Caruso,
„Evaluation of a direct-injection nebulizer (DIN) for liquid sample introduction in helium microwave-induced plasma mass spectrometry (MIP-MS)“,
Appl. Spectrosc. **49**, 314-319 (1995)
- [96] Y. X. Duan, M. Y. Hou, Z. H. Du and Q. H. Jin,
„Evaluation of the performance of microwave-induced plasma atomic absorption spectrometry (MIP-AAS)“,
Appl. Spectrosc. **47**, 1871-1879 (1993)
- [97] A. J. Baden Fuller,
„Mikrowellen“,
Vieweg & Sohn, Braunschweig (1974)
- [98] V. F. Veley,
„Modern microwave technology“,
Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1987)
- [99] J. D. Cobine and D. A. Wilbur,
„The electronic torch and related high frequency phenomena“,
J. Appl. Phys. **22**, 835-841 (1951)

-
- [100] N. H. Bings and J. A. C. Broekaert,
„The use of different plasma gases (Ar, N₂ and air) for CMP-OES: figures of merit and temperature measurements“,
Fresenius J. Anal. Chem. **355**, 242-243 (1996)
- [101] M. Seelig, N. H. Bings and J. A. C. Broekaert,
„Use of a capacitively coupled microwave plasma (CMP) with argon, nitrogen and air as working gases for atomic spectrometric elemental determinations in aqueous solutions and oils“,
Fresenius J. Anal. Chem. **360**, 161-166 (1998)
- [102] M. Seelig,
„Untersuchungen zum Einsatz des kapazitiv gekoppelten Mikrowellenplasmas zur „on-line“ Bestimmung von Schwermetallen in Luftströmen mit der optischen Emissionsspektrometrie“,
Dissertation, Universität Dortmund (2000)
- [103] J. D. Hwang, W. Masamba, B. W. Smith and J. D. Winefordner,
„Development of high power, capacitively-coupled microwave helium plasma for atomic emission spectroscopy (CMP-AES)“,
Can. J. Spectrosc. **33**, 156-160 (1988)
- [104] Q. Jin, Y. Duan and J. A. Olivares,
„Development and investigation of microwave plasma techniques in analytical atomic spectrometry“,
Spectrochim. Acta **52B**, 131-161 (1997)
- [105] U. Jecht und W. Kessler,
„Über den Anregungsmechanismus einer HF-Fackelentladung bei 2400 MHz“,
Z. Phys. **178**, 133-145 (1964)
- [106] W. Kessler und F. Gebhardt,
„Quantitative emissionsspektrometrische Bestimmung der Nebenbestandteile in Kalkstein und Dolomit mit einem Hochfrequenz-Plasmabrenner“,
Glastechn. Ber. **40**, 194-200 (1967)
- [107] J. van Calker und W. Tappe,
„Die Anwendung hochfrequenter Plasmaflammen als spektrochemische Lichtquelle“,
Arch. Eisenhüttenwes. **34**, 679-683 (1963)
- [108] W. R. L. Masamba, A. H. Ali and J. D. Winefordner,
„Temperature and electron density measurements in a helium/hydrogen capacitively

-
- coupled microwave plasma“,
Spectrochim. Acta **47B**, 481-491 (1992)
- [109] A. H. Ali and J. D. Winefordner,
„Microsample introduction by tungsten filament electrode into capacitively coupled microwave plasma for atomic emission spectroscopy: Analytical figures of merit“,
Anal. Chim. Acta **264**, 327-332 (1992)
- [110] A. Disam, P. Tschöpel und G. Tölg,
„Emissionsspektrometrische Bestimmung von Elementspuren in wäßrigen Lösungen mit einem mantelgasstabilisierten, kapazitiv angekoppelten Mikrowellenplasma (CMP)“,
Fresenius Z. Anal. Chem. **310**, 131-143 (1982)
- [111] P. W. J. M. Boumans, F. J. de Boer, J. Dahmen, H. Hoelzel and A. Meier,
„A comparative investigation of some analytical performance characteristics of an ICP and a CMP for solution analysis by emission spectrometry“,
Spectrochim. Acta **30B**, 449-469 (1975)
- [112] M. W. Wensing, B. W. Smith and J. D. Winefordner,
„Capacitively coupled microwave plasma atomic emission spectrometer for the determination of lead in whole blood“,
Anal. Chem. **66**, 531-535 (1994)
- [113] M. W. Wensing, D. Y. Liu, B. W. Smith and J. D. Winefordner,
„Determination of lead in whole blood using a capacitively coupled microwave plasma atomic emission spectrometer“,
Anal. Chim. Acta **299**, 1-7 (1994)
- [114] W. R. L. Masamba, B. W. Smith and J. D. Winefordner,
„Direct introduction of steel samples into a capacitively coupled microwave plasma for atomic emission spectrometry“,
Appl. Spectrosc. **46**, 1741-1744 (1992)
- [115] I. Atsuya,
„Determination of chromium in iron and steels by U.H.F. plasma-torch spectrometry“,
Anal. Chim. Acta **74**, 1-9 (1975)
- [116] I. Atsuya and K. Akatsuka,
„Determination of manganese in iron and steels by U.H.F. plasma-torch emission spectrometry“,
Anal. Chim. Acta **81**, 61-67 (1976)

-
- [117] I. Atsuya and K. Akatsuka,
„Determination of trace amounts of arsenic using a capacitively coupled microwave plasma combined with hydride generation: application to sewage sludge, iron and steels“,
Spectrochim. Acta **36B**, 747-755 (1981)
- [118] H. Uchida, A. Berthod and J. D. Winefordner,
Determination of non-metallic elements by capacitively coupled helium microwave plasma atomic emission spectrometry with capillary gas chromatography,
Analyst **115**, 933-937 (1990)
- [119] B. M. Spencer, A. R. Raghani and J. D. Winefordner,
„Investigation of halogen determination in a helium capacitively coupled microwave plasma atomic emission spectrometer“,
Appl. Spectrosc. **48**, 643-646 (1994)
- [120] H. Uchida, P. A. Johnson and J. D. Winefordner,
„Evaluation of the capacitively coupled helium microwave plasma as an excitation source for the determination of inorganic and organic tin“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **5**, 81-85 (1990)
- [121] J.-O. Burman and K. Boström,
„Comparison of different plasma excitation and calibration methods in the analysis of geological materials by optical emission spectrometry“,
Anal. Chem. **51**, 516-520 (1979)
- [122] Q. Jin, Y. Duan and J. A. Olivares,
„Development and investigation of microwave plasma techniques in analytical atomic spectrometry“,
Spectrochim. Acta **52B**, 131-161 (1997)
- [123] G. Wünsch, G. Hegenberg und N. Czech,
„Das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma (CMP) als Atomisierungsquelle in der Atomabsorptions-Spektralanalyse“,
Spectrochim. Acta **38B**, 1135-1141 (1983)
- [124] J. A. C. Broekaert, N. H. Bings, C. Prokisch and M. Seelig,
„A close-up of three microwave plasma sources in view of improved element-specific detection in liquid chromatography“,
Spectrochim. Acta **53B**, 331-338 (1998)

-
- [125] R. K. Skogerboe and G. N. Coleman,
„Microwave plasma emission spectrometry“,
Anal. Chem. **48**, 611A-622A (1976)
- [126] S. Greenfield, H. McD. McGeachin and P. B. Smith,
„Plasma emission sources in analytical spectroscopy – II“,
Talanta **22**, 553-562 (1975)
- [127] H. Kawaguchi and B. L. Vallee,
„Microwave excitation emission spectrometry. Determination of picogram quantities of
metals in metalloenzymes“,
Anal. Chem. **47**, 1029-1034 (1975)
- [128] H. Kawaguchi, I. Atsuya and B. L. Vallee,
„Interelement effects and a possible excitation mechanism in a low-pressure microwave
induced helium plasma“,
Anal. Chem. **49**, 266-270 (1977)
- [129] J. P. J. van Dalen, P. A. de Lezenne Coulander and L. de Galan,
„Improvements of a cylindrical TM₀₁₀ cavity for an atmospheric pressure microwave-
induced plasma“,
Spectrochim. Acta **33B**, 545-549 (1978)
- [130] A. Aziz, J. A. C. Broekaert and F. Leis,
„A contribution to the analysis of microamounts of biological samples using a
combination of graphite furnace and microwave induced plasma atomic emission
spectroscopy“,
Spectrochim. Acta **37B**, 381-389 (1982)
- [131] E. I. Brooks and K. I. Timmins,
„Sample introduction device for use with a microwave-induced plasma“,
Analyst **110**, 557-558 (1985)
- [132] G. Heltai, J. A. C. Broekaert, F. Leis and G. Tölg,
„Study of a toroidal argon and a cylindrical helium microwave induced plasma for
analytical atomic emission spectrometry – I. Configurations and spectroscopic
properties“,
Spectrochim. Acta **45B**, 301-311 (1990)
- [133] A. Bollo-Kamara and E. G. Coddig,
„Considerations in the design of a microwave induced plasma utilizing the TM₀₁₀ cavity

-
- for optical emission spectrometry“,
Spectrochim. Acta **36B**, 973-982 (1981)
- [134] D. Kollotzek, P. Tschöpel und G. Tölg,
„Lösungsemissionsspektrometrie mit mikrowelleninduzierten Mehrfaden- und Hohlzylinderplasmen – I. Die radiale Verteilung von Signal- und Untergrundintensitäten“,
Spectrochim. Acta **37B**, 91-96 (1982)
- [135] D. Kollotzek, P. Tschöpel and G. Tölg,
„Three filament and toroidal microwave-induced plasma as radiation sources for emission spectrometric analysis of solutions and gaseous samples – II. Analytical performance“,
Spectrochim. Acta **39B**, 625-636 (1984)
- [136] G. Heltai, J. A. C. Broekaert, P. Burba, F. Leis, P. Tschöpel and G. Tölg,
„Study of a toroidal argon MIP and a cylindrical He MIP for atomic emission spectrometry – II: Combination with graphite furnace vaporization and use for analysis of biological samples“,
Spectrochim. Acta **45B**, 857-866 (1990)
- [137] G. R. Ducatte and G. L. Long,
„Effect of carbon dioxide and hydrogen on nonmetal emission intensities in a helium microwave-induced plasma“,
Appl. Spectrosc. **48**, 493-501 (1994)
- [138] T. Nakahara, T. Mori, S. Morimoto and H. Ishikawa,
„Continuous-flow determination of aqueous sulfur by atmospheric-pressure helium microwave-induced plasma atomic emission spectrometry with gas-phase sample introduction“,
Spectrochim. Acta **50B**, 393-403 (1995)
- [139] J. M. Gelhausen and J. W. Carnahan,
„Determination of aqueous fluoride with a helium microwave-induced plasma and flow injection analysis“,
Anal. Chem. **61**, 674-677 (1989)
- [140] R. Lobinski and F. C. Adams,
„Recent advances in speciation analysis by capillary gas chromatography microwave induced plasma atomic emission spectrometry“,
Trends Anal. Chem. **12**, 41-49 (1993)

-
- [141] E. Bulska,
„Microwave-induced plasma as an element specific detector for speciation studies at the trace level“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **7**, 201-210 (1992)
- [142] T. M. Dowling, J. A.k Seelig, H. Feuerbacher, P. C. Uden,
„Microwave induced plasma – atomic emission detection for organometallic gas and supercritical-fluid chromatography“,
in P. C. Uden (Ed.), „Element-specific chromatographic detection by atomic emission spectroscopy“, Washington D. C., ACS symposium series, 90-104 (1992)
- [143] D. Kollotzek, D. Oechsle, P. Tschöpel and G. Tölg,
„Application of a mixed-gas microwave induced plasma as an on-line element-specific detector in high-performance liquid chromatography“,
Fresenius Z. Anal. Chem. **318**, 485-489 (1984)
- [144] K. Bächmann, U. Hamm, A. Werner, P. Tschöpel and G. Tölg,
„The microwave induced plasma as a detector for inorganic volatile compounds after separation by gaschromatography“,
in R. M. Barnes (Ed.), „Developments in atomic plasma spectrochemical analysis“, Heyden and Son Ltd. 361-368 (1981)
- [145] G. L. Long, G. R. Ducatte and E. D. Lancaster,
„Helium microwave-induced plasmas for element specific detection in chromatography“,
Spectrochim. Acta **49B**, 75-87 (1994)
- [146] K. Cammann, L. Lendro, H. Feuerbacher and K. Ballschmiter,
„Power modulated microwave-induced plasma with enhanced sensitivity and practicability as an element-specific GC-detector“,
Fresenius Z. Anal. Chem. **316**, 194-200 (1983)
- [147] G. B. Limentani and P. C. Uden,
„High resolution gas liquid chromatography of organoarsenic compounds“,
J. Chromatogr. **325**, 53-60 (1985)
- [148] J. Szpunar-Lobinska and M. Ceulemans,
„Flow-injection sample preparation for organotin speciation analysis of water by capillary gas chromatography-microwave-induced plasma atomic emission spectrometry“,
Anal. Chim. Acta **278**, 99-113 (1993)

-
- [149] P. Lansens, C. Meuleman, C. Carais Laino and W. Baeyens,
„Comparative study of microwave-induced plasma atomic emission spectrometry and atomic fluorescence spectrometry as gas chromatographic detection for the determination of methylmercury in biological samples“,
Appl. Spectrosc. **7**, 45-51 (1993)
- [150] N. Kovacic and T. L. Ramus,
„Application of a microwave-induced plasma atomic emission detector for quantification of halogenated compounds by gas chromatography“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **7**, 999-1005 (1992)
- [151] M. Caetano, R. E. Golding and E. A. Key,
„Factorial analysis and response surface of a gas chromatography microwave-induced plasma system for the determination of halogenated compounds“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **7**, 1007-1011 (1992)
- [152] P. S. Moussounda, P. Ranson and J. M. Mermet,
„Spatially resolved spectroscopic diagnostics of an argon MIP produced by a surface wave propagation (surfatron)“,
Spectrochim. Acta **40B**, 641-651 (1985)
- [153] M. Selby, P. Rezaiyaan and G. M. Hieftje,
„Spatial emission properties of a surface-wave-sustained plasma (surfatron) in helium“,
Appl. Spectrosc. **41**, 749-761 (1987)
- [154] J. Cotrino, M. Saez, M. C. Quintero, A. Menendez, E. Sanchez Uria and A. Sanz Medel,
„Spectroscopic determination of fundamental parameters in an argon microwave-induced plasma (surfatron) at atmospheric pressure“,
Spectrochim. Acta **47B**, 425-435 (1992)
- [155] J. A. C. Broekaert,
„Mikrowellenplasmen für die Atomspektrometrie“,
CLB **43**, 319-323 (1992)
- [156] L. J. Galante, M. Selby and G. M. Hieftje,
„A low-power surfatron source for the atomic-emission-spectrometric detection of nonmetals in aqueous solution“,
Appl. Spectrosc. **42**, 559-567 (1988)
- [157] R. L. A. Sing and J. Hubert,
„Noise characterization of a “surfatron” MIP and the implications for Fourier-

-
- transform-based detection in GC-MIP-AES“,
Appl. Spectrosc. **44**, 1605-1612 (1990)
- [158] H. Matusiewicz,
„Design considerations and preliminary characterization of a microwave induced
plasma atomic emission spectrometry system“,
Chem. Anal. **40**, 667-674 (1995)
- [159] H. Matusiewicz and R. E. Sturgeon,
„Liquid cooling of a torch for microwave-induced plasma spectrometry“,
Spectrochim. Acta **48B**, 515-519 (1993)
- [160] H. Matusiewicz and R. E. Sturgeon,
„Slurry sample introduction with microwave induced plasma atomic emission
spectrometry“,
Spectrochim. Acta **48B**, 723-727 (1993)
- [161] H. Matusiewicz,
„Use of the Hildebrand grid nebulizer as a sample introduction system for microwave-
induced plasma spectrometry“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **8**, 961-964 (1993)
- [162] F. Leis and J. A. C. Broekaert,
„A high power microwave induced plasma for the analysis of solutions“,
Spectrochim. Acta **39B**, 1459-1463 (1984)
- [163] Q. Jin, H. Zhang, Y. Wang, X. Yuan and W. Yang,
„Study of analytical performance of a low-powered microwave plasma torch in atomic
emission spectrometry“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **9**, 851-856 (1994)
- [164] R. Pereiro, M. Wu, J. A. C. Broekaert and G. M. Hieftje,
„Direct coupling of continuous hydride generation with microwave plasma torch atomic
emission spectrometry for the determination of arsenic, antimony and tin“,
Spectrochim. Acta **49B**, 59-73 (1994)
- [165] Y. Duan, Y. Li, X. Tian, H. Zhang and Q. Jin,
„Analytical performance of the microwave plasma torch in the determination of rare-
earth elements with optical-emission spectrometry“,
Anal. Chim. Acta **295**, 315-324 (1994)
- [166] X. H. Huang,
„Emission spectra of the rare-earth elements lanthanum, neodymium, praseodymium

-
- and europium with a microwave plasma torch (MPT)“,
Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi **15**, 75-76 (1995)
- [167] F. Liang, D. X. Zhang, Y. H. Lei, H. Q. Zhang and Q. H. Jin,
„Determination of selected noble metals by MPT-AES using as pneumatic nebulizer“,
Microchem. J. **52**, 181-187 (1995)
- [168] H. Q. Zhang, D. M. Ye, J. H. Zhao, J. L. Yu, R. Z. Men, Q. H. Jin and D. F. Dong,
„Flow injection sample introduction into microwave plasma“,
Microchem. J. **53**, 69-78 (1996)
- [169] Y. X. Duan, X. G. Du, Y. M. Li and Q. H. Jin,
„Characterization of a modified, low-power argon microwave plasma torch (MPT) as an
atomization cell for atomic-fluorescence spectrometry“,
Appl. Spectrosc. **49**, 1079-1085 (1995)
- [170] B. W. Pack, J. A. C. Broekaert, J. P. Guzowski, J. Poehlman and G. M. Hieftje,
Determination of halogenated hydrocarbons by helium microwave plasma torch time-
of-flight mass spectrometry coupled to gas chromatography,
Anal. Chem. **70**, 3957-3963 (1998)
- [171] Y. Madrid, M. W. Borer, C. Zhu, Q. H. Jin and G. M. Hieftje,
Noise characterization of the microwave plasma torch (MPT) source,
Appl. Spectrosc. **48**, 994-1002 (1994)
- [172] C. Prokisch, A. M. Bilgic, E. Voges, J. A. C. Broekaert, J. Jonkers, M. van Sande and J.
A. M. van der Mullen,
„Photographic plasma images and electron number density as well as electron
temperature mappings of a plasma sustained with a modified argon microwave plasma
torch (MPT) measured by spatially resolved Thomson scattering“,
Spectrochim. Acta **54B**, 1253-1266 (1999)
- [173] U. Engel, A. M. Bilgic, O. Haase, E. Voges, J. A. C. Broekaert,
A microwave-induced plasma based on microstrip technology and its use for the atomic
emission spectrometric determination of mercury with the aid of the cold-vapour
technique,
Anal. Chem. **72**, 193-197 (2000)
- [174] K. Doerffel und R. Geyer,
„Analytikum“,
8. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1990)

-
- [175] C. A. Bye and A. Scheeline,
„Two-dimensional array detectors for plasma diagnostics“,
in J. V. Sweedler, K. L. Ratzlaff and M. B. Denton: „Charge-transfer devices in
spectroscopy“,
Verlag Chemie, Weinheim (1994)
- [176] U. Engel, C. Prokisch, E. Voges, G. M. Hieftje and J. A. C. Broekaert,
„Spatially resolved measurements and plasma tomography with respect to the rotational
temperatures for a microwave plasma torch“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **13**, 955-961 (1998)
- [177] R. F. Browner and A. W. Boorn,
„Sample introduction: the achilles' heel of atomic spectroscopy?“,
Anal. Chem. **56**, 787A-789A (1984)
- [178] R. F. Browner and A. W. Boorn,
„Sample introduction techniques for atomic spectroscopy“,
Anal. Chem. **56**, 875A-888A (1984)
- [179] A. Aziz, J. A. C. Broekaert, K. Laqua and F. Leis,
„A study of direct analysis of solid samples using spark ablation combined with
excitation in an inductively coupled plasma“,
Spectrochim. Acta **39B**, 1091-1103 (1984)
- [180] J. A. C. Broekaert,
„Atomic spectroscopic analysis of solids – direct or digestion“,
Anal. Proc. **27**, 336-338 (1990)
- [181] K. Dittrich and L. Wennrich,
„Laser vaporization in atomic spectrometry“,
in J. Sneddon (Ed.), „Analytical Spectroscopy Library – Vol. 4, Sample introduction in
atomic spectroscopy“, Elsevier, Amsterdam (1990)
- [182] R. E. Russo,
„Laser Ablation“,
Appl. Spectrosc. **9**, 14A-28A (1995)
- [183] D. L. McCurdy, A. E. Weber, S. K. Hughes and R. C. Fry,
„Slurry atomization“,
in J. Sneddon (Ed.), „Sample introduction in atomic spectroscopy“, Elsevier,
Amsterdam (1990)

-
- [184] M. Cresser,
„Pneumatic nebulization“,
in J. Sneddon (Ed.), „Sample introduction in atomic spectroscopy“, Elsevier,
Amsterdam (1990)
- [185] S. Nukiyama and Y. Tanasawa,
„Experiments on the atomization of liquids in an air stream“,
E. Hope, Transl., Defense Research Board Department of National Defense, Ottawa,
Ontario, Kanada (1950)
- [186] A. Canals, V. Hernandis and R. F. Browner,
„Experimental evaluation of the Nukiyama-Tanasawa equation for pneumatically
nebulizers used in plasma atomic emission spectrometry“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **5**, 61-66 (1990)
- [187] C. Robles, J. Mora and A. Canals,
„Experimental evaluation of the Nukiyama-Tanasawa equation for pneumatically
generated aerosols used in flame atomic spectrometry“,
Appl. Spectrosc. **46**, 669-676 (1992)
- [188] J. A. C. Broekaert and P. W. J. M. Boumans,
„Sample introduction methods in ICP-AES“,
in P. W. J. M. Boumans (Ed.), „Inductively coupled plasma emission spectroscopy –
Part1, Methodology, instrumentation and performance“, Wiley, New York (1987)
- [189] A. Gustavsson,
„The determination of some nebulizer characteristics“,
Spectrochim. Acta **39B**, 743-746 (1984)
- [190] G. L. Moore, P. J. Humphries-Cuff and A. E. Watson,
„The transport efficiency of a GMK-nebulizer in emission spectrometry using an ICP“,
ICP Inf. Newsl. **9**, 763-778 (1984)
- [191] H. Berndt,
„High pressure nebulization: a new way of sample introduction in atomic
spectroscopy“,
Fresenius Z. Anal. Chem. **331**, 321-323 (1988)
- [192] S. K. Luo and H. Berndt
„Sample introduction in ICP spectrometry by hydraulic high-pressure nebulization“,
Spectrochim. Acta **49B**, 485-492 (1994)

-
- [193] H. Berndt, G. Schaldach, B. Y. Spivakov and V. M. Shkinev,
„Atomic absorption determination of Cd, Co, Cu, Fe and Ni in viscous solutions of poly(ethyleneimine) using a high-pressure flow and nebulization system for sample introduction“,
Fresenius J. Anal. Chem. **345**, 428-431 (1993)
- [194] H. Berndt and A. Müller,
„Reduction of matrix interferences and improvement of detection power in flame AAS by a high-performance flow / hydraulic high-pressure nebulization system for introduction (HPF-HHPN)“,
Fresenius J. Anal. Chem. **345**, 18-24 (1993)
- [195] K. W. Olson, W. J. Haas and V. A. Fassel,
„Multielement detection limits and sample nebulization efficiencies of an improved ultrasonic nebulizer and a conventional pneumatic nebulizer in ICP-AES“,
Anal. Chem. **49**, 632-637 (1977)
- [196] O. T. Akinbo and J. W. Carnahan,
„Investigation of a flat sheet membrane desolvator for aqueous solvent removal with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“,
Talanta **45**, 137-146 (1997)
- [197] N. G. Sundin, J. F. Tyson, C. P. Hanna and S. A. McIntosh,
„The use of Nafion dryer tubes for moisture removal in flow injection chemical vapor generation atomic absorption spectrometry“,
Spectrochim. Acta **50B**, 369-375 (1995)
- [198] K. Dittrich, H. Berndt, J. A. C. Broekaert, G. Schaldach and G. Tölg,
„Comparative study of injection into a pneumatic nebulizer and tungsten coil electrothermal vaporization for the determination of rare earth elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **3**, 1105-1110 (1988)
- [199] D. L. Millard, H. C. Shan and G. F. Kirkbright,
„Optical emission spectrometry with an inductively coupled radiofrequency argon plasma source and sample introduction with a graphite rod electrothermal vaporization device“,
Analyst **105**, 502-508 (1980)
- [200] E. H. Evans, J. A. Caruso and R. D. Satzger,
„Evaluation of tantalum-tip electrothermal vaporization sample introduction device for

- microwave-induced plasma mass spectrometry and atomic emission spectrometry“, *Appl. Spectrosc.* **45**, 1478-1484 (1991)
- [201] H. Matusiewicz,
„Thermal vaporization for inductively coupled plasma optical emission spectrometry“, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1**, 171-184 (1986)
- [202] W. B. Robbins and J. A. Caruso,
„Development of hydride generation techniques for atomic spectroscopic analysis“, *Anal. Chem.* **51**, 889A-894A (1979)
- [203] X.-C. Le, W. R. Cullen and K. J. Reimer,
„Effect of cysteine on the speciation of arsenic by using hydride generation atomic absorption spectrometry“, *Anal. Chim. Acta* **285**, 277-285 (1994)
- [204] W.-W. Ding and R. E. Sturgeon,
„Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of arsenic and selenium in sea water by graphite furnace atomic absorption with in situ concentration“, *Spectrochim. Acta* **51B**, 1325-1334 (1996)
- [205] X.-C. Le, W. R. Cullen, K. J. Reimer and I. D. Brindle,
„A new continuous hydride generator for the determination of arsenic, antimony and tin by hydride generation atomic absorption spectrometry“, *Anal. Chim. Acta* **258**, 307-315 (1992)
- [206] C. Schickling,
„Optische Emissionsspektrometrie mit zwei mikrowelleninduzierten Plasmen (Surfatron, TE₁₀₁-Resonator) in Verbindung mit verschiedenen Probenzuführungstechniken zur Bestimmung von Elementspuren in biologischen Proben“
Dissertation, Universität Dortmund (1996)
- [207] A. Meyer, C. Hofer, G. Tölg, S. Raptis und G. Knapp,
„Elementstörungen bei der spurenanalytischen Selen-Bestimmung nach dem Hydrid-AAS-Verfahren“, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **296**, 337-344 (1979)
- [208] M. Walcerz, E. Bulska and A. Hulanicki,
„Study of some interfering processes in the arsenic, antimony and selenium determination by hydride generation atomic absorption spectrometry“, *Fresenius J. Anal. Chem.* **346**, 622-626 (1993)

-
- [209] W.-W. Ding and R. E. Sturgeon,
„Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of total antimony in natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry with in situ concentration“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **11**, 225-230 (1996)
- [210] D. M. Hueber and J. D. Winefordner,
„A flowing electrolytic hydride generator for continuous sample introduction in atomic spectrometry“,
Anal. Chim. Acta **316**, 129-144 (1995)
- [211] D. Schaumlöffel and B. Neidhart,
„A FIA system for arsenic(III) / arsenic(V) determination with electrochemical hydride generation and AAS detection“,
Fresenius J. Anal. Chem. **354**, 866-869 (1996)
- [212] F. Laborda, E. Bolea and J. R. Castillo,
„Tubular electrolytic hydride generator for continuous- and flow-injection sample introduction in atomic-absorption spectrometry“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **15**, 103-107 (2000)
- [213] E. Beinrohr,
„Electrolytic sample pretreatment in atomic spectrometry: a review“,
Mikrochim. Acta **120**, 39-52 (1995)
- [214] W.-W. Ding and R. E. Sturgeon,
„Interference of copper and nickel on electrochemical hydride generation“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **11**, 421-425 (1996)
- [215] U. Pyell, A. Dworschak, F. Nitschke and B. Neidhart,
„Flow injection electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry (FI-EHG-AAS) as a simple device for the speciation of inorganic arsenic and selenium“,
Fresenius J. Anal. Chem. **363**, 495-498 (1999)
- [216] E. Denkhaus, A. Golloch, T. U. Kampen, M. Nierfeld and U. Telgheder,
„Electrolytic hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry – in situ trapping of arsenic on different pre-conditioned end-heated graphite tubes“,
Fresenius J. Anal. Chem. **361**, 733-737 (1998)
- [217] L. F. R. Machado, A. O. Jacintho, A. A. Menegário, E. A. G. Zagatto and M. F. Giné,
„Electrochemical and chemical processes for hydride generation in flow injection ICP-

-
- MS: determination of arsenic in natural waters“,
J. Anal. Atom. Spectrom. **13**, 1343-1346 (1998)
- [218] K. Doerffel,
„Statistik in der analytischen Chemie“,
3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1984)
- [219] H. Kaiser und H. Specker,
„Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren“,
Z. Anal. Chem. **149**, 46-66 (1956)
- [220] E. Hering, R. Martin und M. Stohrer,
„Physik für Ingenieure“,
3. Aufl., VDI-Verlag, Düsseldorf (1989)
- [221] L. Jurica, A. Manova, J. Dzurov, E. Beinrohr and J. A. C. Broekaert,
„Calibrationless flow-through stripping coulometric determination of arsenic(III) and total arsenic in contaminated water samples after microwave assisted reduction of arsenic(V)“,
Fresenius J. Anal. Chem. **366**, 260-266 (2000)
- [222] E. Beinrohr, P. Csemi, F. Rojas and H. Hofbauerova,
„Determination of manganese in water samples by galvanostatic stripping chronopotentiometry in a flow-through cell“,
Analyst **119**, 1355-1359 (1994)
- [223] E. Beinrohr, P. Csemi, A. Manova and J. Dzurov,
„Absolute analysis of trace metals through galvanostatic stripping chronopotentiometry with signal accumulation“,
Fresenius J. Anal. Chem. **349**, 625-632 (1994)
- [224] E. Beinrohr, M. Cakrt, J. Dzurov, L. Jurica and J. A. C. Broekaert,
„Simultaneous calibrationless determination of zinc, cadmium, lead and copper by flow-through stripping chronopotentiometry“,
Electroanalysis **11**, 1137-1144 (1999)
- [225] E. Beinrohr, M. Cakrt, J. Dzurov, P. Kottas and E. Kozakova,
„Calibrationless determination of mercury by flow-through stripping coulometry“,
Fresenius J. Anal. Chem. **356**, 253-258 (1996)