

# **Anwendungen und Interferenzen der Fließinjektions-Kaltdampftechnik (FI-CV) zur Bestimmung von Quecksilber und Iodid**

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

vorgelegt von  
**Dipl. Chem. Oliver Haase**  
aus Holzwickede

Referent: Prof. Dr. J. A. C. Broekaert  
Korreferent: Prof. Dr. M. Spiteller

Universität Dortmund  
2001

Der experimentelle Teil der vorliegenden Dissertation wurde von April 1997 bis April 2000 im Fachbereich Chemie, Arbeitskreis Analytische Chemie der Universität Dortmund unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. A. C. Broekaert durchgeführt, dem ich hiermit für die interessante Aufgabenstellung und gute Betreuung danken möchte.

Herrn Prof. Dr. M. Spittler danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Der Firma Spectro Analytical Instruments GmbH (Kleve) danke ich für die zur Verfügung gestellten Geräte. Den Herren Dr. Kregel-Rothensee und H. Pyrlík, beide ehemalige Mitarbeiter der Firma Spectro Analytical Instruments GmbH, danke ich für die wissenschaftliche und technische Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Dr. R. Stahl von der Bitterfelder Chlor-Alkali GmbH (Bitterfeld) bin ich für die zur Verfügung gestellten Proben zu Dank verpflichtet. Der Firma Agrar- und Umweltanalytik (Jena) danke ich für die freundlicherweise überlassenen Standardreferenzmaterialien.

Ich danke Herrn M. W. S. Jawish vom Arbeitskreis für angewandte Chemie der Universität Aleppo (Syrien) für die gute Zusammenarbeit und die vielen Anregungen während seines Auslandspraktikums im Rahmen des Projektes „Indirekte Bestimmung von Iodid“.

Herrn Dr. U. Engel danke ich für die konstruktive und erfolgreiche Kooperation im Rahmen des „FI-CV/MSP-OES“ Projektes. Auch den anderen Mitarbeitern des Arbeitskreises Analytische Chemie, die zu einer konstruktiven und angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen haben, möchte ich danken.

Allen Mitarbeitern der „Texas Environmental Analytical Laboratories“ der Firma Dow Chemical (Freeport, Texas, USA), insbesondere Herrn Dr. S. J. Gluck und Frau M. E. Sonnier, danke ich ganz herzlich für die Unterstützung während meines sechsmonatigen Aufenthalts in Texas.

Frau Dr. A. Kehden und Herr Dipl. Chem. T. Ebbinghaus haben sich mit der Revision dieser Arbeit auseinandergesetzt, ich danke Ihnen für die große Hilfe.

Das Fundament dieser Arbeit war stets meine Familie. Ohne meine Eltern, die mich immer in jeder Hinsicht unterstützt haben, wäre ich nie bis zu diesem Punkt gekommen. Meiner Ehefrau Heike gebührt größter Dank und Respekt für Ihr Engagement in unserem großen gemeinsamen Projekt. Amerika und die hektische Endphase der Arbeit, in die unser Sohn Luka geboren wurde, werden unvergessen bleiben.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>1</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>3</b>
<b>1 Einleitung und Problemstellung .....</b>	<b>5</b>
<b>2 Theoretischer Teil .....</b>	<b>8</b>
2.1 Quecksilber .....	8
2.1.1 Vorkommen, Eigenschaften und Verwendung .....	8
2.1.2 Verbindungen.....	9
2.1.3 Natürliche Emission und Transportverhalten in der Umwelt .....	11
2.1.4 Anthropogene Emission.....	14
2.1.5 Toxikologie .....	17
2.1.6 Vermeidung systematischer Fehler.....	18
2.2 Atomabsorptionsspektrometrie .....	21
2.2.1 Kaltdampftechnik.....	23
2.2.2 Einfluß von NaCl bei der FI-CV AAS.....	25
2.2.3 Indirekte Bestimmung von Iodid mit der CV-Technik.....	26
2.3 Optische Emissionsspektrometrie.....	28
2.3.1 Mikrowellenplasmen.....	30
2.3.2 Miniaturisierte Analysensysteme.....	31
2.4 Bewertung von Analyseverfahren.....	32
<b>3 Experimenteller Teil .....</b>	<b>35</b>
3.1 Apparativer Aufbau für die FI-CV AAS .....	35
3.2 Funktionsweise der FI-CV AAS .....	41
3.2.1 Betrieb ohne Goldfalle .....	41
3.2.2 Betrieb mit Goldfalle .....	44
3.3 Durch Halogenide verursachte Interferenzen bei der FI-CV AAS.....	48
3.3.1 Fluorid.....	48
3.3.2 Bromid .....	50
3.3.2.1 Einfluß von NaBr bei der FI-CV AAS ohne Voranreicherung.....	50
3.3.2.2 Einfluß von NaBr bei der FI-CV AAS mit Voranreicherung.....	58
3.3.3 Iodid .....	66
3.3.3.1 Einfluß von KI bei der FI-CV AAS ohne Voranreicherung.....	66

---

3.3.3.2	Einfluß von KI bei der FI-CV AAS mit Voranreicherung .....	69
3.4	Indirekte Bestimmung von Iodid .....	70
3.4.1	Entwicklung eines „off-line“ Verfahrens.....	70
3.4.2	Entwicklung eines „on-line“ Verfahrens .....	75
3.4.2.1	Umbau des Hg-Analysators .....	76
3.4.2.2	Funktionsweise der indirekten „on-line“ Iodidbestimmung .....	77
3.4.2.3	Optimierung der Säurekonzentration .....	82
3.4.2.4	Optimierung der Konzentration an SnCl <sub>2</sub> .....	86
3.4.2.5	Ermittlung der analytischen Güteziffern.....	89
3.4.2.6	Bestimmung von Iodid in einer Soleprobe .....	92
3.4.3	Entwicklung eines „on-line“ Verfahrens mit Voranreicherung.....	94
3.4.3.1	Funktionsweise der indirekten Iodidbestimmung mit Voranreicherung .....	94
3.4.3.2	Optimierung der Konzentration an Hg .....	96
3.4.3.3	Ermittlung der analytischen Güteziffern.....	99
3.4.3.4	Analyse einer realen Soleprobe .....	101
3.5	Entwicklung der FI-CV/MSP-OES.....	103
3.5.1	Eigenschaften des MicroStrip Plasmas .....	103
3.5.2	Aufbau der FI-CV/MSP-OES .....	106
3.5.3	Optimierung der Betriebsparameter.....	108
3.5.4	Ermittlung der analytischen Güteziffern.....	109
3.5.5	Analyse einer zertifizierten Bodenprobe .....	112
3.5.6	Orientierende Messungen mit NaBH <sub>4</sub> als Reduktand.....	112
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>115</b>
<b>5</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>120</b>
<b>6</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>121</b>
6.1	Geräte und Chemikalien .....	121
6.2	Probenvorbereitung bei SnCl <sub>2</sub> als Reduktand.....	123
6.3	Probenvorbereitung bei NaBH <sub>4</sub> als Reduktand.....	123
6.4	Entwickelte Softwareprozeduren und Methoden.....	124
6.5	Programmierte Positionen des Probenwechslers .....	128
<b>7</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>129</b>
	<b>Lebenslauf .....</b>	<b>152</b>

## Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie ( <b>A</b> tomic <b>A</b> bsorption <b>S</b> pectrometry)
CCD	Detektor auf Halbleiterbasis ( <b>C</b> harge <b>C</b> oupled <b>D</b> evice)
CMP	Kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma ( <b>C</b> apacitively <b>C</b> oupled <b>M</b> icrowave <b>P</b> lasma)
CV	Kaltdampf ( <b>C</b> old <b>V</b> apour)
GC	Gaschromatographie ( <b>G</b> as <b>C</b> hromatography)
DNS	<b>D</b> esoxyribonukleinsäure
EC - HG	Elektrochemische HG ( <b>E</b> lectrochemical <b>H</b> G)
EDL	elektrodenlose Glimmentladungslampe ( <b>E</b> lektrodeless <b>D</b> ischarge <b>L</b> amp)
ESS	Elektronischer spaltloser Spektrograph ( <b>E</b> lectronic <b>S</b> litless <b>S</b> pectrograph)
FAAS	Flammen- Atomabsorptionsspektrometrie ( <b>F</b> lame <b>A</b> tomic <b>A</b> bsorption <b>S</b> pectrometry)
FI	Fließinjektion ( <b>F</b> low <b>I</b> njection)
GF	Graphitofen ( <b>G</b> raphite <b>F</b> urnace)
HF	Hochfrequenz ( <b>H</b> igh <b>F</b> requency)
HG	Hydriderzeugung, ( <b>H</b> ydride <b>G</b> eneration)
HKL	<b>H</b> ohlkathodenlampe
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma ( <b>I</b> nductively <b>C</b> oupled <b>P</b> lasma)
LTE	Lokal thermisches Gleichgewicht ( <b>L</b> ocal <b>T</b> hermal <b>E</b> quilibrium)

MAK	<b>m</b> aximale <b>A</b> rbeitsplatz <b>k</b> onzentration
MIP	Mikrowelleninduziertes Plasma ( <b>M</b> icrowave <b>I</b> nduced <b>P</b> lasma)
MPT	Mikrowellenplasmafackel ( <b>M</b> icrowave <b>P</b> lasma <b>T</b> orch)
MSP	Mikrostreifenleiterplasma ( <b>M</b> icro <b>S</b> trip <b>P</b> lasma)
NWG	<b>N</b> achweis <b>g</b> renze
OES	Optische Emissionsspektrometrie ( <b>O</b> ptical <b>E</b> mission <b>S</b> pectrometry)
PTFE	<b>P</b> oly <b>t</b> etrafluorethylen
QC	Qualitätskontrolle ( <b>Q</b> uality <b>C</b> ontrol)
QA	Qualitätssicherung ( <b>Q</b> uality <b>A</b> ssurance)
RSD	relative Standardabweichung ( <b>R</b> elative <b>S</b> tandard <b>D</b> eviation)
SD	Standardabweichung ( <b>S</b> tandard <b>D</b> eviation)
S/U	Signal/Untergrund - Verhältnis
SEV	<b>S</b> ekundärelektronen <b>v</b> ervielfacher
WFR	<b>W</b> iederfindungs <b>r</b> ate
T <sub>exc</sub>	Anregungstemperatur ( <b>E</b> xcitation <b>T</b> emperature)
T <sub>rot</sub>	Rotationstemperatur ( <b>R</b> otational <b>T</b> emperature)
μTAS	Miniaturisiertes vollständiges Analysensystem (Miniaturized <b>T</b> otal <b>A</b> nalysis <b>S</b> ystem)
z. A.	zur <b>A</b> nalyse

## 1 Einleitung und Problemstellung

Quecksilber hat wegen seiner außergewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften schon seit prähistorischen Zeiten eine besondere Faszination auf den Menschen ausgeübt. Die ersten wirklich überlieferten Beweise für den Gebrauch von Hg gibt es aus dem antiken China. Damals wurden das Metall und Zinnober in der Medizin und zur Herstellung von roten Farbstoffen benutzt. Die toxische Wirkung von Hg war schon im Mittelalter bekannt, als man begann, Hg zur Gewinnung von Edelmetallen durch Amalgamierung einzusetzen. Im Jahr 1567 beschrieb Paracelsus eine Therapie für die Behandlung von Minenarbeitern, die durch Einwirkung von Hg erkrankt waren. Obwohl seine Häufigkeit in der Natur als gering einzustufen ist, gelangen große Mengen an Hg durch natürliche Freisetzung, z. B. bei Vulkanausbrüchen oder infolge von Bodenerosion, in die Umwelt. Die durch den Menschen verursachte Emission von Hg begann mit der industriellen Revolution, als 1705 die Dampfmaschine erfunden wurde und eine vermehrte Verbrennung fossiler Brennstoffe einsetzte. Als größte anthropogene Emissionsquelle kam 1892 die Chlor-Alkali Elektrolyse hinzu. Weiter setzte eine massive Anwendung von Fungiziden in Form von Organo-Hg-Verbindungen Anfang des vergangenen Jahrhunderts ein.

Infolge der hohen Flüchtigkeit von Hg und seinen Verbindungen gelangen große Mengen an Hg durch natürliche und anthropogene Emission in die Biosphäre. Im biogeochemischen Kreislauf von Hg bilden sich auch organische Verbindungen von Hg, die eine besondere Toxizität für den Menschen aufweisen. Diese Problematik wird noch durch die Tatsache verschärft, daß Hg über Bioakkumulation in der Nahrungskette stark angereichert wird. Seitdem dieses Gefährdungspotential realisiert wurde, hat allmählich ein globales Umdenken eingesetzt. Es wird eine Reduktion der anthropogenen Emissionen angestrebt und diese kann nur durch die Etablierung immer strengerer Grenzwerte erfolgen.

Sämtliche Quecksilberspezies weisen schon im Spuren- bzw. Ultraspurenbereich eine erhebliche Toxizität auf. Hieraus resultieren Grenzwerte, die um Größenordnungen niedriger sind als die für andere Schwermetalle. Zur Überwachung dieser gesetzlichen Vorgaben, aber auch für die Dokumentation entstandener Umweltschäden und für die Aufklärung der Kreisläufe der Spezies von Hg, bedarf es extrem leistungsstarker analytischer Verfahren. Die Fließinjektions-Kaltdampftechnik (FI-CV) hat sich hier aufgrund der besonderen physikalischen Eigenschaften von Hg gegenüber anderen Methoden durchgesetzt. Die FI-CV-Technik kann in Verbindung mit der optischen Emissionsspektrometrie (OES) oder der

Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) eingesetzt werden und es werden im Routinebetrieb Nachweisgrenzen im unteren pg/mL-Bereich bei geringer Analysendauer erreicht. Wegen der matrixisolierten Bestimmung von Hg bei der FI-CV-Technik werden spektrale Interferenzen auf ein Minimum reduziert. Allerdings kann es bei der Atomisierung zu chemischen Interferenzen kommen, wenn ein Matrixbestandteil mit den eingesetzten Reduktanden oder mit dem Hg in Lösung reagiert. Insbesondere haben die Halogenide einen starken Einfluß auf die analytischen Güteziffern der FI-CV-Technik mit der OES und der AAS aus.

In der vorangegangenen Diplomarbeit wurden die durch NaCl verursachten Interferenzen bei der in DIN 38406, Teil 12 [1] beschriebenen FI-CV AAS ausführlich untersucht [2-5] und die analytischen Güteziffern in Abhängigkeit von der Konzentration an NaCl aufgezeigt.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden die Untersuchungen dieser Interferenzen auf die restlichen Halogenide ausgedehnt. So entstand ein kompletter, vergleichender Überblick über den Einfluß der Anionen der 7. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente auf die analytischen Möglichkeiten der FI-CV AAS für die Bestimmung von Hg. Im Falle von NaBr wurden Interferenzen in der FI-CV AAS beobachtet, die von der gleichen Größenordnung wie beim NaCl sind. Daher wurde auch der Einfluß von NaBr auf Stabilität, Signalform, Empfindlichkeit und Nachweisgrenze untersucht. Diese Studien wurden jeweils unter Verwendung der FI-CV AAS, sowohl mit, als auch ohne Voranreicherung durch Amalgamierung durchgeführt. Die mit Abstand ausgeprägtesten Interferenzen bei der FI-CV AAS wurden durch Iodid verursacht, was zum zweiten Teil der Arbeit überleitete.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde diese Interferenz von Iodid bei der Bestimmung von Hg mittels FI-CV AAS zur Entwicklung eines neuen indirekten Bestimmungsverfahrens von Iodid ausgenutzt. Beim erarbeiteten Verfahren wurden Lösungen mit konstanter Konzentration an Hg unterschiedliche Konzentrationen an Iodid zugesetzt. Bei einer Auftragung der bei der AAS für Hg erhaltenen Extinktionen gegen die Konzentration an Iodid wird eine Kalibriergerade für Iodid mit negativer Steigung erhalten. Zunächst wurde nach einem „off-line“ Verfahren gearbeitet, bei dem Hg und Iodid in jeweils einer Probe miteinander vermischt und die resultierenden Lösungen mit der FI-CV AAS analysiert wurden. Weiterhin wurde nach einem „on-line“ Verfahren gearbeitet, bei dem einer Lösung mit konstanter Konzentration an Hg in einem Fließinjektionssystem sequentiell Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Iodid zugegeben wurden. Bei diesem Verfahren wurden die Konzentrationen an  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{HNO}_3$  im Hinblick auf die analytischen Güteziffern optimiert. Unter den als optimal erhaltenen Bedingungen wurde eine Soleprobe analysiert. Die indirekte Bestimmung von Iodid wurde durch Einbeziehen der Möglichkeit zur



Voranreicherung weiterentwickelt. Hierbei mußte die Konzentration an Hg optimiert werden. Nach der Ermittlung der analytischen Güteziffern konnte auch mit der so erhaltenen Methode eine Soleprobe wie bei der Methode ohne Voranreicherung analysiert werden.

Im dritten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die FI-CV Technik als Probenzuführungssystem für ein neues miniaturisiertes Mikrowellenplasma, das MicroStrip Plasma (MSP), eingesetzt [6]. Dieses Plasma wurde durch Engel et. al. [7, 8] an der Universität Dortmund im Arbeitskreis für Analytische Chemie in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik entwickelt. Das FI-CV Gerät und das neuentwickelte Plasma wurden über Gaswaschflaschen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Trocknung des Trägergasstromes gekoppelt. Die Geometrie dieses Systems mußte so optimiert werden, bis ein Austreten der Säure durch Schäumen verhindert wurde. Beim erhaltenen FI-CV / MSP-OES System wurden die eingekoppelte Mikrowellenleistung und der Arbeitsgasstrom optimiert und die analytischen Kennziffern unter diesen Bedingungen charakterisiert. Die entwickelte Methode konnte für die Analyse einer zertifizierten und nach DIN 38414 - S7 [9] aufgeschlossenen Bodenprobe eingesetzt werden. Abschließend wurden orientierende Messungen zum Einsatz des Reduktionsmittels  $\text{NaBH}_4$  bei der FI-CV / MSP-OES zur Bestimmung von Hg durchgeführt, um somit die Toleranz des MSP gegenüber  $\text{H}_2$  zu überprüfen. Mit  $\text{NaBH}_4$  könnte dann auch eine Bestimmung der hydridbildenden Elemente durchgeführt werden, wobei die Multielementkapazität des MSP ausgenutzt wird.

## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 Quecksilber

#### 2.1.1 Vorkommen, Eigenschaften und Verwendung

In der Natur kommt Hg vorwiegend in Form sulfidischer Erze, die aus Zinnober (HgS) oder Levingstonit ( $\text{Hg}[\text{Sb}_4\text{S}_7] = \text{„HgS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3\text{“}$ ) bestehen, vor. Der Anteil von Hg in diesen Erzen beträgt etwa 0,3 bis 2 %. Wichtige Lagerstätten befinden sich in Spanien, Italien, China und den USA.

Die Herstellung von Hg erfolgt auch heute noch wie im 16. Jahrhundert hauptsächlich aus Zinnobererz. Das quecksilberhaltige Erz wird zerkleinert, fein vermahlen und durch Flotation angereichert. In Schüttröst- oder Schachtföfen wird das Erz bei Luftzutritt auf 600 °C erhitzt. Das nach Gl. 1 entstehende dampfförmige Hg entweicht zusammen mit den Verbrennungsgasen und wird an wassergekühlten Röhren kondensiert [10].



Mechanisch eingeschleppte Verunreinigungen können durch Filtrieren beseitigt werden. Spurenverunreinigungen von Schwermetallen können entfernt werden, in dem das Metall in dünnem Strahl durch verdünnte  $\text{HNO}_3$  gegossen wird. Nach dieser Behandlung wird Hg in einer Reinheit von über 99 % erhalten und kann durch Vakuumdestillation und Elektrolyse noch weiter gereinigt werden. Zur Analyse geeignetes Hg weist eine Reinheit von mindestens 99,9995 % auf.

Hg ist das einzige bei Raumtemperatur flüssige Metall und unterscheidet sich in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften stark von seinen Homologen Zn und Cd [11]. Hg besitzt einen ungewöhnlich niedrigen Schmelzpunkt von  $-38,84^\circ\text{C}$ . Es siedet bei  $356,95^\circ\text{C}$  unter Bildung eines einatomigen Dampfes. Diese Eigenschaft weisen sonst nur Edelgase auf. Die im Vergleich zu Cd und Zn sehr hohe Dichte von  $13,534 \text{ g/cm}^3$  bei  $25^\circ\text{C}$  ist wie bei allen Metallen der 6. Periode auf die Lanthanoidenkontraktion zurückzuführen. Hg besitzt schon bei Raumtemperatur einen signifikanten Dampfdruck von 0,0016 mbar, was einer Sättigungskonzentration von  $15 \text{ mg/m}^3$  entspricht. Dieser hohe Dampfdruck bestimmt zusammen mit der Toxizität von Hg das Gefährdungspotential des elementaren Metalls. Der

dem Silber entsprechende Edelmetallcharakter des Hg liegt in seiner Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$  begründet und wird als Effekt des inerten Elektronenpaares bezeichnet. Dies ist das Bestreben, die „Heliumkonfiguration“ ( $s^2$ ) der Außenschale zu behalten [12].

Reines Hg ist silberglänzend und bei Raumtemperatur an der Luft beständig. Unreines Hg dagegen überzieht sich an der Luft mit einer Oxidhaut, die seine Oberflächenspannung so verändert, daß unter Ausbildung eines Quecksilberspiegels Glasoberflächen benetzt werden können. Oberhalb von  $300^\circ\text{C}$  reagiert Hg mit  $\text{O}_2$  zu  $\text{HgO}$ , welches bei weiterem Erhitzen über  $400^\circ\text{C}$  wieder in die Elemente zerfällt. In verdünnter  $\text{HNO}_3$  löst sich Hg langsam und ohne Entwicklung von  $\text{H}_2$  auf, gegenüber verdünnter  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist Hg beständig.

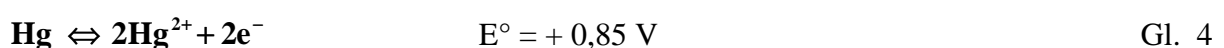
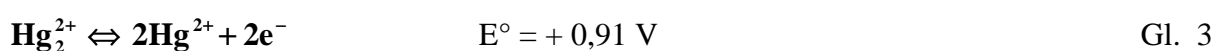
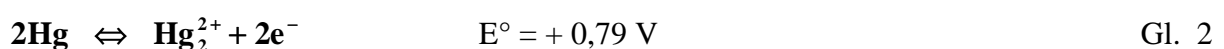
Viele Metalle lösen sich in Hg auf und bilden hierbei mit ihm Legierungen, die man als Amalgame bezeichnet. Früher wurden durch Amalgamierung und anschließende thermische Zersetzung Edelmetallen gewonnen. Allgemein bekannt ist die Verwendung von Silberamalgam als Zahnfüllmasse im klinischen Bereich. Frisch hergestellt ist es zunächst plastisch und härtet später von selbst aus. Natriumamalgam wird als Reduktionsmittel eingesetzt. Da mit einigen Übergangselementen keine Amalgambildung stattfindet, kann Hg in Behältern aus Eisen aufbewahrt werden.

Verwendung findet Hg in Thermometern, Barometern und elektrischen Kontrollinstrumenten, sowie in Quecksilberdampfampfen. Industriell werden die Hauptmengen an Hg bei der Chloralkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren benötigt und bestimmen maßgeblich deren Investitionskosten.

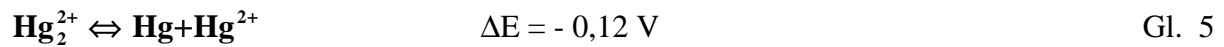
### 2.1.2 Verbindungen

Hg tritt in seinen chemischen Verbindungen ausschließlich in den Oxidationsstufen +1 und +2 auf. In ein- und zweiwertigen Verbindungen von Hg sind beide Valenzelektronen an den Bindungen beteiligt. Im Falle einwertiger Salze von Hg wird das zweite Valenzelektron zur Ausbildung einer kovalenten Bindung Hg-Hg im dimeren Ion  $\text{Hg}_2^{2+}$  verwendet [10].

Bei der Elektrochemie von Hg(I) sind folgende Gleichgewichte wichtig [12]:



Entsprechend den Redoxreaktionen aus Gl. 2 und Gl. 3 tritt das Disproportionierungsgleichgewicht



mit folgender Gleichgewichtskonstanten auf:

$$K = \frac{c_{\text{Hg}^{2+}}}{c_{\text{Hg}_2^{2+}}} \approx 10^{-2}. \quad \text{Gl. 6}$$

Hg kann folglich nur mit solchen Oxidationsmitteln zu Hg(I) oxidiert werden, die ein Potential zwischen +0.79 V und +0,85 V aufweisen. Sämtliche gebräuchlichen Oxidationsmittel besitzen ein höheres Potential und oxidieren Hg daher zu Hg(II). Wie aus dem Disproportionierungsgleichgewicht in Gl. 5 und der Gleichgewichtskonstanten in Gl. 6 ersichtlich ist, bewirkt ein Überschuß an Hg die Reduktion von Hg(II) zu Hg(I). Daher ist das  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Ion hinsichtlich der Gefahr einer Disproportionierung stabil. Jedoch bewirken alle Stoffe, welche die Konzentration an  $\text{Hg}^{2+}$  durch Fällung oder Komplexbildung herabsetzen, eine Disproportionierung. Deshalb existieren nur wenige stabile Hg(I)-Verbindungen. Alle Hg(I)-Verbindungen sind in Wasser schwerlöslich, Ausnahmen bilden nur das Fluorid und das Nitrat, sowie das Chlorat und das Perchlorat.

Abgesehen von  $\text{HgF}_2$  weisen alle zweiwertigen Verbindungen des Hg überwiegend kovalente Bindungen auf. In Lösungen liegen sie daher undissoziiert vor und sind also schwerlöslich. Verbindungen von Hg(II) sind nur in sauren Lösungen hydrolysebeständig, weil die nicht isolierbare Verbindung  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  schwach basisch ist. Lediglich Verbindungen von Hg(II) mit einem ausreichend elektronegativen Anion (Fluorid, Chlorid, Nitrat und Perchlorat), dissoziieren in wäßriger Lösung. Das  $\text{Hg}^{2+}$ -Ion weist bis auf wenige Ausnahmen [13] die Koordinationszahlen 2, 4 oder 6 auf. So bildet es lineare Komplexe wie das Diammoniakat  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ , tetraedrische Komplexe wie Tetraammoniakat  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  und es strebt in allen Komplexen mit zweizähligen Liganden ( $[\text{Hg}(\text{en})_3]^{2+}$ ) eine oktaedrische Sechserkoordination an. Mit den Halogeniden (außer F<sup>-</sup>) und dem Pseudohalogenid CN<sup>-</sup> bildet Hg tetraedrische Komplexe der Form  $[\text{Hg}(\text{X})_4]^{2-}$ . Ihre Stabilität wächst vom Cl<sup>-</sup> in Richtung CN<sup>-</sup>. Der in dieser Arbeit durch die entsprechend abgestuften Interferenzen der Halogenide

bei der Bestimmung von Hg mit der FI-CV AAS bestätigte Trend wird durch die Daten in Tab. 1 aufgezeigt.

**Tab. 1:** Stabilitätskonstante ( $K$ ) der Komplexe  $[\text{HgX}_4]^{2-}$ , mit  $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-$  [12]

<b>X</b>	<b>log K von <math>[\text{HgX}_4]^{2-}</math></b>
<b>Cl<sup>-</sup></b>	15
<b>Br<sup>-</sup></b>	21
<b>I<sup>-</sup></b>	32
<b>CN<sup>-</sup></b>	42

Die Organometallchemie des Hg ist ein weites Forschungsgebiet. Organische Verbindungen von Hg sind in der Gegenwart von Luft und Wasser beständig. Die Oxidationsstufe +2 ist in der Organoquecksilberchemie dominierend. Die Darstellung von Organo-Hg-Verbindungen kann durch Transmetallierung, Mercurierung oder Additionsreaktionen erfolgen [14]. Viele Hg-Organyle besitzen bakterizide oder fungizide Wirkung und werden daher als Medikamente verwendet. Bevor man die Toxizität organischer Verbindungen von Hg erkannte, wurde zum Beispiel Phenylquecksilberacetat als Saatbeize, Fungizid und in der Papierindustrie als Bakterizid eingesetzt.

### 2.1.3 Natürliche Emission und Transportverhalten in der Umwelt

Die natürliche Emission von Hg erfolgt weitverbreitet und in relativ niedrigen Konzentrationen. Da sie aber permanent und global stattfindet, summiert sich der resultierende Eintrag auf Mengen, welche die vom Menschen verursachten Emissionen bei weitem übersteigen. Hg gelangt in fast allen möglichen Erscheinungsformen in die Umwelt. Es treten feinverteilte Partikel, elementarer Dampf, anorganische Hg-Verbindungen, dampfförmiges  $\text{HgCl}_2$  und organischen Hg(II)-Verbindungen, wie Methyl-Hg(II), Dimethyl-Hg und Phenyl-Hg auf [14]. Die wichtigsten natürlichen Emissionsquellen von Hg sind:

- Vulkane, Geysire und heiße Quellen
- Erosion von Gestein
- Verdampfung aus der Erdkruste
- Transpiration und Verwesung der Vegetation
- Verdampfung aus den Ozeanen

Der Anteil der einzelnen Quellen an der natürlichen Gesamtbelastung für Hg ist weitgehend unbekannt. Allein die durch die Transpiration der Vegetation und die Verdampfung aus dem Boden emittierte Menge wird auf jährlich 44.000 t an Hg geschätzt.

Der Übergang des Hg von der Hydrosphäre in die Atmosphäre erfolgt häufig durch ein Platzen von Gasbläschen. Das so gebildete Aerosol kann bei einem Partikeldurchmesser  $< 10 \mu\text{m}$  über die gesamte Atmosphäre transportiert werden. Zudem ermöglicht die Flüchtigkeit von Hg und seinen Verbindungen eine große Mobilität des Elements in der Atmosphäre. Der Übergang zwischen den einzelnen Kompartimenten der Umwelt geht häufig mit einer Änderung der Bindungsform einher. Hieraus ergibt sich ein komplexer biogeochemischer Kreislauf, der in Abb. 1 schematisch dargestellt für Hg dargestellt ist [15].

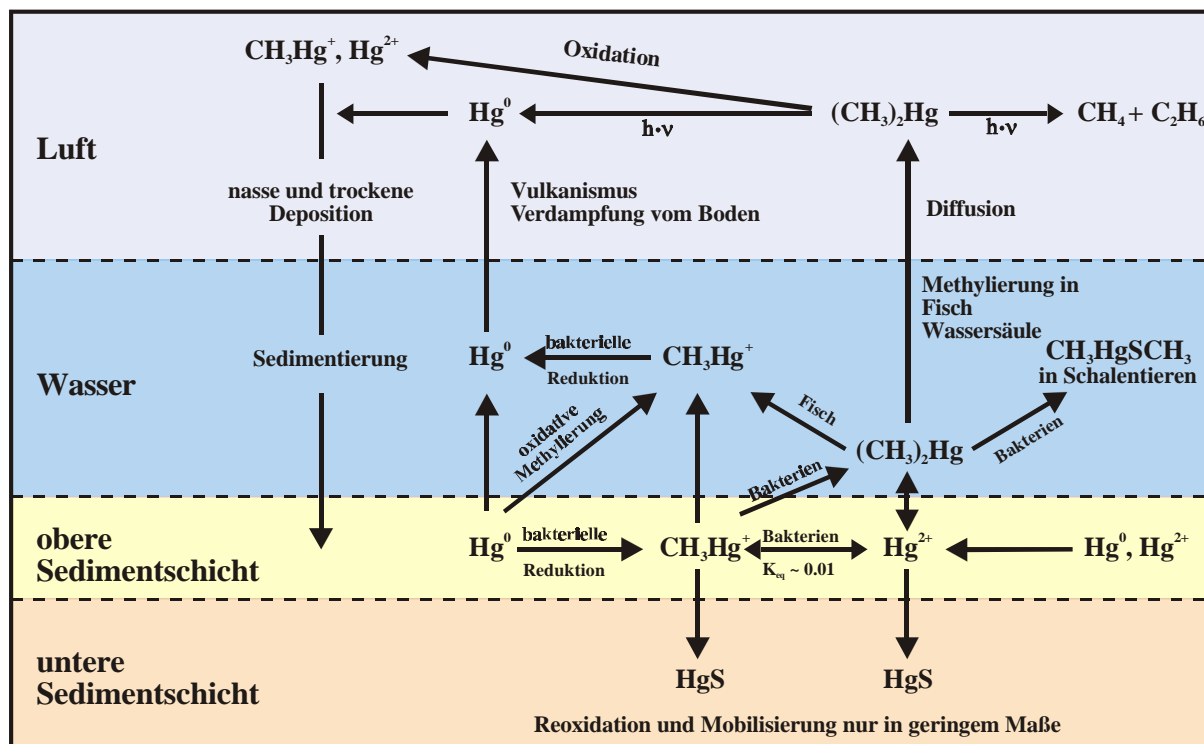


Abb. 1: Der biogeochemische Kreislauf von Hg [15]

Schätzungsweise liegen 21 % des gesamten Hg in der Atmosphäre als Monomethyl-Hg vor und Dimethyl-Hg hat einen Anteil von etwa 1 %. Aufgrund ihres niedrigen Siedepunktes gelangen beide Stoffe in die Atmosphäre und können dort über weite Strecken transportiert, verteilt und photolytisch zersetzt werden [16]. Der Eintrag in Böden oder Wasser findet über nasse oder trockene Deposition statt und es erfolgt eine schnelle Sorption an partikulären Stoffen. In aquatischen Systemen wird Monomethyl-Hg in der Regel durch Zoo- oder Phytoplankton akkumuliert [17, 18], während Dimethyl-Hg direkt aus dem Wasser wieder in die Atmosphäre gelangt. Die Akkumulation von  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  [19] in Fisch kann sowohl durch direkte Aufnahme, als auch durch eine biologische Methylierung von aufgenommenen Hg(II)-Verbindungen erfolgen [15]. Diese Überführung der Hg(II)-Spezies in das stark toxische  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ -Ion infolge von biologischer Methylierung konnte durch Jensen und Jernelo erstmals 1968 nachgewiesen werden [20]. In Böden wird Hg in den oberen Schichten resorbiert und anschließend unter Reaktion mit organischen Bestandteilen zu HgS und HgSe remineralisiert. Eine Mobilisierung durch Oberflächen- bzw. Sickerwasser erfolgt nur in geringem Maße. Die Verteilung des Hg in den verschiedenen Kompartimenten der Umwelt ist durch die Daten in Tab. 2 illustriert [14, 15].

**Tab. 2:** *Konzentration von Hg in verschiedenen Kompartimenten der Umwelt [14, 15]*

<b>Luft (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Wasser (ng/mL)</b>	<b>Organismen (µg/g)</b>
globaler Durchschnitt: 1-10	Regen: 0,02-0,48	Algen: 0,03-0,64
Atlantik: 0,4-20	Regen (nahe Vulkan): 0,25	Plankton: 0,1-5
BRD: 2-37	Geysir: 0,01-20	Fisch: 0,2-1,0
Vulkanausbruch: 100-40000	Salinenwasser: 0,1-230	Mensch: 0,1-1,3

### 2.1.4 Anthropogene Emission

Die natürliche Emission von Hg erfolgt global verteilt und resultiert in einer gleichmäßigen, niedrigen Konzentration an Hg. Die vom Menschen verursachte Belastung ist mit schätzungsweise 13.000 t/a an Hg zwar geringer als die infolge einer natürlichen Mobilisierung, der Eintrag erfolgt aber punktuell und kann an den jeweiligen Orten zu sehr hohen Konzentrationen führen. Die zusätzliche anthropogene Freisetzung von Hg begünstigt eine Akkumulation in der Biosphäre und stellt eine Bedrohung für den Menschen dar. Der größte Teil der anthropogenen Emission wird durch Verluste bei der industriellen Herstellung und Verarbeitung des Hg verursacht. Die wichtigsten Kontaminationsquellen von Hg in der Bundesrepublik Deutschland werden anhand von Werten für das Jahr 1971 in Tab. 3 exemplarisch wiedergegeben [16, 20, 21].

**Tab. 3:** *Emissionsquellen von Hg 1971 in der Bundesrepublik Deutschland [16, 20, 21]*

<b>Emissionsquelle</b>	<b>Verbrauch an Hg (t/a)</b>	<b>Emission an Hg (t/a)</b>
<b>Chloralkali-Industrie</b>	351	100 (1991: 41)
<b>Chemikalien, Pharmazie</b>	53	20
<b>Fungizide</b>	47	30
<b>Katalysatoren</b>	44	Unbekannt
<b>Elektroindustrie</b>	34	25
<b>Schutzfarben</b>	30	25
<b>Zahnlegierungen</b>	22	5
<b>Meßinstrumente</b>	29	20
<b>Sonstige</b>	50	Unbekannt

Der größte Eintrag von Hg in die Umwelt ist auf die Chloralkali-Elektrolyse zurückzuführen. Bei diesem Verfahren wird Hg aufgrund seiner besonderen chemischen Eigenschaften als Elektrodenmaterial verwendet. Im Kreislauf der Elektrolyse wird das Hg nicht verbraucht, jedoch treten Verluste von 150-250 g an Hg pro kg produziertem Cl<sub>2</sub> auf. Letztendlich gelangt dieses Hg bei der Weiterverarbeitung der Elektrolyseprodukte (z.B. NaOH-Lösungen,



$c_{\text{Hg}} = 4\text{-}5 \mu\text{g/mL}$ ) in die Umwelt [22]. Während der letzten 10 Jahre konnten die bei der Chloralkali-Elektrolyse auftretenden Emissionen durch die Einführung strengerer Umweltschutzauflagen um etwa 60 % reduziert werden.

Die Verbrennung fossiler Brennstoffe ist eine weitere wichtige Emissionsquelle. Steinkohlekraftwerke verursachen beispielsweise einen Eintrag von 21 t/a an Hg [20, 23]. In Steinkohle ist die Konzentration an Hg mit etwa 0,2 ng/g zwar vergleichsweise gering, aufgrund der großen genutzten Mengen kommt es aber zu einem Ausstoß von Hg im Tonnenmaßstab. Rohöle weisen je nach Herkunftsland eine Konzentration an Hg zwischen 20 und 210 ng/g auf. Bei der fraktionierten Destillation des Rohöls kann sich Hg in den flüchtigeren Fraktionen um einen Faktor 10 anreichern [22].

Weltweit verursacht die Aufarbeitung sulfidischer Erze zur Gewinnung von Cu, Zn oder Pb einen Eintrag von schätzungsweise 15.000-30.000 t/a an Hg. Auch bei der Darstellung von Hg aus Zinnobererzen, wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, kommt es zu Verlusten von bis zu 5 % an Hg.

Organische Verbindungen von Hg wurden bis in die siebziger Jahre als Fungizide und Saatgutbeizen eingesetzt. Als man die Toxizität der Organo-Hg-Verbindungen erkannte, wurde ihre Verwendung in diesem Bereich verboten. Aus dem gleichen Grund wurde der Einsatz organischer Verbindungen von Hg als bakterizide Zusatzstoffe in Papier, Zellstoff, und in pharmazeutischen Desinfektionsmitteln eingeschränkt..

In Deutschland werden für die Herstellung von Zahnfüllungen etwa 21 t/a an Hg verbraucht. Aus den in der Zahnmedizin verwendeten Silberamalgamen werden etwa 25 % dieser Menge in das häusliche Schmutzwasser eingetragen [21].

Im Jahr 1991 wurden in Deutschland infolge der Entsorgung von Trockenbatterien über den Hausmüll 9 t Hg emittiert. Dieses Problem ist durch die Einführung von nahezu quecksilberfreien Zink-Kohle- und Alkali-Mangan-Batterien stark zurückgedrängt worden.

Die anthropogene Emission in Verbindung mit der natürlichen Belastung durch Hg führt zu einem Eintrag großer Mengen an Hg in die Umwelt. In der Biosphäre kommt es zusätzlich zu einer Akkumulation des Hg. Wegen der Giftigkeit von Hg und seinen Verbindungen entsteht so ein großes Gefährdungspotential für die Natur. In Abb. 2 wird der Weg des anthropogen freigesetzten Hg über die Nahrungskette zum Menschen skizziert [14].

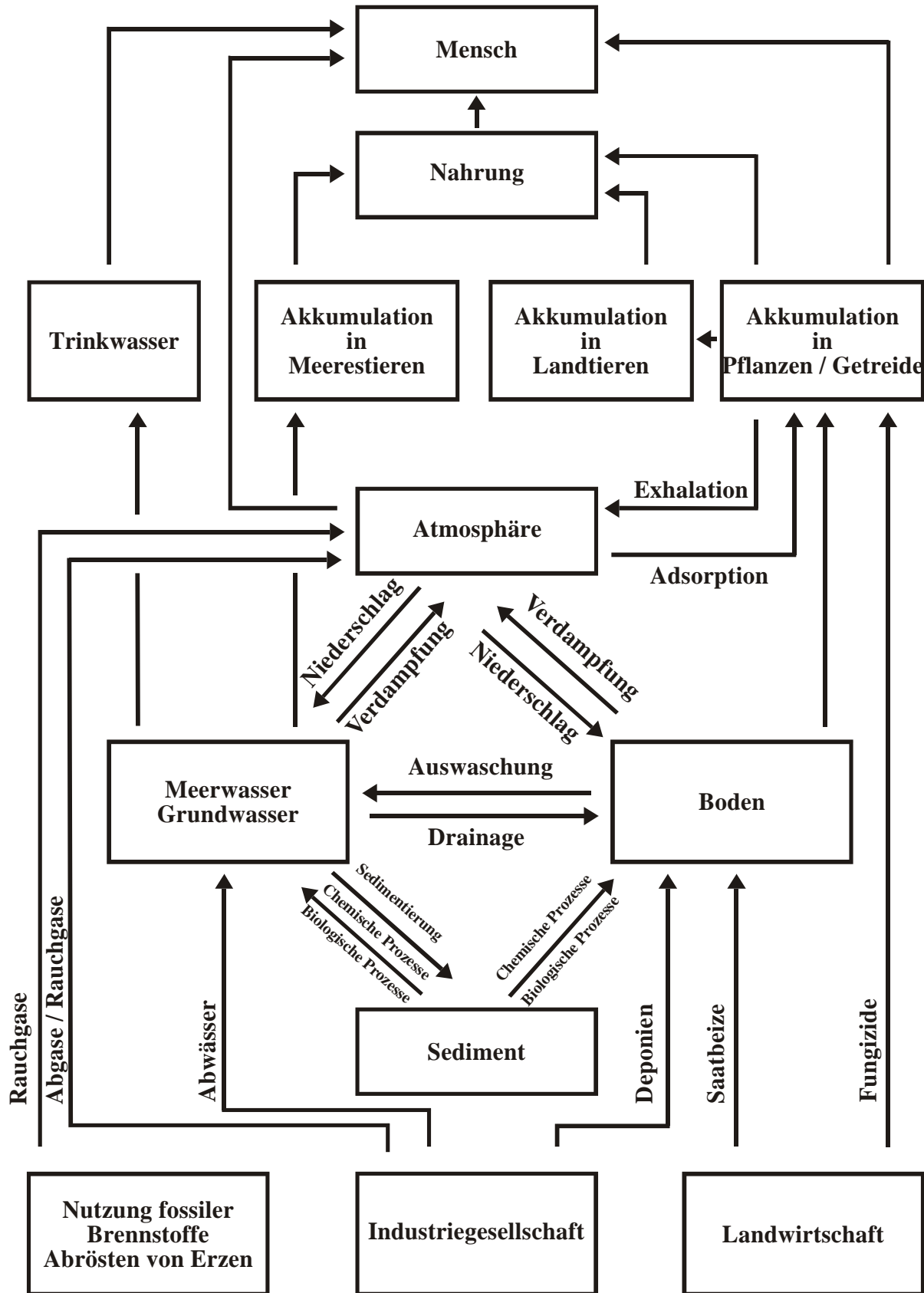


Abb. 2: Anthropogene Emission von Hg und sein Weg über die Nahrungskette zum Menschen [14]

Aus aktuellen Untersuchungen geht hervor, daß die Belastung der Umwelt mit Hg in den letzten 20 Jahren aufgrund verschärfter Umweltschutzauflagen abgenommen hat [24-30]. So hat zum Beispiel die Fracht an Hg in Elbe und Werra seit der Wiedervereinigung in Deutschland im Jahr 1989 signifikant abgenommen [28].

### 2.1.5 Toxikologie

Eine Vergiftung durch Hg äußert sich typischerweise in Veränderungen des peripheren Nervensystems, die nach längerer Exposition irreversibel sind. Akute Krankheitsbilder sind psychische und neurologische Verwirrung, Koordinationsschwierigkeiten, Sprachstörungen oder Taubheit an den Extremitäten. Organische Verbindungen von Hg können embryonale Störungen verursachen und werden über die Muttermilch auf Säuglinge übertragen [31].

Da Hg und seine Verbindungen eine im Vergleich zu anderen Schwermetallen wesentlich höhere Toxizität aufweisen, sind die gesetzlichen Grenzwerte für Hg besonders niedrig. Eine Auflistung dieser Grenzwerte ist in Tab. 4 wiedergegeben.

**Tab. 4:** Gesetzliche Grenzwerte für Hg [14, 21]

---

<b>Grenzwert für</b>	<b>zulässige Konzentration</b>
<b>Abwasser</b>	50 ng/mL
<b>Flußwasser</b>	1 ng/mL
<b>Trinkwasser</b>	1 ng/mL
<b>Klärschlamm</b>	25 µg/g
<b>MAK (davon organisch)</b>	100 µg/m <sup>3</sup> (10 µg/m <sup>3</sup> )

---

Die toxikologische Wirkung von Hg und seinen Verbindungen auf den Menschen wird wesentlich durch die Art der aufgenommenen Spezies, den Aufnahmeweg in den Organismus (über Haut, Verdauung oder Atmung) und den Adsorptionsgrad bestimmt. Die Toxizität unterschiedlicher Verbindungen von Hg nimmt ab der Reihenfolge: Methyl-Hg-

Verbindungen > kurzkettige Alkyl-Hg-Verbindungen > Dampf von elementarem Hg > Aryl-Hg-Salze > anorganische Salze von Hg [15, 32].

Aufgrund ihres stärker ausgeprägten lipophilen Charakters sind organische Verbindungen von Hg 10 bis 100 mal toxischer als anorganische Verbindungen von Hg. Der Grund liegt in der Tatsache, daß bei oraler Aufnahme nur etwa 7 % durch den Verdauungstrakt in den menschlichen Körper gelangt [33, 34]. Elementares Hg ist bei Verschlucken aufgrund seiner chemischen Resistenz praktisch ungiftig. Dämpfe von Hg weisen im Gegensatz dazu bei Inhalation eine hohe Toxizität auf, da sie bis zu etwa 80 % in der Alveolarregion der Lunge resorbiert und zu  $\text{Hg}^{2+}$  oxidiert werden. Nachdem die Ionen von  $\text{Hg}^{2+}$  so in den Organismus gelangt sind, werden sie an Blutproteine gebunden und können so in alle Regionen des Körpers gelangen.

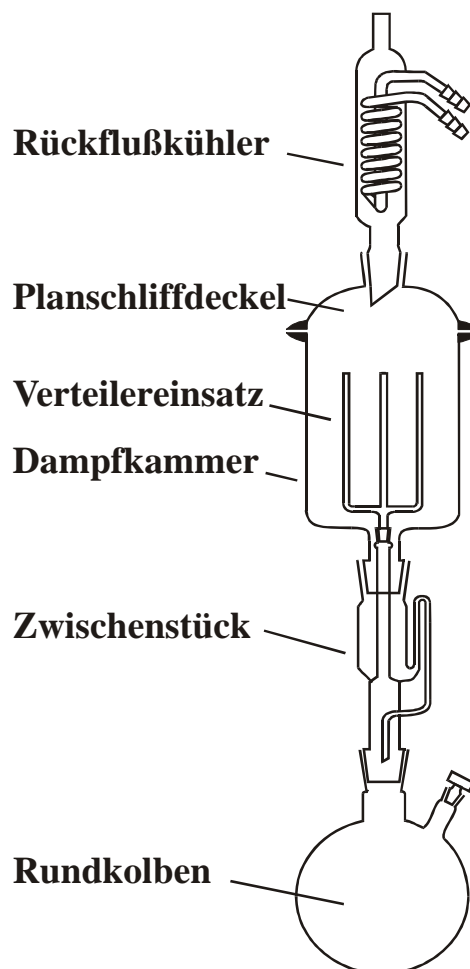
Die besondere Toxizität der organischen Verbindungen von Hg basiert auf ihren lipophilen Eigenschaften und ihre Affinität gegenüber den Nukleobasen der DNS und den Proteinen des Nervensystems. Somit sind die organischen Verbindungen von Hg mutagen, kanzerogen und neurotoxisch. Besonders problematisch sind Verbindungen des Typs  $\text{MeHgX}$ , da sie wasserlöslich sind und somit über wäßrige Ökosysteme weitergegeben werden. Nach ihrer mehrstufigen Aufnahme durch den menschlichen Organismus findet schließlich eine Akkumulation dieser Verbindungen vor allem in Gehirn (10 %) und Leber (50 %) statt, wobei ihre Halbwertszeit im menschlichen Körper 60-70 Tage beträgt.

### 2.1.6 Vermeidung systematischer Fehler

Systematische Fehler bei der Bestimmung von Hg entstehen meistens bei der Probenvorbereitung und nicht während der eigentlichen Bestimmung. Mehrbefunde entstehen durch Einschleppen des zu bestimmenden Elements, Minderbefunde entstehen durch Verlust des Analyten [35-37].

Am häufigsten treten Minderbefunde beim Aufschluß auf, indem es zu einer Verdampfung oder einem Verspritzen des Analyten kommen kann. Wegen der Flüchtigkeit aller Verbindungen von Hg bei Temperaturen unterhalb von  $500^{\circ}\text{C}$  sind Aufschlußverfahren, die in geschlossenen Behältern (z.B. Druckaufschluß) durchgeführt werden, solchen in offenen Systemen überlegen [38]. Wegen der Gefahr von Adsorptionsverlusten an den Wänden der eingesetzten Gefäße ist der Einsatz von Gefäßmaterialien mit einer möglichst inerten Oberfläche wünschenswert. Herkömmliches Glas ist deswegen ungeeignet, bessere

Eigenschaften weisen PTFE, glasartiger Kohlenstoff oder Hochdruck-PE auf. Für die Bestimmung von Hg im Spurenbereich ist Quarz als Gefäßmaterial hervorragend geeignet [39]. Außerdem ist eine Präkonditionierung der Gefäße, z.B. durch Ausdämpfen mit Mineralsäuren bei der Bestimmung von Hg sehr empfehlenswert. Das Ausdämpfen führt zu einer gründlichen Reinigung der verwendeten Gefäße und dient der Vermeidung von Adsorptionsverlusten, indem die Gefäßoberfläche mit  $H^+$ -Ionen belegt wird. Der Aufbau einer Ausdampfapparatur ist in Abb. 3 schematisch wiedergegeben.

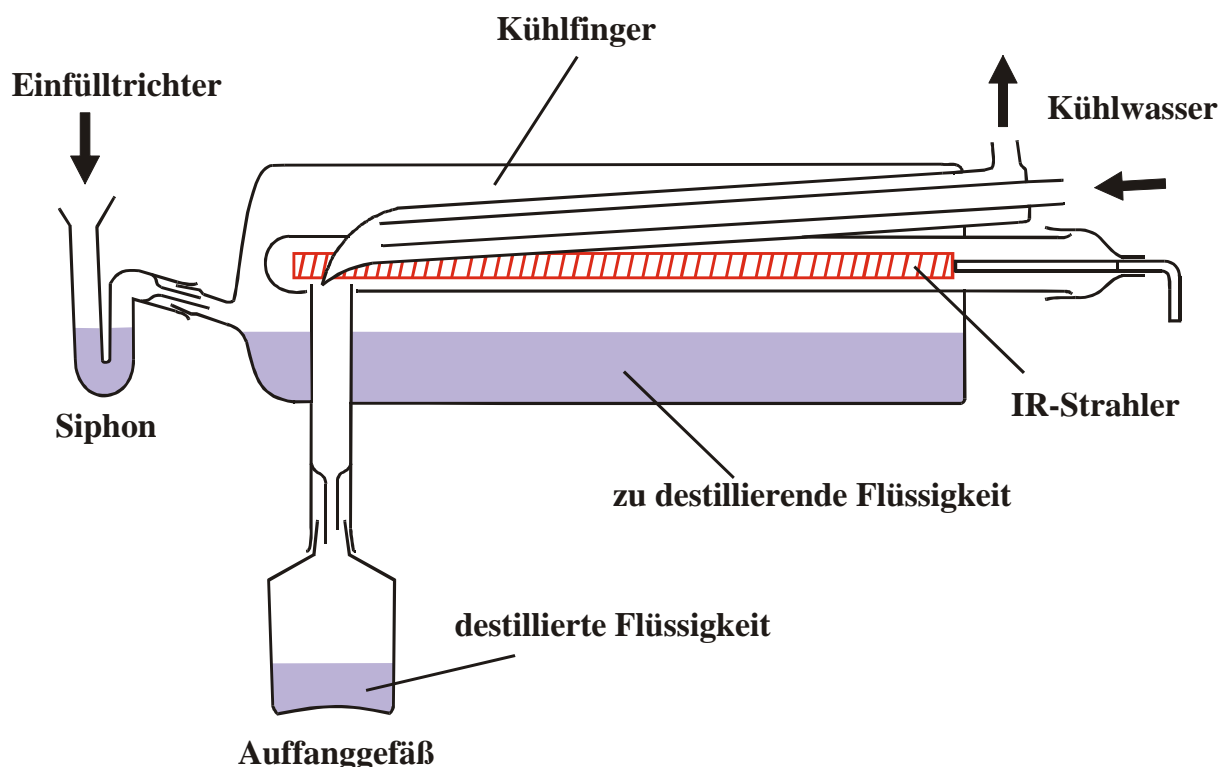


**Abb. 3:** Aufbau einer Ausdampfapparatur

Eine große Bedeutung kommt der Stabilisierung von Probenlösungen, die Hg enthalten, zu [40-42]. Bei der Anwesenheit hoher Konzentrationen kann ein Ansäuern der Proben schon ausreichend sein. Für Probenlösungen mit niedrigen Konzentrationen an Hg wird nach DIN EN 1483, Teil E-12 eine Stabilisierung mit  $K_2Cr_2O_7$  und  $HNO_3$  empfohlen [1]. Im Rahmen

dieser Arbeit wurden alle Lösungen, die Hg enthielten nach DIN EN 1483, Teil E-12 stabilisiert. Die entsprechende Vorschrift hierzu ist im Anhang wiedergegeben.

Mehrfunde werden meistens durch Einschleppen des Analyten während der Probenvorbereitung oder vor der eigentlichen Messung verursacht. Die Kontamination kann durch die verwendeten Reagenzien oder über die Laborluft erfolgen. Daher sollten immer Reagenzien mit möglichst hoher Reinheit ausgewählt werden. Speziell für die Bestimmung von Hg sind einige hochreine Reagenzien, z. B.  $\text{SnCl}_2$ , erhältlich. Da Hg ubiquitär ist, gilt die Exposition der Proben und Reagenzien an die Laborluft als besonders problematisch. Daher werden Bestimmungen im Ultrapurenbereich häufig an einem staubfreien Arbeitsplatz oder in einem Reinraum durchgeführt. Mineralsäuren können mit einer Destillation unterhalb des Siedepunktes („Sub-Boiling“-Destillation) effektiv gereinigt werden. Diese Prozedur ist relativ zeitaufwendig, liefert aber extrem reine Reagenzien und führt somit zu sehr niedrigen Blindwerten. Eine „Sub-Boiling“-Destille, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde, ist in Abb. 4 schematisch wiedergegeben.



**Abb. 4:** Aufbau einer „Sub-Boiling“-Apparatur

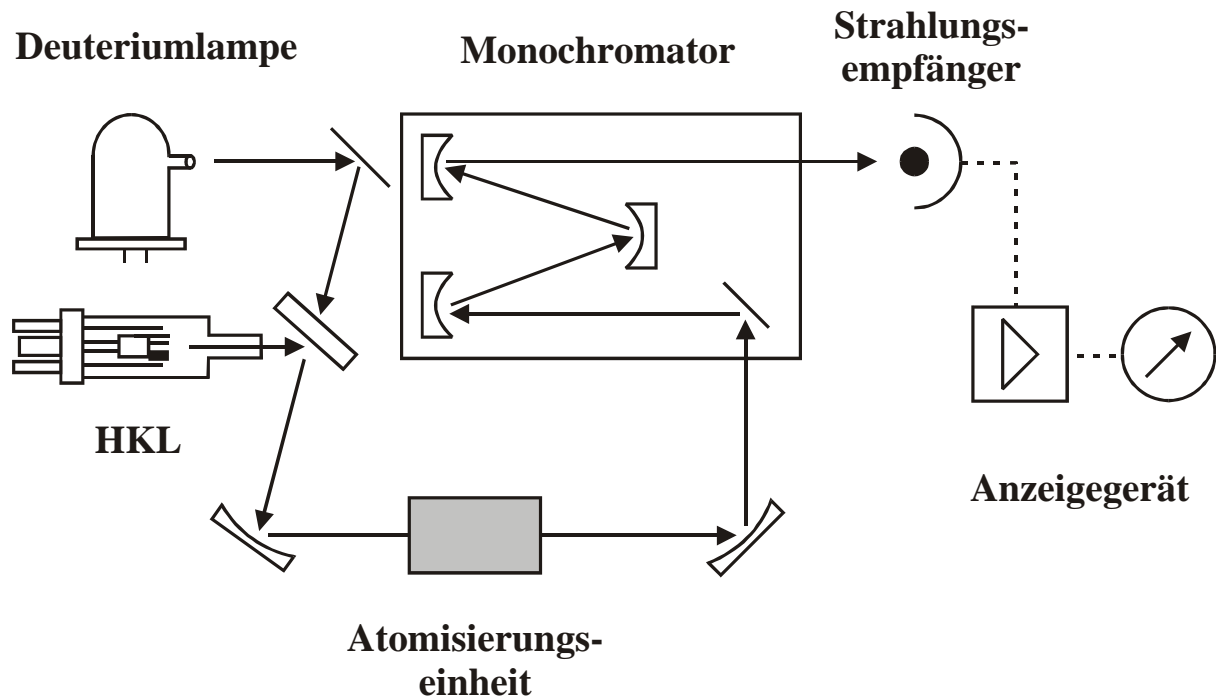
## 2.2 Atomabsorptionsspektrometrie

Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist eine empfindliche und hochselektive Analysenmethode zur Spurenbestimmung von Elementen in Lösungen und Feststoffen. Die Grundlagen der AAS wurden von Kirchhoff bereits um 1860 beschrieben, doch erst die Arbeiten von Walsh im Jahr 1955 machten die AAS der modernen analytischen Chemie zugänglich [35, 43].

Die physikalische Grundlage der AAS bildet die Absorption von Resonanzstrahlung nach dem Kirchhoff'schen Gesetz. Die Terme des jeweiligen Elementes bestimmen nach dem Planck'schen Gesetz die Wellenlängen der elementspezifischen Linienstrahlung. Durch das Lambert-Beer'sche Gesetz (Gl. 7) wird der Zusammenhang zwischen der Zahl an absorbierenden Atomen und der Intensitätsschwächung (Extinktion) der Resonanzlinien wiedergegeben [44].

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Gl. 7}$$

Hierbei ist A die Extinktion,  $I_0$  die Intensität der einfallenden Strahlung, I die Intensität der durchgelassenen Strahlung,  $\epsilon$  der molare Extinktionskoeffizient und d die Schichtdicke. Der Aufbau eines AAS-Gerätes ist in Abb. 5 schematisch wiedergegeben. Bei der AAS wird eine Primärstrahlungsquelle verwendet, welche die spezifische Wellenlänge der Resonanzstrahlung des zu bestimmenden Elementes emittiert. Die Probe wird in die Atomisierungseinheit eingebracht und in einen atomaren Dampf überführt. Ein der Konzentration des durch die Wahl des Primärstrahlers bestimmten Elementes entsprechender Anteil der Primärstrahlung wird beim Durchgang durch die Atomisierungseinheit absorbiert. In einem Monochromator wird die Strahlung spektral zerlegt und die für die Analyse gewählte Resonanzlinie ausgesondert. Mit einem Strahlungsempfänger, z. B. einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), wird der für die Analyselinie durchgelassene Photonenstrom in einen Elektronenstrom umgewandelt und das nach elektronischer Verstärkung erhaltene Signal zur Anzeige gebracht.



**Abb. 5:** Aufbau eines Gerätes für die AAS

Wie in Abb. 5 dargestellt, wird zur Untergrundkorrektur für die nicht-elementspezifische Absorption der Strahlung häufig von einer Deuteriumlampe Gebrauch gemacht. Die hohe Selektivität der AAS liegt in den geringen Halbwertsbreiten der Resonanzlinien begründet.

Primärstrahlungsquellen müssen eine intensive schmalbandige und für das zu bestimmende Element spezifische Linienstrahlung bei hoher Zeitkonstanz emittieren. In der Praxis kommen Hohlkathodenlampen (HKL), elektrodenlose Entladungslampen (EDL) oder auch in letzter Zeit durchstimmbare Laserdioden zum Einsatz [45-47]. Bei den letzteren ist zur Aussonderung der zur Bestimmung gewählten, elementspezifischen Resonanzlinie kein Monochromator mehr erforderlich.

Eine HKL besteht aus einem Glaszylinder, der unter geringem Druck mit Edelgas gefüllt ist. In diesem befindet sich eine Kathode, die das jeweils zu bestimmende Element enthält und eine Anode aus Wolfram- oder Nickeldraht. Bei Stromstärken zwischen 5 und 20 mA und Spannungen von einigen 100 V kommt es zu Glimmentladungen, die energiereiche Gasionen erzeugen. Diese schlagen aus der Hohlkathode Metallatome heraus, die ihrerseits wieder auf Gasionen, angeregte Edelgasatome und energiereiche Elektronen treffen und dadurch zur elementspezifischen Strahlung angeregt werden. Problematisch ist der Einsatz von HKL für die Bestimmung leicht flüchtiger Elemente wie Hg, As, Sb, Se. Die Emissionslinien dieser Elemente neigen hier wegen ihrer hohen Flüchtigkeit schon bei niedriger



Entladungsstromstärke zu Selbstumkehr. So sind für die Bestimmung leicht flüchtiger Elemente elektrodenlose Entladungslampen den Hohlkathodenlampen vorzuziehen. Eine EDL besteht aus einem Quarzglasgefäß, in dem unter geringem Druck eine geringe Menge des zu bestimmenden Elements und Argon eingeschweißt sind. Dieser Glaskörper wird in der Spule eines Hochfrequenzgenerators positioniert und die Anregung erfolgt mit einer Leistung von etwa 200 Watt.

Die Atomisierung des Analyten kann mit unterschiedlichen Methoden durchgeführt werden. Es besteht die Möglichkeit, ihn als Aerosol in eine Flamme einzuleiten (FAAS,  $NWG_{\text{Hg}} = 200 \text{ ng/mL}$ ), ihn in einem Graphitofen zu verdampfen (GF-AAS,  $NWG_{\text{Hg}} = 2 \text{ ng/mL}$  [48-50]), oder ihn nach Hydridbildung in eine beheizte Quarzküvette einzubringen (Hydridtechnik). Während die letztere Technik für die Bestimmung von Hg nicht geeignet ist, hat sich speziell für die Bestimmung von Hg die im folgenden Kapitel beschriebene Kaltdampftechnik durchgesetzt.

### 2.2.1 Kaltdampftechnik

Die Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CV-AAS) beruht auf den außergewöhnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften von Hg, was das einzige Metall ist, das schon bei Raumtemperatur atomar vorkommt, einen hohen Dampfdruck besitzt und aus Lösungen leicht zu reduzieren ist. Bei dem von Pouletkov et al. 1964 entwickelten Verfahren [35] wird  $\text{Hg}^{2+}$  in saurer Lösung durch  $\text{NaBH}_4$  oder  $\text{SnCl}_2$  zu elementarem Hg reduziert. Mit Hilfe eines Trägergasstroms (He, Ar oder  $\text{N}_2$ ) wird das atomare Hg quantitativ in die Gasphase überführt. Die Flüssigkeit wird abgetrennt und das Trägergas mit dem atomaren Hg in eine Quarzküvette, die sich in dem Strahlengang eines Atomabsorptionsspektrometers befindet, eingeleitet [51]. Während man beim Einwegverfahren das Gas durch die Lösung und anschließend durch die Absorptionsküvette in den Abzug leitet, wird es beim Arbeiten im geschlossenen System durch das Reaktionsgefäß und die Absorptionsküvette im Kreis geführt, so daß ein kontinuierliches Signal erhalten wird. Mit dem Reduktionsmittel  $\text{SnCl}_2$  kann sowohl im geschlossenen System, als auch im Einwegverfahren gearbeitet werden. Mit  $\text{NaBH}_4$  kann aufgrund der Entwicklung von  $\text{H}_2$  bei Kontakt mit der sauren Probenlösung nicht in einem geschlossenen System gearbeitet werden. Die CV-AAS ist die nachweisstärkste Bestimmungsmethode für Hg und es werden hiermit Nachweisgrenzen weit unterhalb von  $1 \text{ ng/mL}$  erreicht [48, 52].

Eine Steigerung des Nachweisvermögens kann durch Voranreicherung mittels Amalgamierung des Hg an einem Au/Pt-Netz erreicht werden. Anschließend wird das Hg durch schnelle thermische Zersetzung des Amalgams wieder freigesetzt und mit dem Trägergasstrom in die Absorptionsküvette geleitet. Die Nachweisgrenze des Verfahrens mit Voranreicherung liegt im Bereich von 1 pg/mL [52-55].

NaBH<sub>4</sub> unterscheidet sich von SnCl<sub>2</sub> hauptsächlich durch sein größeres Reduktionspotential und die starke Gasentwicklung bei seiner Umsetzung mit der sauren Probenlösung [56-58]. Dies führt zu einer größeren Reaktionsgeschwindigkeit und damit zu einer kürzeren Verweilzeit in den Schläuchen des Systems, wodurch Verluste durch Adsorption herabgesetzt werden. Andererseits ist dann eine Voranreicherung durch Amalgamierung problematisch, da aufgrund der starken Entwicklung von H<sub>2</sub> die Gefahr einer Belegung des Goldnetzes durch mitgerissene Flüssigkeitströpfchen oder gasförmige Reaktionsprodukte zunimmt. Das größere Reduktionspotential des NaBH<sub>4</sub> ermöglicht eine direkte Bestimmung einiger organischer Verbindungen von Hg ohne die Notwendigkeit eines vorherigen Aufschlusses.

Bei jedem der beiden Reduktanden wurden jeweils typische Störungen beobachtet [59-62]. So verursachen beim Einsatz von NaBH<sub>4</sub> für die Bestimmung von Hg unterschiedliche Konzentrationen an Cu, Pb, Ag, Au, Pt, Pd und Se Interferenzen [63]. Bei der Reduktion mit Hilfe von SnCl<sub>2</sub> stören Se und I [64].

Die Fließinjektions-Kaltdampf Atomabsorptionsspektrometrie (FI-CV AAS) beruht auf dem Prinzip des „Separated-Flows“. Über ein Schlauchsystem mit Magnetventilen werden die Probe, die Spüllösung und das Reduktionsmittel sequentiell zugeführt. Alle Vorgänge in einem FI-CV AAS-System erfolgen computergesteuert. Die Probenlösung, das Reduktionsmittel und das Trägergas werden miteinander vermischt und durch eine Reaktionsschleife geführt, um einen vollständigen Übergang des atomaren Quecksilbers in die Gasphase zu erreichen. Anschließend wird in einem Gasphasenseparator [65, 66] das mit Hg beladene Trägergas von der Flüssigkeit getrennt und in die Absorptionsküvette eines AAS-Gerätes transportiert [67]. Da jede Probe nicht in einem frischen Reaktionsgefäß bereitgestellt werden muß, zeichnet sich die Methode durch kurze Analysenzeiten und einen hohen Automatisierungsgrad aus [68]. Dies führt zu einer verbesserten Reproduzierbarkeit und ermöglicht beim Einsatz eines automatischen Probenwechslers unbeaufsichtigtes Arbeiten. Das Nachweisvermögen entspricht dem der konventionellen CV-AAS und es kann ebenfalls durch Voranreicherung über eine Amalgamierung gesteigert werden. Die absoluten Nachweisgrenzen liegen bei der FI-CV AAS aufgrund des größeren Probenverbrauchs höher, was sich für die Analyse von Proben, die nur in geringen Mengen vorliegen, nachteilig ist.

In der Praxis wird die CV-AAS zur Analyse von vielen unterschiedlichen Proben eingesetzt. In der Literatur wird die Anwendung der CV-AAS zur Analyse von umweltrelevanten Grund- [69], Meer- [70], Regen- [71] und Salinenwässern [72], sowie Abwässern [73-75] und Flugaschen [76] beschrieben. Im klinischen Bereich wurde die CV-AAS zur Analyse von Blut [77, 78], Urin [79-82] und Haar [83] verwendet. Nach Anreicherung des Hg an aktiviertem Kohlenstoff und anschließender Extraktion können auch gasförmige Proben wie die Luft am Arbeitsplatz [84] analysiert werden. Boden- [85-87] und Sedimentproben [88] werden meistens mit einem Königswasserauszug [9] ausgelaugt und so einer Analyse mit der FI-CV AAS zugänglich gemacht. Der Weg des Hg durch die Nahrungskette konnte unter anderem durch Bestimmungen in Fisch [89] und aquatischen Mikroorganismen [90, 91] aufgezeigt werden.

### **2.2.2 Einfluß von NaCl bei der FI-CV AAS**

Der Einfluß unterschiedlicher Konzentrationen an NaCl auf die Bestimmung von Hg mit der FI-CV AAS wurde bereits untersucht [2-4]. Auf dieser Grundlage wird in dieser Arbeit die Betrachtung auf die übrigen Halogenide ausgedehnt. Daher werden im Folgenden zum Vergleich die wichtigsten Ergebnisse für das NaCl zusammengefaßt. Bei Einsatz des Reduktionsmittels  $\text{NaBH}_4$  wurde festgestellt, daß die Zugabe von NaCl keine Signaldepression für Hg verursacht. Deshalb werden hier nur die beim Einsatz von  $\text{SnCl}_2$  gemachten Beobachtungen dargestellt. Aus dem selben Grund wurde Rahmen der vorliegenden Arbeit die FI-CV AAS nicht unter Einsatz von  $\text{NaBH}_4$  als Reduktanden betrieben.

Zunächst wurden die Extinktionen für Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Hg zwischen 0,5 und 10 ng/mL in Abhängigkeit von der Konzentration an NaCl gemessen. Hierbei wurde bei Konzentrationen von 0 bis 200 g/L an NaCl gearbeitet. Bei Konzentrationen an NaCl zwischen 0 und 60 g/L trat ein leichter Anstieg der Extinktion um 3 % auf, während bei einer weiteren Zugabe von NaCl bis 200 g/L eine starke Signaldepressionen bis auf 35 % des Signals der Lösung ohne NaCl beobachtet wurde. Die Konzentration an Hg hatte auf diesen Effekt keinen Einfluß. Analoge Untersuchungen wurden bei der FI-CV AAS mit Voranreicherung gemacht und der gleiche charakteristische Kurvenverlauf dabei beobachtet.

Im Rahmen der Untersuchungen der Langzeitstabilität wurden Wiederholungsmessungen der Extinktionen für Hg ( $n = 60$ ) über einen Zeitraum von 70 min bei Konzentrationen an NaCl zwischen 0 und 150 g/L durchgeführt. Sowohl mit als auch ohne Voranreicherung lagen die beobachteten RSDs unter 5 %, was zeigt, daß Stabilität für routineanalytische Anwendungen ausreicht.

Bei Änderungen der Konzentrationen an NaCl zwischen 0 und 200 g/L wurde die Signalform bei einer bei Darstellung der Extinktion gegen die Zeit untersucht. Es zeigte sich, daß bei Konzentrationen zwischen 160 und 200 g/L an NaCl die Signale an der Spitze einbrechen. Die Stabilität des Systems wurde hiervon aber nicht beeinträchtigt.

Um den Einfluß von NaCl auf die Empfindlichkeit und die Nachweisgrenze untersuchen zu können, wurden Kalibrierkurven in der Gegenwart unterschiedlicher Konzentrationen an NaCl aufgenommen. Hierbei wurde beobachtet, daß sich beim Einsatz des Reduktanden  $\text{SnCl}_2$  mit und ohne integrierte Voranreicherung zwischen 60 und 200 g/L an NaCl die Empfindlichkeit signifikant verringerte. Ohne Voranreicherung nahm die Empfindlichkeit zwischen 60 und 180 g/L an NaCl linear mit der Konzentration an NaCl ab ( $R^2=0,998$ ). Daraus ergibt sich die Möglichkeit, im Bereich von 60 bis 180 g/L an NaCl die Empfindlichkeiten rechnerisch zu ermitteln. Bei einer Zugabe von bis zu 200 g/L an NaCl erhöhte sich die Nachweisgrenze um den Faktor 10 ( $c_L = 25\text{-}250$  pg/mL). Beim Einsatz der FI-CV AAS mit Voranreicherung verhielt sich die Nachweisgrenze ( $c_L = 2\text{-}11$  pg/mL) analog, es konnte aber kein linearer Zusammenhang zwischen der Empfindlichkeit und der Konzentration an NaCl festgestellt werden.

### **2.2.3 Indirekte Bestimmung von Iodid mit der CV-Technik**

Iod ist ein für den Menschen essentielles Spurenelement und in den meisten Lebensmitteln enthalten. Da auch umweltrelevante Boden-, Wasser- oder Pflanzenproben Konzentrationen an Iod im Spurenbereich aufweisen, werden analytische Verfahren mit einem für seine Bestimmung ausreichendem Nachweisvermögen benötigt. Die Bestimmung von Iod in wäßrigen Lösungen mit der AAS und OES wird durch die Tatsache erschwert, daß die wichtigsten Resonanzlinien für Iod ihre Wellenlängen im Bereich vakuum-ultravioletter oder infraroter Strahlung haben [92]. Auch sind, wie bei den Nichtmetallen üblich, die Anregungsenergien hoch. Nakahara et. al. [93 -95] haben in einer Vielzahl von Arbeiten die Bestimmung der Halogene mittels atomspektrometrischer Methoden untersucht. In einem

ersten Ansatz wurde eine Oxidation des in Lösung befindlichen Iodids mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{HClO}_4$  verwendet. Aus der Lösung mit dem so gebildeten elementaren Iod wurde dieses in einem Gaswaschflaschensystem mit Hilfe von He als Trägergas entfernt. Das mit Iod beladenen Trägergas wurde mit dem Arbeitsgasstrom eines ICP Spektrometers vermischt und so in das Plasma eingetragen.

In späteren Arbeiten entwickelten Nakahara et. al. [96-99] ein Verfahren zur indirekten Bestimmung von Iodid mit der CV-Technik. Dabei wurden die Probenlösungen, die unterschiedliche Konzentrationen an Iodid sowie  $\text{HNO}_3$  enthielten, mit einer Lösung, die eine konstante Konzentration an Hg enthielt, in einem T-Stück vermischt. Dabei bilden sich nach Gl. 8-11 Komplexe, aus denen Hg nicht mit  $\text{SnCl}_2$  zu elementarem Hg reduziert werden kann.



Anschließend wurde dieses Reaktionsgemisch mit  $\text{SnCl}_2$  versetzt, um das überschüssige Hg zum Element zu reduzieren. Die Vermischung mit He ermöglichte einen Übergang des atomaren Quecksilbers in die Gasphase. In einem Gasphasenseparator wurden Flüssigkeit und Gas getrennt und das mit Hg beladenen He mit Hilfe eines Trägergases in ein MIP geleitet. Für jede so untersuchte Lösung wurde bis zum Erreichen einer konstanten Intensität der Analysenlinie für Hg gewartet und diese registriert. Aufgrund der Gl. 8-11 wurde eine Abnahme der Intensität für Hg bei steigender Konzentration an Iodid beobachtet. Dieser direkt proportionale Zusammenhang wurde zur Konstruktion einer Kalibriergeraden mit negativer Steigung verwendet. Der beobachtete Effekt wurde durch die Konzentration, der den Lösungen mit Iodid zugesetzten Mineralsäure, stark beeinflusst [100].

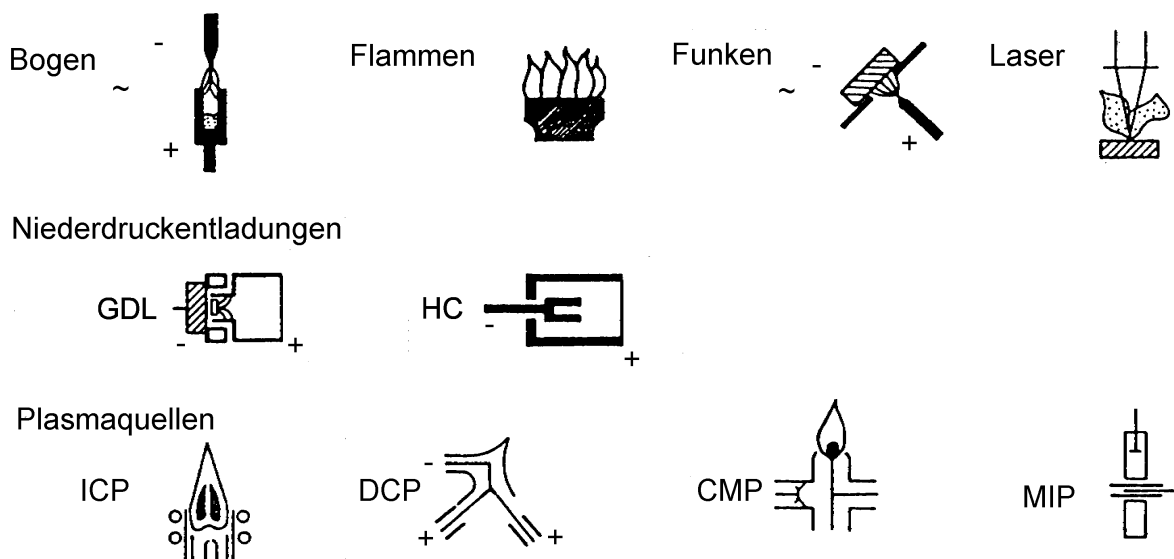
Auch in weiteren Arbeiten wurde die Interferenz von Iodid bei der Bestimmung von Hg mittels CV-AAS zur indirekten Bestimmung des Iodids ausgenutzt [101-103]. Allerdings wurden die Lösungen mit Iodid und Hg hier vor der Analyse mit der CV-AAS miteinander vermischt.

Bei anderen Methoden wurde die Molekülabsorptionsspektrometrie durch in-situ gebildetes TII bei der GF-AAS [104-106] oder die Extraktion der Komplexe von Hg mit organischen Reagenzien und ihre anschließende Bestimmung mit der CV-AAS verwendet [107].

## 2.3 Optische Emissionsspektrometrie

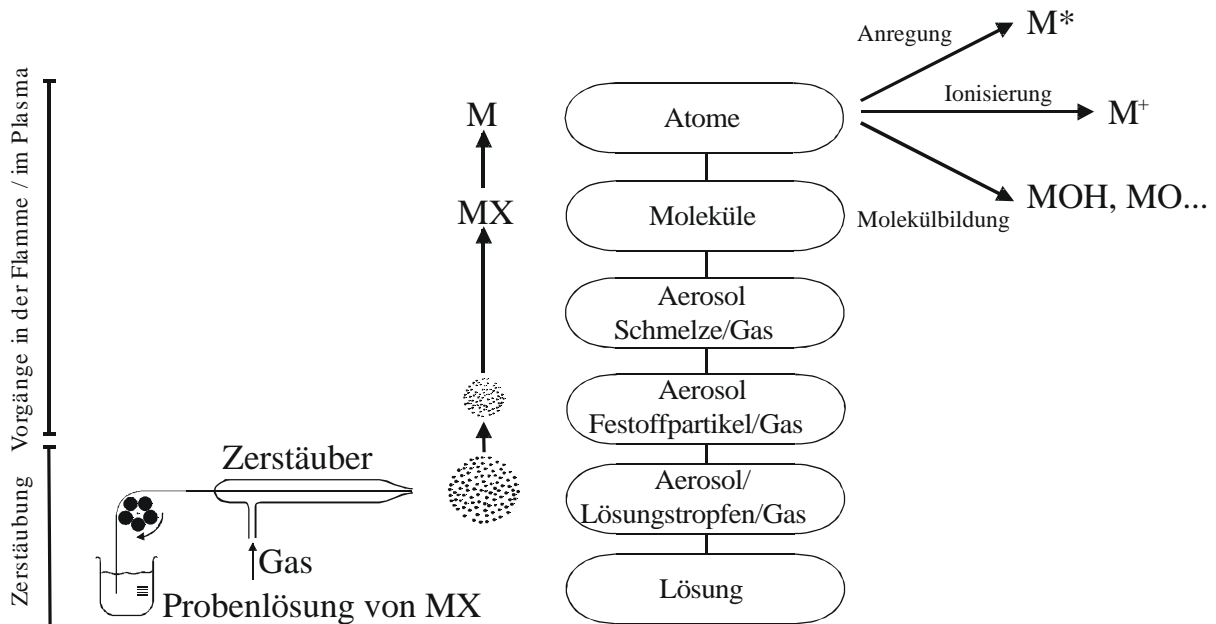
Die optische Emissionsspektrometrie (OES) ist eine der ältesten instrumentellen Methoden der Analytischen Chemie. Einfache Beobachtungen an Flammen im 19. Jahrhundert [108] wurden von Bunsen und Kirchhoff 1860 beim Bau des ersten Spektralapparates umgesetzt [109, 110]. Die OES macht von der Emission und der Detektion elementspezifischer elektromagnetischer Strahlung Gebrauch. Durch Übergänge der äußeren Elektronen der Atome von energetisch höheren zu energetisch niedrigeren Zuständen wird diese Linienstrahlung emittiert. Um die angeregten Zustände ausreichend für eine meßbare Emission von Strahlung zu besetzen, muß genügend Energie in geeigneter Form den Atomen zugeführt werden, was in der Strahlungsquelle abläuft. Zur Aussonderung der für ein Element spezifischen Linien aus dem Spektrum wird ein Spektralapparat eingesetzt. Mit einem geeigneten Detektionssystem wird die Intensität der Elementlinie gemessen. Die Intensität hängt linear mit der Konzentration des Analyten in der Strahlungsquelle und somit auch in der Probe zusammen, so daß eine quantitative Analyse möglich wird. Um die Konzentration schließen zu können, ist eine Kalibrierung mit Standardproben bekannter Konzentration erforderlich [45, 111].

Bei Kirchhoff und Bunsen [109] erfolgte die Anregung des Analyten noch in einer Flamme. Heute steht der OES eine große Auswahl an Strahlungsquellen zur Verfügung. In Abb. 6 sind die wichtigsten Strahlungsquellen für die OES schematisch dargestellt.



**Abb. 6:** Strahlungsquellen für die OES [112]

Heute werden die in Abb. 6 wiedergegebenen Plasmen häufig als Strahlungsquellen für die OES eingesetzt. Ein Plasma ist ein heißes, leuchtendes, elektrisch leitendes und teilweise ionisiertes Gas. Es besteht aus Atomen, Molekülen, Radikalen, Molekülfragmenten sowie positiven (Ionen) und negativen (Elektronen) Ladungsträgern. Die verschiedenen Spezies können sich dabei im Grundzustand oder in angeregten Zuständen befinden. Die Gesamtladung des Plasmas ist nach außen hin neutral. Plasmen für die Atomspektrometrie werden in der Regel durch die Übertragung von elektrischer Energie auf einen Gasstrom von Ar oder He erzeugt. Dies kann durch Einkopplung von Hochfrequenz- oder Mikrowellenenergie erfolgen. Für die Bildung eines Plasmas ist eine ausreichende Anzahl von freien Elektronen erforderlich, die sich im elektrischen Feld im Gas bewegen und bei Stößen ihre kinetische Energie auf die anderen Spezies übertragen können.



**Abb. 7:** Atomisierung in einer Flamme oder in einem Plasma

Zum Eintragen von flüssigen Proben in ein Plasma oder eine Flamme wird häufig von der pneumatischen Zerstäubung und der Überführung in ein Aerosol Gebrauch gemacht. Eine komplizierte Folge von Vorgängen führt zur Atomisierung und Anregung des Analyten und ist in Abb. 7 wiedergegeben. Die Effektivität dieser Vorgänge wird unter anderem durch die Tröpfchengrößenverteilung des bei der Zerstäubung erzeugten Aerosols und durch die Verweilzeiten und Temperaturen im Plasma bestimmt. Erst erfolgt eine Verdampfung des

Lösungsmittels der Aerosoltröpfchen. Die so übrig bleibenden Feststoffpartikel werden aufgeschmolzen und die darin enthaltenen Moleküle dissoziieren. Der dann atomar vorliegende Analyt wird zur Emission von Strahlung angeregt oder bei höheren Temperaturen ionisiert.

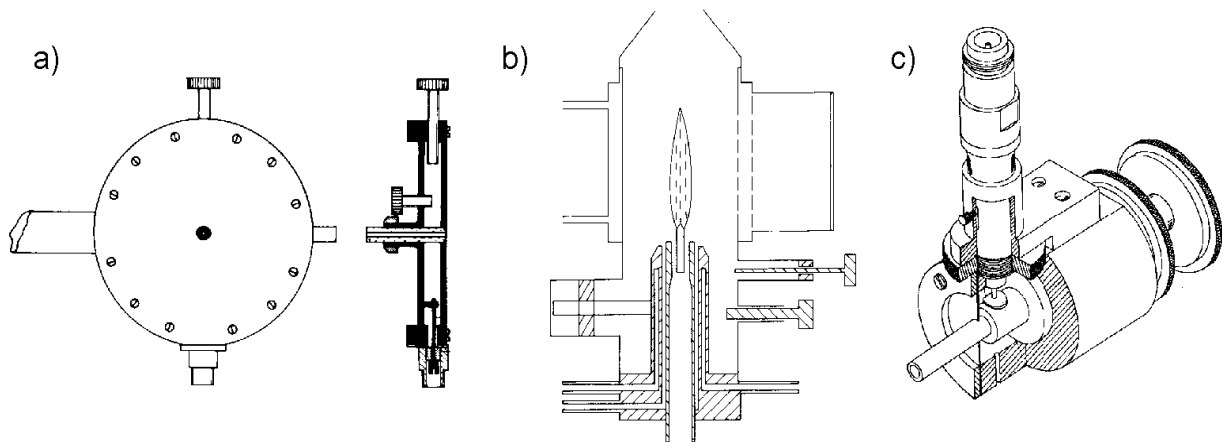
In dieser Arbeit wurde ein neuartiges mikrowelleninduziertes Plasma (MIP), das von Engel et. al. [7,8] entwickelt wurde, als Strahlungsquelle für die OES eingesetzt. Daher sollen im Folgenden nur die Grundlagen des MIP besprochen werden, um dann auf die Eigenschaften von Mikrosystemen einzugehen. Auf eine detaillierte Beschreibung aller sonstigen Plasmaquellen wird verzichtet.

### 2.3.1 Mikrowellenplasmen

Mikrowellen sind elektromagnetische Wellen, deren Frequenzen im Bereich von  $10^9$  bis  $10^{12}$  Hz und deren Wellenlängen zwischen 0,3 mm und 30 cm liegen. Sie werden durch hochfrequente elektrische Wechselströme generiert [113]. Da für technische Anwendungen die Frequenz von 2,45 GHz freigegeben ist, werden Mikrowelleninduzierte Plasmen (MIPs) meistens bei dieser Frequenz betrieben [114-118]. Zur Erzeugung von Mikrowellen werden preiswerte Mikrowellengeneratoren wie das Magnetron verwendet [119,120]. Die Mikrowellenleistung wird über Koaxialkabel transportiert und in Hohlraumstrukturen oder Resonatoren in Gasströme eingekoppelt. Die MIPs zeichnen sich meistens durch ihre Robustheit und ihren einfachen Aufbau aus. In den unterschiedlichen Aufbauten können Gasflüsse im Bereich von einigen mL/min bis zu L/min und Leistungen zwischen 50 und 1000 W verwendet werden [121-123].

Kommerziell werden MIPs zur elementspezifischen Detektion in der Gas-Chromatographie (GC) [124-126] verwendet und sind Gegenstand intensiver Forschung. Im Vergleich zu dem in der OES am häufigsten eingesetzten induktiv gekoppelten Plasma (ICP) [127-130] bieten MIPs eine Reihe von Vorteilen. Sie weisen zum Teil ausgezeichnete analytische Eigenschaften auf und zeichnen sich durch einen geringen Leistungs- und Gasbedarf aus. Somit sind sie sowohl in der Anschaffung als auch im Betrieb kostengünstiger als das ICP. Weiterhin ist es einfacher als beim ICP, He als Arbeitsgas zu verwenden. So können auch umweltrelevante Nichtmetalle wie die Halogene und Chalkogene mit der OES bestimmt werden. Es existiert eine Vielzahl von unterschiedlichen MIPs. Von besonderer Bedeutung sind der  $TM_{010}$ -Resonator nach Beenakker, das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma (CMP) und das Surfatron [131]. In Abb. 8 werden diese MIPs schematisch dargestellt.





**Abb. 8:**  $TM_{010}$  - Resonator nach Beenakker [131] (a), CMP [132] (b) und Surfatron [133] (c)

### 2.3.2 Miniaturisierte Analysensysteme

Die Miniaturisierung analytischer Systeme hat eine Reihe von Vorteilen. Durch eine Verkürzung und Optimierung der Massentransportwege bei chemischen Reaktionen und Trennungen ist oft eine Reduzierung des Proben- und Reagenzienverbrauches möglich. Gleichzeitig wird so die Produktion von Chemikalienabfällen eingeschränkt. Außerdem ist oft eine Verkürzung der Analysenzeiten möglich. Weiter sind miniaturisierte Analysensysteme aufgrund ihrer Mobilität für die Prozeßkontrolle und zur Überwachung von Umweltschutzauflagen häufig sehr gut geeignet [134, 139].

Unter „micro Total Analysis Systems“ ( $\mu$ TASs) versteht man Systeme, bei denen alle Bestandteile, die bei einer analytischen Methode benötigt werden, in stark miniaturisierter Form vorliegen [135-137]. Miniaturisierte Pumpen [138], Ventile, Reaktionskammern [136], Detektoren [139] oder Trennsäulen [140] ermöglichen dann, sämtliche Schritte einer vollständigen Analyse auf kleinstem Raum zu realisieren.

Das erste  $\mu$ TAS wurde 1979 von Terry et al. [141] konstruiert. Hier wurde ein Gaschromatograph (GC) mit Ventilen und Wärmeleitfähigkeitsdetektor auf einem Silizium-

Wafer integriert. Heute sind  $\mu$ TAS-Systeme bereits kommerziell erhältlich [142-144]. Dazu gehören auch vollständige Trennsysteme auf flüssig-chromatographischer oder elektrophoretischer Basis [145, 146]. Basierend auf früheren Arbeiten mit miniaturisierten Plasmaquellen wurde 1999 von Eijkel et al. [147, 148] erstmals ein System zur OES mit einem miniaturisierten Plasma auf einem Mikrochip konstruiert, bei dem aber nur die Emission von Molekülbanden genutzt wurde.

Engel et. al. [7, 8] entwickelten ein miniaturisiertes MIP auf einem Quarzglaswafer mit photolithographisch erzeugten Leiterbahnen [149-153]. Dieses MicroStrip Plasma (MSP) ist aufgrund seiner Leistungsdaten und räumlichen Abmessungen als Teil eines  $\mu$ TAS einsetzbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die FI-CV Technik als Probenzuführungssystem in Verbindung mit diesem Plasma eingesetzt.

## 2.4 Bewertung von Analyseverfahren

Zur Beurteilung eines Analyseverfahrens können die in DIN 38406 Teil 51 festgelegten Verfahrenskenngrößen verwendet werden [154]. Die wesentlichen analytischen Güteziffern sind Präzision, Empfindlichkeit, Nachweisvermögen und Richtigkeit. Die Präzision wird durch die Größe der statistischen Zufallsfehler bestimmt und sie spiegelt sich in der Praxis in der Streuung der Analysenwerte wieder. Bei Annahme einer Normalverteilung der Meßwerte kann die Standardabweichung  $\sigma$  als Maß für die statistische Streuung der Meßwerte herangezogen werden. Bei einer Anzahl von  $n$  unabhängigen Parallelbestimmungen mit den Einzelergebnissen  $n_i$  wird  $\sigma$  durch Gl. 12 definiert.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \text{Gl. 12}$$

Hierbei ist  $\bar{x}$  der arithmetische Mittelwert der Einzelbestimmungen und wird nach Gl. 13 errechnet.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{Gl. 13}$$

Die Richtigkeit eines Verfahrens wird durch systematische Fehler (siehe auch Kapitel 2.1.6) eingeschränkt, wodurch der wahre Wert außerhalb des durch Zufallsfehler ermittelten Bereiches liegt. Die Richtigkeit eines Verfahrens kann nur durch den Einsatz unterschiedlicher Analysenmethoden und durch die Analyse von geeigneten zertifizierten Referenzmaterialien überprüft werden.

Bei Relativverfahren, wie der AAS, ist eine Ermittlung der Konzentration an Analyt aus dem Meßwert nur nach Durchführung einer Kalibrierung möglich. Normalerweise nehmen die Analysensignale mit der Konzentration linear zu. So kann die Kalibrierfunktion durch eine Gleichung ersten Grades beschrieben werden. Diese wird meistens über eine lineare Regression ermittelt werden und gehorcht der allgemeinen Form  $y = mx + b$ . Hierbei ist die Steigung  $m$  durch Gl. 14 und der Achsenabschnitt  $b$  durch Gl. 15 gegeben.

$$m = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n} \quad \text{Gl. 14}$$

$$b = \frac{\sum (x_i \cdot y_i) - \sum x_i \cdot \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad \text{Gl. 15}$$

Inwieweit die jeweilige Kalibrierfunktion durch eine Gleichung ersten Grades angenähert werden kann, wird durch den Korrelationskoeffizienten  $R$  wiedergegeben. Er ist ein Maß für die Abweichung zwischen den Meßwerten und der errechneten Ausgleichsgeraden und wird nach Gl. 16 errechnet.

$$R = \frac{\sum (x_i \cdot y_i) - \sum x_i \cdot \sum y_i}{\sqrt{(n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2) \cdot (n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2)}} \quad \text{Gl. 16}$$

Bei einer guten Übereinstimmung zwischen den Meßwerten und den über die Funktion ermittelten Werten liegt  $R$  nahe bei 1. Das obere Ende des linearen Bereichs eines Verfahrens wird als die Konzentration definiert, bei deren Berücksichtigung  $R < 0,995$  wird [155].

Zur Kalibrierung bei der Analyse von Flüssigkeiten oder von Feststoffen nach Aufschluß wird meist von synthetischen, wäßrigen Standardlösungen Gebrauch gemacht. Viele reale Proben haben jedoch eine komplexe Zusammensetzung, wodurch das Ergebnis verfälscht werden kann und systematische Fehler entstehen können. Matrixeffekte können mittels einer Kalibrierung nach dem Zugabeverfahren vermieden werden. Hier wird die Probe in mehrere Teile aliquotiert und jedem dieser Teile unterschiedliche Volumina an Bezugslösung mit dem zu bestimmenden Element zugesetzt. Die Konzentration an Analyt in der unbekannt Probe kann durch Extrapolation der mittels linearer Regression erhaltenen Kalibrierkurve auf ein Signal = 0 erhalten werden.

Die Empfindlichkeit  $S$  (Gl. 17) eines analytischen Relativverfahrens ist der erste Differentialquotient der Kalibrierfunktion und sie beschreibt somit die Änderung des Signals mit der Konzentration.

$$S = \frac{\partial x}{\partial c} \quad \text{Gl. 17}$$

Der Blindwert ist die Analytkonzentration, die in einer Lösung vorhanden ist, der weder Matrix noch Analyt zugefügt worden ist. Der Blindwert kann durch Kontaminationen während der Analyse oder durch die verwendeten Chemikalien verursacht werden.

Nach Kaiser und Specker [156] ist die Nachweisgrenze eines analytischen Verfahrens die kleinste Konzentration an Analyt  $c_L$ , bei der das Analysensignal noch mit hinreichender Sicherheit vom Untergrund unterschieden werden kann. Im Falle einer 99,86 %-igen Sicherheit ist dies der Fall, wenn das Signal dreimal größer als die maßgebliche Standardabweichung des Untergrundsignals ist. Nachweisgrenze und reziproke Empfindlichkeit hängen über die in Gl. 18 wiedergegebene Beziehung zusammen.

$$c_L = \left( \frac{\partial x}{\partial c} \right)^{-1} \cdot 3\sqrt{2} \cdot \sigma \quad \text{Gl. 18}$$

In Anwesenheit von Blindwertbeiträgen ist die Standardabweichung der Blindwertmessungen  $\sigma_b$  maßgeblich.

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Apparativer Aufbau für die FI-CV AAS

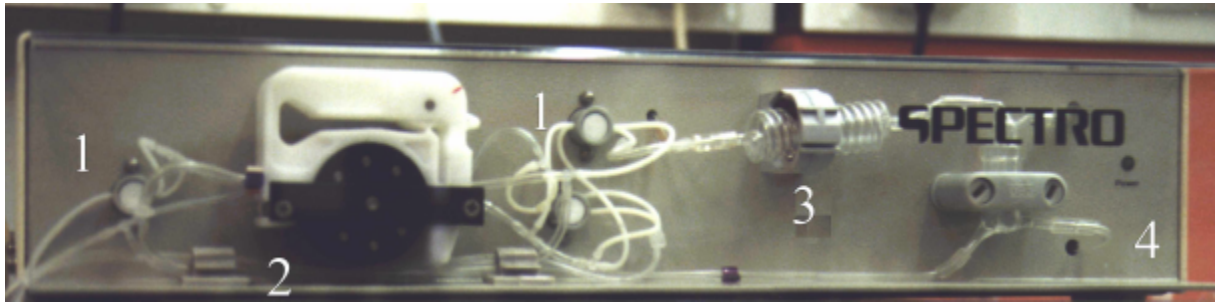
Im Rahmen dieser Arbeit wurden Bestimmungen von Hg im Spuren- und Ultraspurenbereich mittels Fließinjektions-Kaltdampf Atomabsorptionsspektrometrie durchgeführt. Hierzu stand ein Hg-Analysatorsystem der Firma Spectro Analytical Instruments (Kleve), das SpectroMerc, zur Verfügung. Die Hauptbestandteile des Systems sind in Abb. 9 dargestellt. Zusätzlich wurde ein automatischer Probenwechsler eingesetzt, der von der Steuereinheit aus kontrolliert wird. Mit Hilfe dieses Probenwechslers wurde ein erhöhter Probendurchsatz erreicht und unbeaufsichtigtes Arbeiten ermöglicht. Weiterhin konnte die Reproduzierbarkeit der Messungen erheblich verbessert werden.



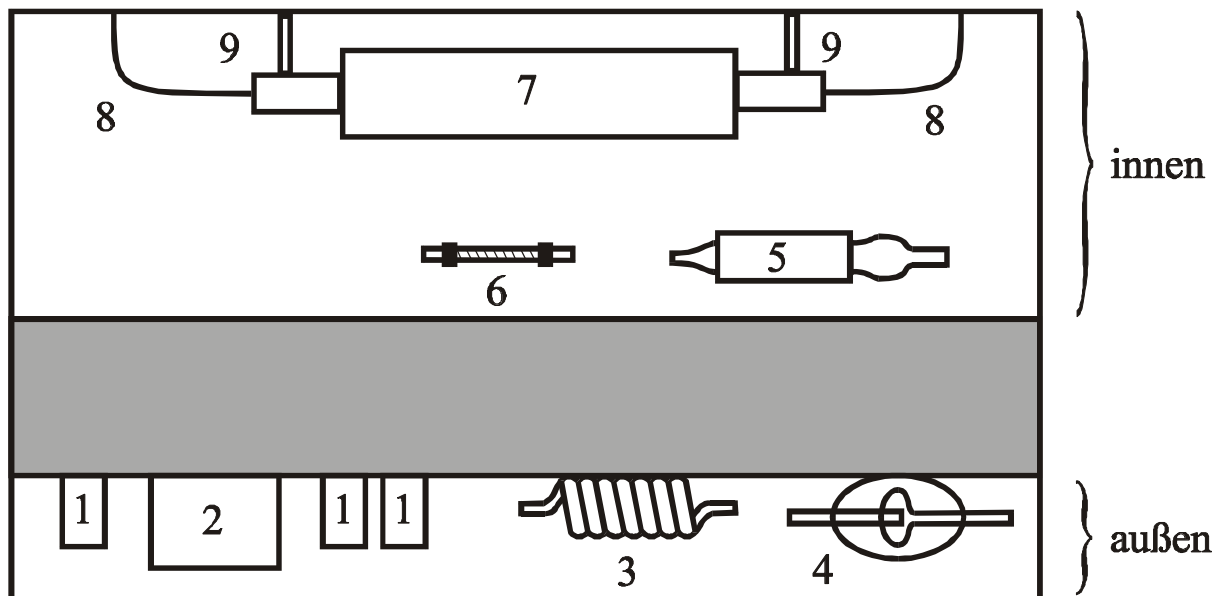
**Abb. 9:** SpectroMerc: Steuereinheit (1), Hg-Analysator (2), Monitor (3), Tastatur (4) und Drucker (5)

Der Kern des Systems ist der Hg-Analysator. Dieser enthält die Probenzuführung, die Atomisierungseinheit, die Gassteuerung, das Voranreicherungssystem, die Absorptionskü-

vette und das Detektorsystem. Sämtliche flüssigkeitsführenden Komponenten, wie Schlauchsystem, Reaktionsschleife und Gasphasenseparator sind leicht zugänglich an der Frontpartie angeordnet (Abb. 10). Dank der abnehmbaren Plexiglasabdeckung ist eine ständige Kontrolle auf Undichtigkeiten oder Ablagerungen möglich. Bei einem Abplatzen der Schläuche bietet die Abdeckung gleichzeitig Schutz vor den eingesetzten Reagenzien.



**Abb. 10:** Frontansicht des Hg-Analysators: Magnetventile (1), peristaltische Pumpe (2), Reaktionsschleife (3) und Gasphasenseparator (4)



**Abb. 11:** Anordnung der Komponenten des Hg-Analysators: Magnetventile (1), peristaltische Pumpe (2), Reaktionsschleife (3), Gasphasenseparator (4), beheiztes Trockenrohr (5), Goldfalle (6), beheizte Absorptionsküvette (7), Lichtleiter (8) und Gasauslaß (9)

Die Frontpartie ist wie eine Schublade herausziehbar und ermöglicht so den einfachen Zugang zu Trockenrohr, Goldfalle und Absorptionsküvette (**Abb. 11**). Als Primärstrahlungsquelle wird eine Hg-Niederdruckentladungslampe mit Hochfrequenzanregung verwendet, die über ein Lichtleitersystem mit der Absorptionsküvette und dem Detektor verbunden ist. Die Absorptionsküvette ist 180 mm lang und aus Quarzglas gefertigt. Sie wird zusammen mit dem Trockenrohr mit Hilfe einer elektrischen Mantelheizung auf 60° C temperiert. Als Detektorsystem wird ein Interferenzfilter für die Hg I 253,7 nm Linie und ein Sekundärelektronenvervielfacher verwendet. In der als Option einsetzbaren Goldfalle befindet sich eine Au/Pt-Gaze, die nach erfolgter Amalgamierung mit Hilfe einer elektrischen Widerstandsheizung ausgeheizt wird. Die wichtigsten Merkmale des SpectroMerc sind in Tab. 5 zusammengestellt.

**Tab. 5:** Merkmale des SpectroMerc

<b>Betriebsparameter</b>	
<b>Strahlungsquelle</b>	Hg-Niederdruckentladungslampe mit HF-Anregung (30 kHz)
<b>Leistung</b>	7 Watt
<b>Analysenlinie</b>	Hg I 253,7 nm
<b>Interferenzfilter</b>	$\lambda = 254$ nm, Bandbreite: 7 nm
<b>Detektor</b>	Sekundärelektronenvervielfacher
<b>Absorptionsküvette</b>	Quarz, l = 180 mm, auf 60° C beheizt
<b>Probenezuführung</b>	peristaltische 4-Kanalpumpe

Die Durchflußmengen an Probe, Spüllösung und Reduktionsmittel haben erheblichen Einfluß auf die analytischen Güteziffern und müssen deshalb für die jeweilige Anwendung optimiert werden. Da die Pumprate fest vorgegeben ist, werden die Durchflußmengen durch den

Innendurchmesser der eingesetzten Pumpschläuche bestimmt. Die Durchflüsse der Lösungen sind für die Grundkonfiguration des Hg-Analysators in Tab. 6 wiedergegeben.

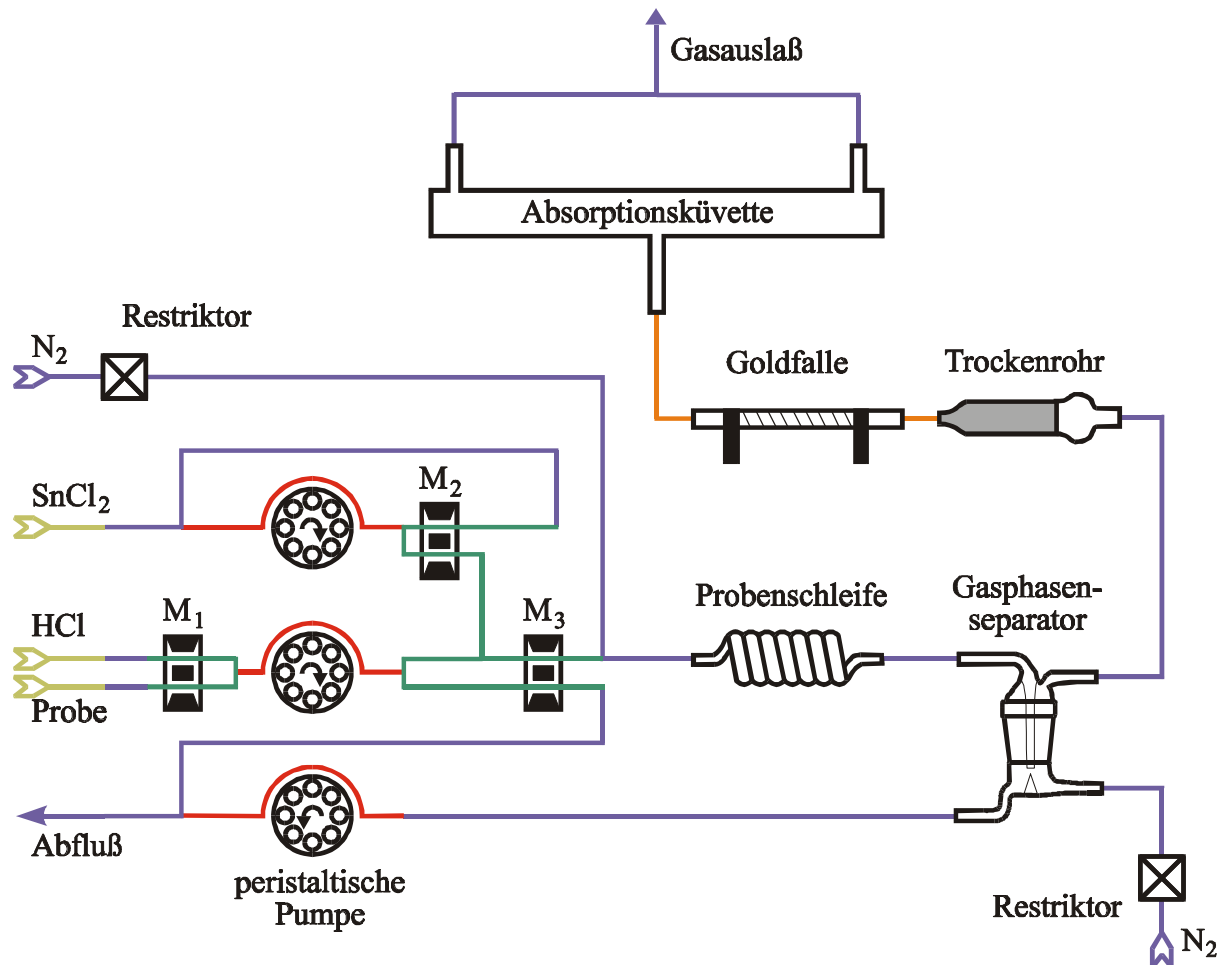
**Tab. 6:** *Durchflüsse der Lösungen beim SpectroMerc*

<b>Reagenz</b>	<b>Durchflußmenge (mL/min)</b>
<b>Spüllösung</b>	5,3
<b>Probe</b>	5,3
<b>Reduktionsmittel</b>	2,0
<b>Abfluß</b>	8,4

Das SpectroMerc ist vollständig rechnergesteuert und mit speziell zugeschnittener Software ausgestattet. Es existieren Prozeduren zur Überprüfung des Systems und zum Betrieb mit und ohne integrierter Voranreicherung. Es kann zwischen Peakhöhen- und Peakflächenauswertung gewählt, die Anzahl der Wiederholungsmessungen definiert und wahlweise mittels externer Kalibrierung oder nach dem Standardadditionsverfahren gearbeitet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche neue Prozeduren und Methoden für die unterschiedlichen bearbeiteten analytischen Fragestellungen programmiert. Diese sind im Anhang wiedergegeben.

In Abb. 12 ist die Schaltung der Schläuche für den Einsatz von  $\text{SnCl}_2$  als Reduktionsmittel dargestellt. Die Schlauchmaterialien sind an die jeweiligen Erfordernisse angepaßt. Alle flüssigkeitsführenden Schläuche sind säureresistent, eine hohe mechanische Widerstandsfähigkeit ist für die Verwendung einer peristaltischen Pumpe notwendig. Die in den Magnetventilen verwendeten Schläuche müssen eine hohe Flexibilität aufweisen. Beim Einsatz der Goldfalle sind hitzebeständige Materialien erforderlich. Es wird somit eine Kombination von Schlauchkomponenten aus PTFE, Silicon, Tygon, C-Flex und Tygon Pumpschläuchen verwendet.



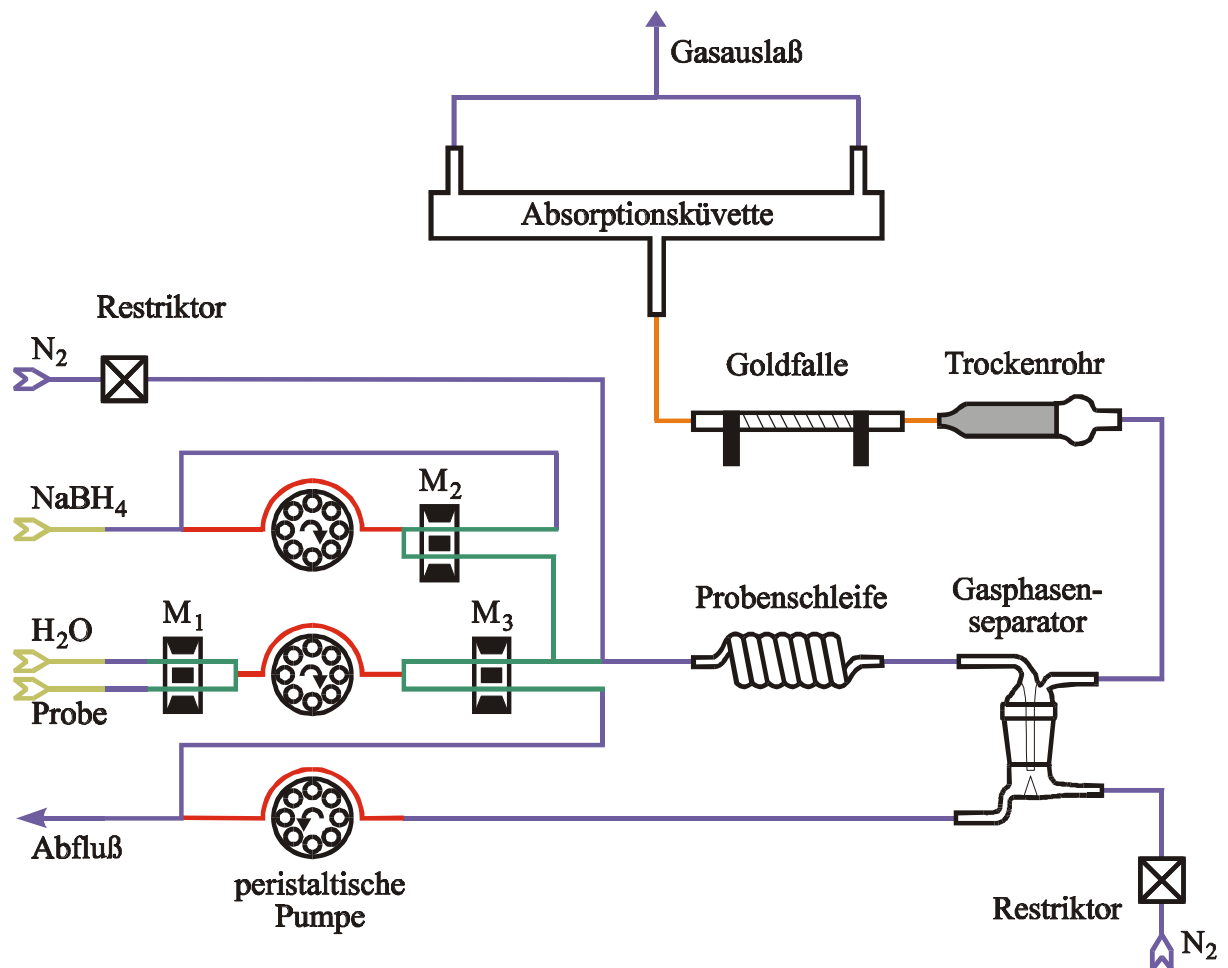


**Abb. 12:** Fließschema beim Einsatz von  $\text{SnCl}_2$  als Reduktand: PTFE-Schläuche (—), Tygon-Pumpschläuche (—), Tygon-Schläuche (—), Siliconschläuche (—), C-Flex-Schläuche (—) und Magnetventile ( $M_1/M_2/M_3$ )

Die Reduktionslösung wird im Kreis geführt, was zu einer Verringerung der Kosten beiträgt. Bei Einsatz von  $\text{SnCl}_2$  kann im geschlossenen System gearbeitet werden, d.h. daß das Reduktionsmittel noch vor dem Magnetventil  $M_3$  in Abb. 12 injiziert werden kann. Hierdurch wird das System bis zum Öffnen des Ventils  $M_3$  frei von  $\text{SnCl}_2$  gehalten, wodurch niedrige Blindwerte gewährleistet werden.

Wird  $\text{NaBH}_4$  als Reduktionsmittel eingesetzt, führt der Kontakt mit Lösungen, die einen niedrigen pH-Wert aufweisen, zu einer starken Entwicklung von  $\text{H}_2$ . Deshalb muß beim Betrieb mit  $\text{NaBH}_4$  die im Fall von  $\text{SnCl}_2$  zum Spülen eingesetzte  $\text{HCl}$  durch Wasser ersetzt werden. Außerdem muß im offenen System gearbeitet werden, d.h. der Reduktand wird hinter dem Magnetventil  $M_3$  injiziert. Beide Maßnahmen führen zu einer Erhöhung der Blindwerte und somit zu einer Verschlechterung des Nachweisvermögens im Vergleich zum Betrieb mit  $\text{SnCl}_2$ . Die Gasentwicklung kann begrenzt werden, indem die zu analysierenden Proben nicht

bei niedrigem pH-Wert angesetzt werden. Allerdings können Probleme mit der Richtigkeit auftreten [2, 4]. Trotzdem ist es möglich, auch hier den Reduktanden im Kreis zu führen und dadurch seinen Verbrauch stark zu begrenzen. Der apparative Aufbau zum Betrieb des Hg-Analysators mit  $\text{NaBH}_4$  als Reduktionsmittel ist in Abb. 13 dargestellt.

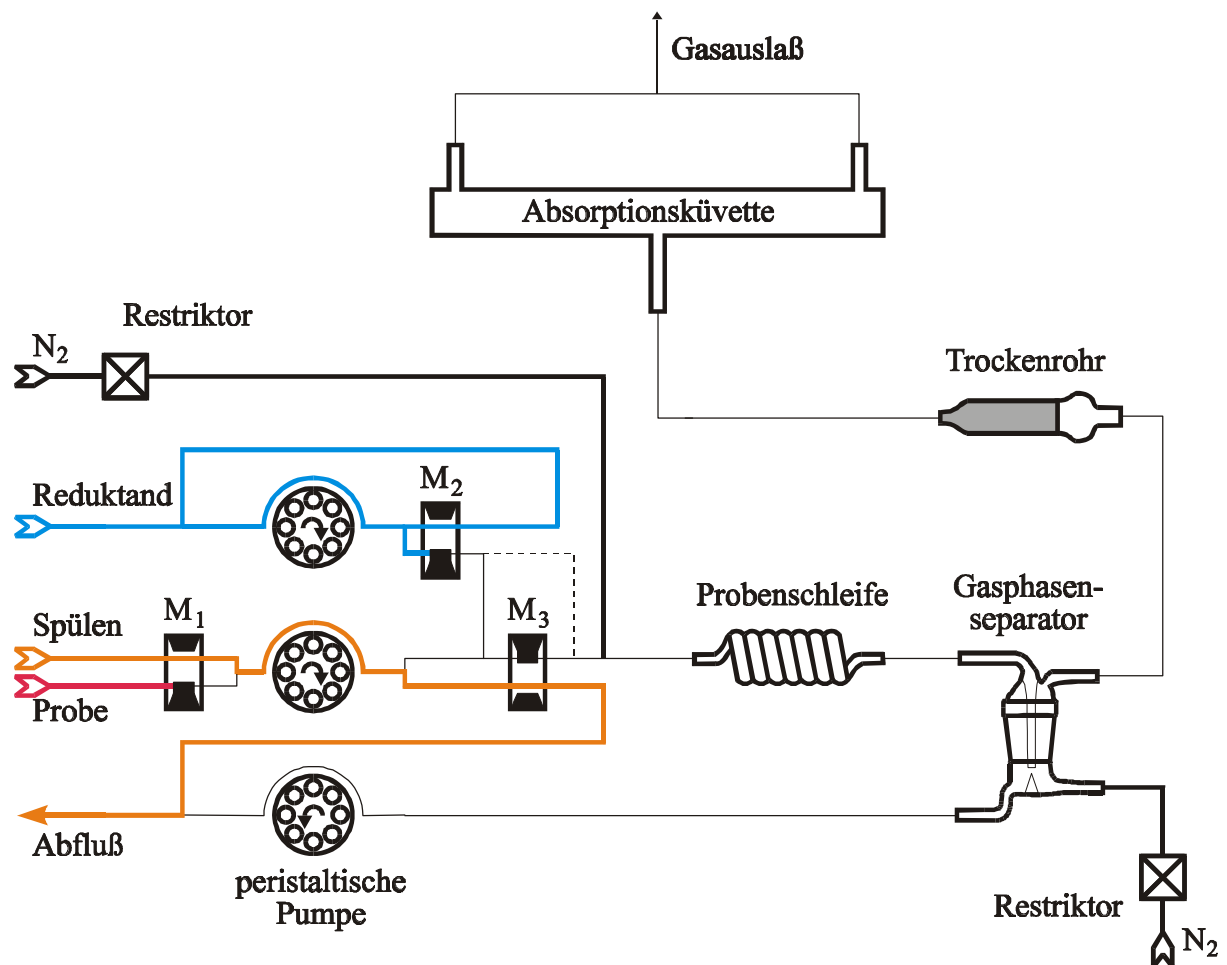


**Abb. 13:** : Fließschema beim Einsatz des Reduktanden  $\text{NaBH}_4$ : PTFE-Schläuche (—), Tygon-Pumpschläuche (—), Tygon-Schläuche (—), Siliconschläuche (—), C-Flex-Schläuche (—) und Magnetventile ( $M_1/M_2/M_3$ )

## 3.2 Funktionsweise der FI-CV AAS

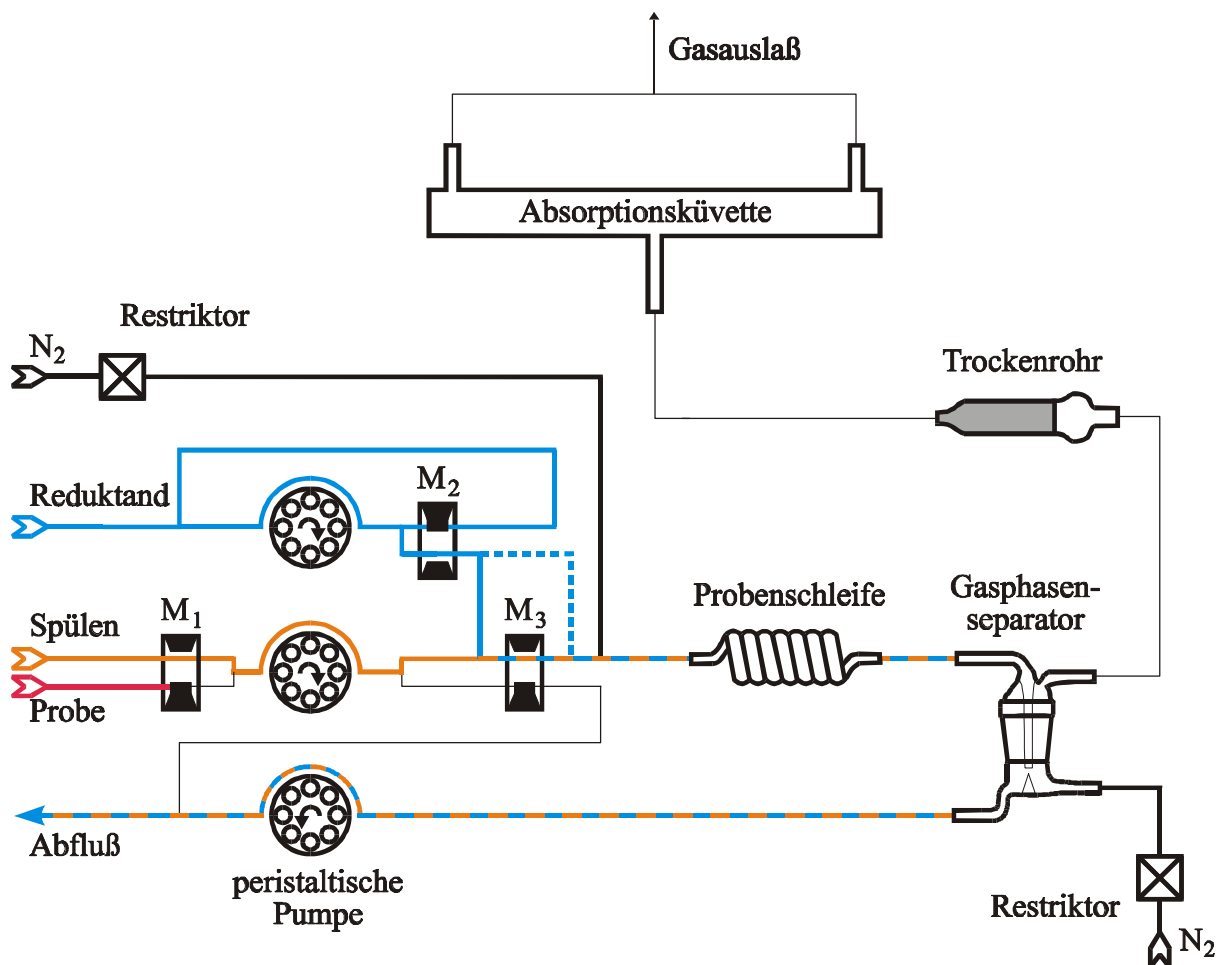
### 3.2.1 Betrieb ohne Goldfalle

Das Wesentliche der Funktionsweise der FI-CV AAS im Betrieb ohne Goldfalle soll hier kurz erläutert werden. Das Fließinjektions-System wird mit drei von der Software geschalteten Magnetventilen  $M_1$ ,  $M_2$  und  $M_3$  betrieben. Die peristaltische Pumpe fördert in jeder Sequenz mit der gleichen Geschwindigkeit und bietet so keine zusätzlichen Regelmöglichkeiten. In der Sequenz „Grundzustand“ (Abb. 14) wird das Ventil  $M_2$  so geschaltet, daß das Reduktionsmittel im Kreis geführt wird. Das Ventil  $M_3$  lenkt den Flüssigkeitsstrom zum Abfluß. Durch Schalten von  $M_1$  kann zwischen Spüllösung und Probe gewechselt werden und so der Probenschlauch bis zum Ventil  $M_1$  mit der jeweils zu analysierenden Probe gefüllt werden.



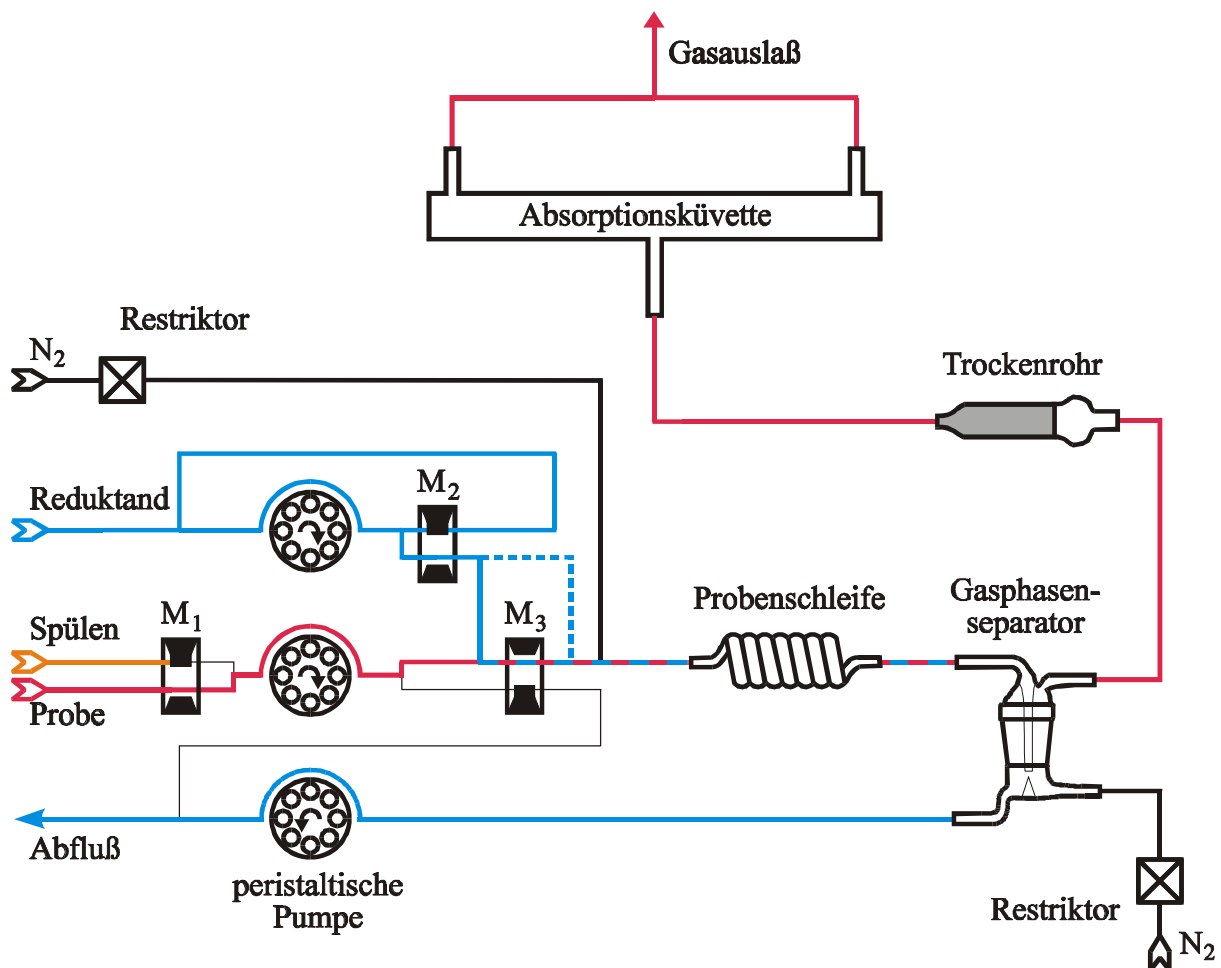
**Abb. 14:** Fließschema für die Sequenz „Grundzustand“; gestrichelte Linie: Betrieb mit dem Reduktionsmittel  $NaBH_4$

In der zweiten Sequenz, dem „Spülen“, wird das Magnetventil  $M_3$  betätigt und der Flüssigkeitsstrom in Richtung Atomisierungseinheit geleitet (Abb. 15). Auch das Ventil  $M_2$  wird geschaltet und somit das Reduktionsmittel injiziert. Vom Mischungspunkt zwischen  $M_1$  und  $M_2$  an werden also Spüllösung und Reduktionsmittel durch die Probenschleife und den Gasphasenseparator in die Richtung des Abflusses geführt. Die genannten Teile des Systems werden auf diesem Wege zwischen allen wichtigen Sequenzen gereinigt und von jeglichem verbliebenen Hg befreit. Weiterhin dient diese Sequenz der Vorbereitung des nächsten Schrittes, in dem  $M_1$  auf Probeninjektion umgeschaltet wird. Es wird ein konstanter Fluß des Reduktionsmittels eingestellt, in den am Mischungspunkt zwischen  $M_2$  und  $M_3$  die Probe injiziert werden kann.



**Abb. 15:** Fließschema für die Sequenz „Spülen“; blau gestrichelte Linie: Betrieb mit dem Reduktionsmittel  $\text{NaBH}_4$

Im nächsten Schritt, der Sequenz „Reduktion“ wird im Vergleich zur Sequenz „Spülen“ das Magnetventil  $M_1$  betätigt und somit die Probenlösung am Mischungspunkt zwischen  $M_2$  und  $M_3$  injiziert (Abb. 16). Von dieser Stelle an vermischen sich Proben- und Reduktionsmittellösung. Das Hg, das sich in der Probe befindet, wird zu atomarem Hg reduziert. Hinter dem Ventil  $M_3$  kommt als weitere Komponente  $N_2$  hinzu. Das so gebildete Gas/Flüssigkeitsgemisch erhält in der Probenschleife ausreichend Zeit, um den Übergang des elementaren Quecksilbers in die Gasphase zu ermöglichen. Im Gasphasenseparator wird das Gemisch auf eine Quarzspitze getropft und so eine effektive Trennung der Phasen erreicht. Die Flüssigkeit wird zum Abfluß gepumpt und der das elementare Hg enthaltene  $N_2$ -Gasstrom in die Richtung des Trockenrohres geleitet. Dieses ist mit grobkörnigem  $Mg(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$  gefüllt und wird mit einer Mantelheizung auf  $60^\circ C$  temperiert. So wird eine effiziente Trocknung des Gases erreicht. Schließlich wird das Gas durch die Absorptionsküvette geleitet und mit einem Gasauslaß, der mit einem Abzug verbunden ist, entsorgt.

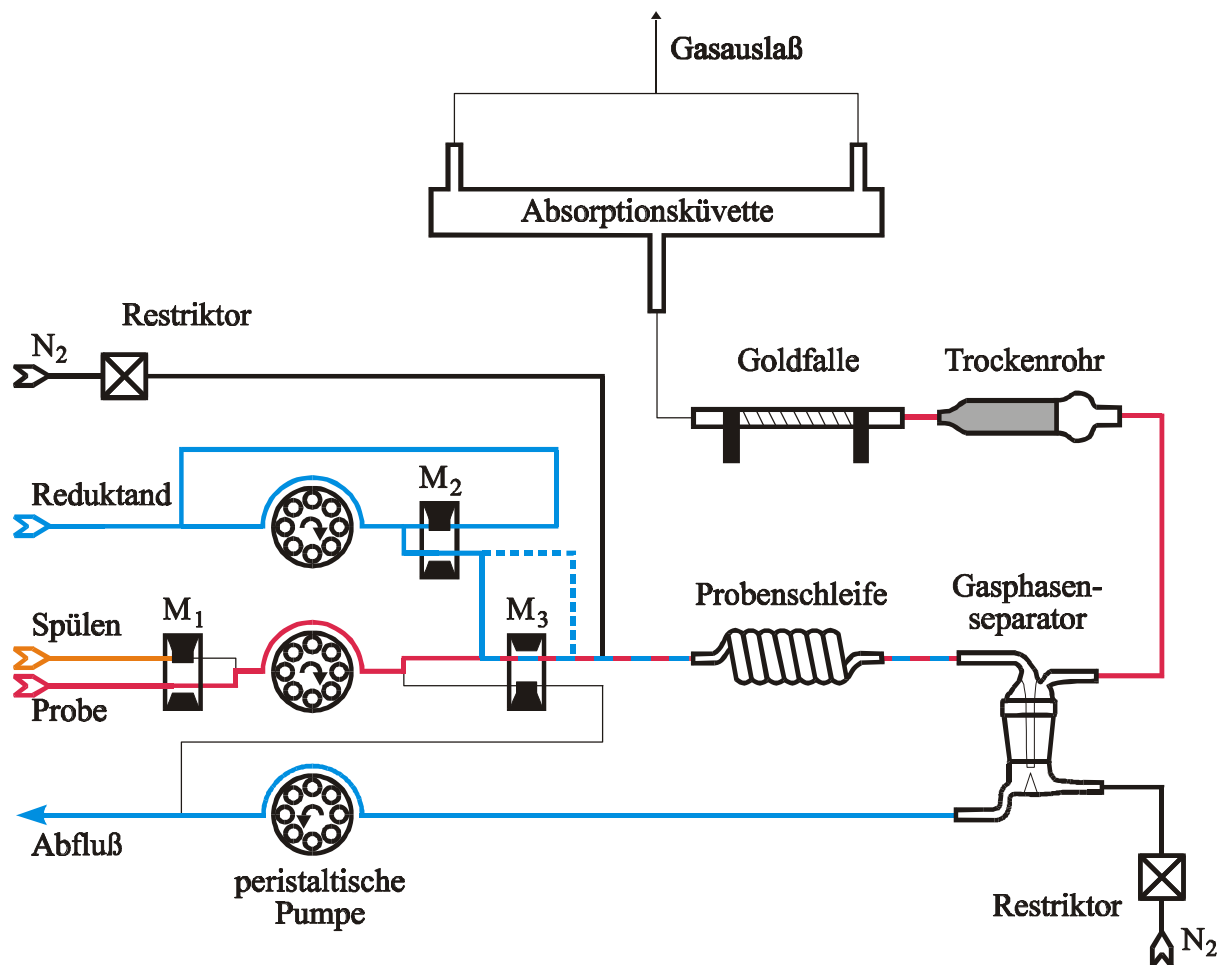


**Abb. 16:** Fließschema für die Sequenz „Reduktion“; blau gestrichelte Linie: Betrieb mit dem Reduktionsmittel  $NaBH_4$

Nach Beendigung des Meßvorganges wird zunächst das Gasventil unterhalb des Gasphasenseparators geöffnet. Hierdurch wird der  $N_2$ -Strom verdoppelt und somit das im System befindliche Hg schneller entfernt. Im Anschluß hieran wird das System während der Sequenz „Spülen“ (Abb. 15) gereinigt und dann während der Sequenz „Grundzustand“ (Abb. 14) für die nächste Messung vorbereitet.

### 3.2.2 Betrieb mit Goldfalle

Im Betrieb mit einer Goldfalle befindet sich diese zwischen dem Trockenrohr und der Absorptionsküvette. Der in Abb. 17 beschriebenen Sequenz „Amalgamieren“ gehen die in Kapitel 3.2.1 besprochenen Sequenzen „Grundzustand“ (Abb. 14) und „Spülen“ (Abb. 15) voraus.



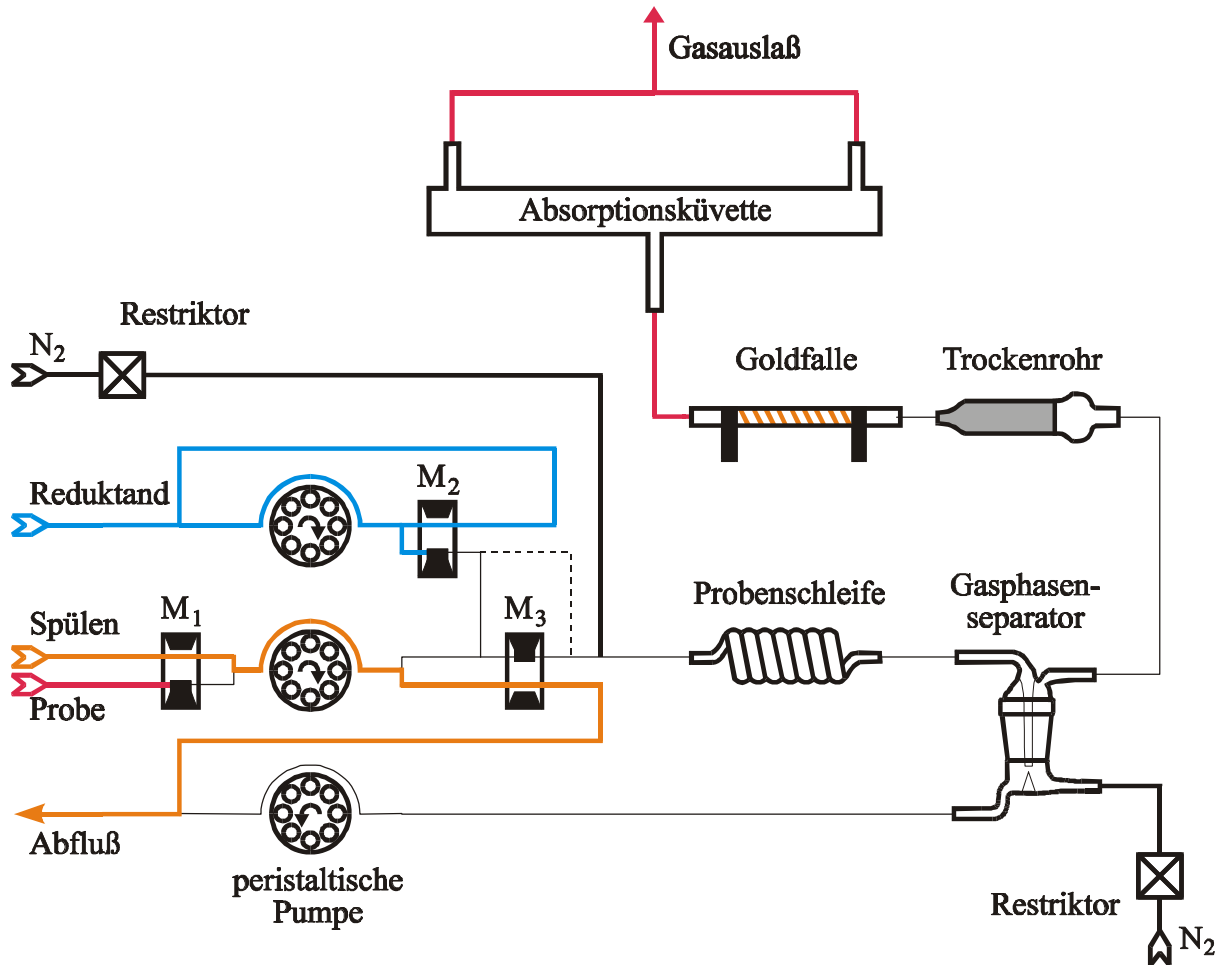
**Abb. 17:** Fließschema für die Sequenz „Amalgamieren“; blau gestrichelte Linie: Betrieb mit dem Reduktionsmittel  $NaBH_4$

Der Schaltzustand der Magnetventile  $M_1$ ,  $M_2$  und  $M_3$  stimmt hier mit dem in der Sequenz „Reduktion“ (Abb. 16) überein, es wird also  $N_2$  mit atomarem Hg durch das Trockenrohr geleitet. Von hier gelangt es jedoch nicht direkt zur Absorptionsküvette, sondern wird in die Goldfalle geleitet. Diese besteht aus einem Quarzrohr, das mit einer Au/Pt-Gaze gefüllt und mit einer elektrischen Widerstandsheizung umwickelt ist. Das im  $N_2$  enthaltene Hg wird durch Amalgambildung auf der Oberfläche dieser Gaze festgehalten.

Über die Dauer dieser Sequenz wird das Nachweisvermögen der Methode mit Voranreicherung in erheblichem Maße bestimmt. Soll dieser Parameter angepaßt werden, so müssen Faktoren, wie das zur Verfügung stehende Probenvolumen, die gewünschte Anzahl von Wiederholungsmessungen und die Kapazität der Au/Pt-Gaze aufeinander abgestimmt werden.

Mit der blau gestrichelten Linie in Abb. 17 wird die Konfiguration für den Betrieb mit dem Reduktionsmittel  $NaBH_4$  beschrieben. Diese Betriebsart ist jedoch nur bedingt empfehlenswert, da durch das beim Arbeiten mit  $NaBH_4$  verursachte Schäumen mitgerissene Flüssigkeitströpfchen bzw. gasförmige Reaktionsprodukte die Goldfalle belegen können und somit die Stabilität einschränken. In einer vorangegangenen Arbeit [2] wurden zwei miniaturisierte Gaswaschflaschen mit Natronlauge bzw. Wasser zwischen dem Gasphasenseparator und dem Trockenrohr angebracht. Mit deren Hilfe konnte zwar eine Verbesserung der Signalstabilität, jedoch keine vollständige Lösung des Problems erreicht werden.

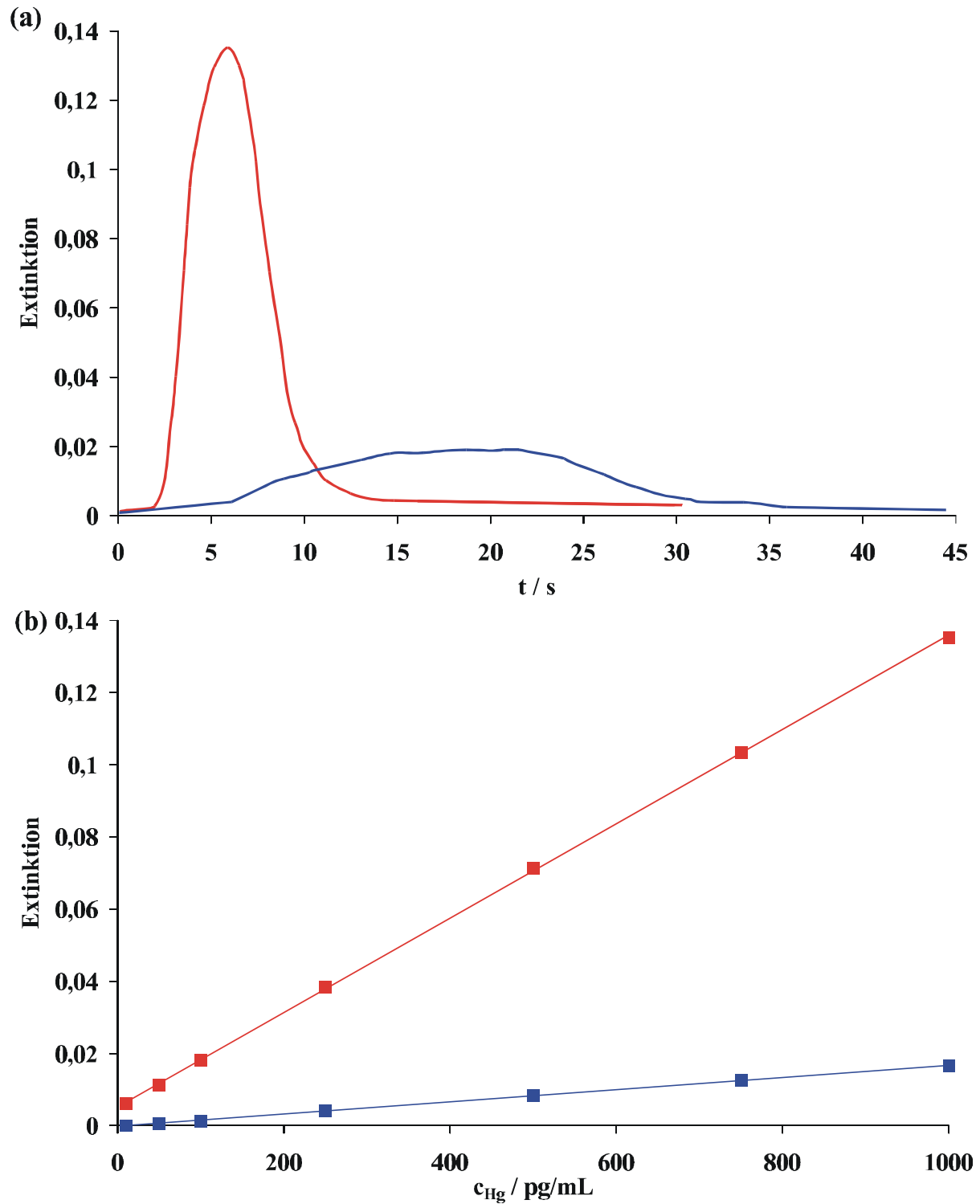
Nach Abschluß der Sequenz „Amalgamieren“ wird zunächst das gesamte Hg während der Sequenz „Spülen“ (Abb. 15) aus der Atomisierungseinheit entfernt. Das in dieser Zeit auf der Goldfalle festgehaltene Hg wird dann während der Sequenz „Desorption“ (Abb. 18) durch Einschalten der elektrischen Widerstandsheizung freigesetzt. Schnell erfolgt eine thermische Verdampfung des Hg, welches während der Sequenz „Amalgamieren“ (Abb. 17) innerhalb einer Dauer von typischerweise 30 s auf der Au/Pt-Gaze gesammelt wurde und innerhalb von einer Sekunde vollständig verdampft wird. Das Hg wird dann mit dem  $N_2$ -Strom in die Absorptionsküvette transportiert.



**Abb. 18:** Fließschema für die Sequenz „Desorption“; gestrichelte Linie: Betrieb mit dem Reduktionsmittel  $\text{NaBH}_4$

Die hieraus resultierende Voranreicherung wird durch die in Abb. 19 (a) wiedergegebenen Signalverläufe verdeutlicht. In Abb. 19 (b) sind Kalibrierkurven für Lösungen mit 0 bis 1000  $\text{pg/mL}$  an Hg für den Fall des Verfahrens mit und ohne Voranreicherung dargestellt. Durch die Voranreicherung wurde die Empfindlichkeit um den Faktor 6 von 0,016 auf 0,1  $\text{mL/ng}$  gesteigert. Die Nachweisgrenze verringert sich von 25 auf 2  $\text{pg/mL}$  um ein Zwölftel. Ein Nachteil des Verfahrens mit Voranreicherung ist die längere Analysendauer, die durch die kompliziertere Abfolge der Sequenzen und die Notwendigkeit, Memory-Effekte durch längere Spülzyklen zu eliminieren, zustande kommt. Hiermit erhöht sich auch der Probenverbrauch, so daß für jede Anwendung genau abgewogen werden muß, ob ein Einsatz der Goldfalle sinnvoll ist.





**Abb. 19:** (a) Signalverlauf in Abhängigkeit von der Zeit für eine Lösung mit 1 ng/mL an Hg und (b) Kalibrierkurven für Hg; (■) mit Voranreicherung und (■) ohne Voranreicherung. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

### 3.3 Durch Halogenide verursachte Interferenzen bei der FI-CV AAS

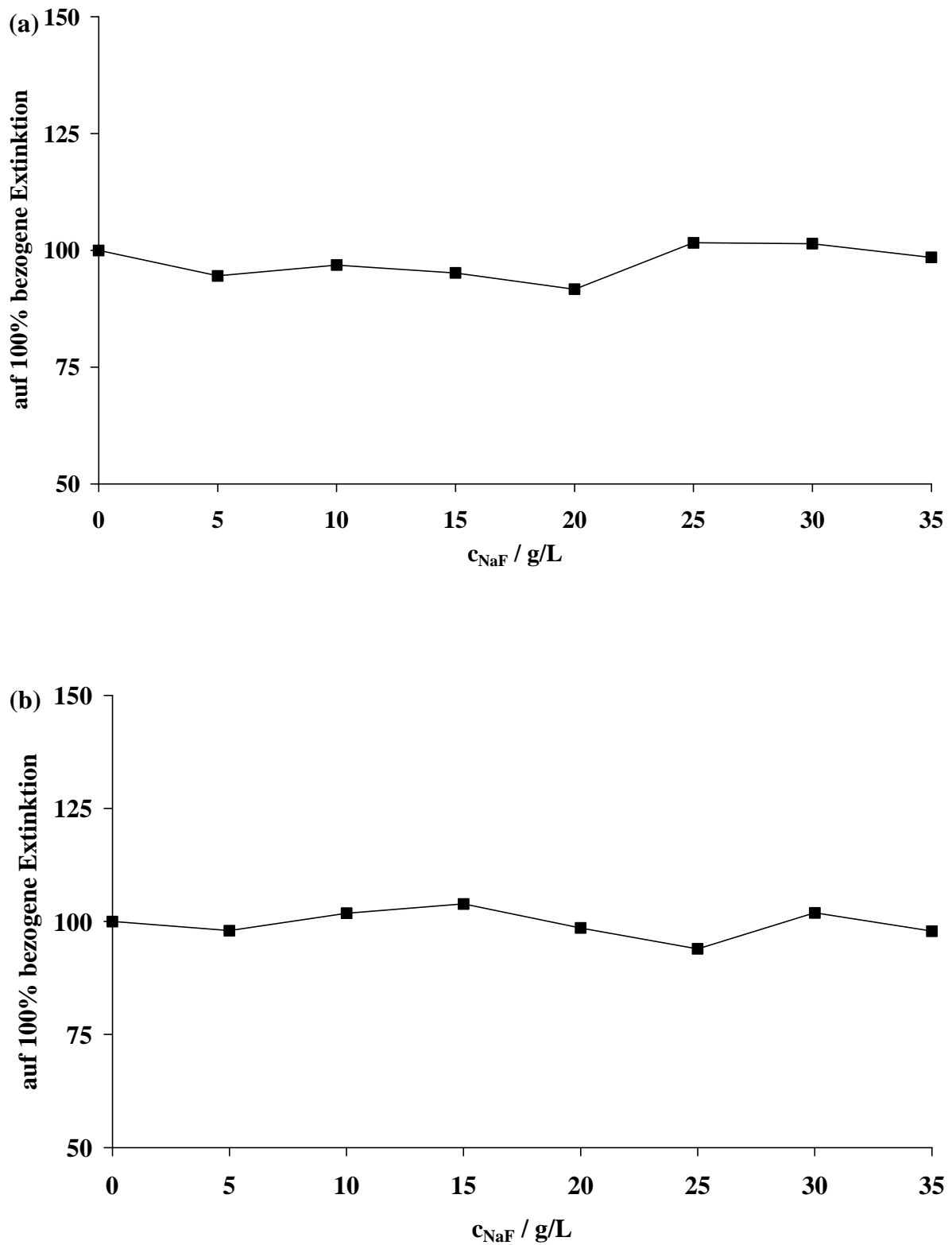
In diesem Abschnitt wurde der Einfluß der Halogenide  $F^-$ ,  $Br^-$  und  $I^-$  beim Einsatz des Reduktionsmittels  $SnCl_2$  auf die analytischen Güteziffern der FI-CV AAS untersucht. Die Ergebnisse der vorangegangenen Diplomarbeit [2, 4], in der die von  $NaCl$  verursachten Interferenzen untersucht wurden, werden hierdurch ergänzt. So wird ein kompletter Überblick über den Einfluß der Anionen der Elemente der 7. Hauptgruppe des Periodensystems auf die FI-CV AAS erhalten.

#### 3.3.1 Fluorid

Zuerst wurde der Einfluß unterschiedlicher Konzentrationen an  $NaF$  auf die Extinktion für Lösungen mit  $5\text{ ng/mL}$  an  $Hg$  bei der FI-CV AAS ohne Voranreicherung untersucht. Aufgrund der Tatsache, daß bei Raumtemperatur nur maximal  $41\text{ g/L}$  an  $NaF$  in Wasser löslich sind, wurde für  $NaF$  ein Konzentrationsbereich zwischen  $0$  und  $35\text{ g/L}$  gewählt. Nach einer Normierung auf die Extinktion für eine Lösung mit  $0\text{ g/L}$  an  $NaF$  werden die Ergebnisse dieser Messungen in Abb. 20 (a) wiedergegeben. Die Standardweichungen bei der FI-CV AAS liegen üblicherweise im Bereich von etwa  $1\%$ , so daß im Folgenden auf eine Darstellung von Fehlerbalken verzichtet wurde.

Beim Betrieb mit Voranreicherung wurde eine analoge Meßreihe durchgeführt. Auch hier wurden Lösungen mit  $0$  bis  $35\text{ g/L}$  an  $NaF$  hergestellt. Dem Arbeitsbereich des Betriebs mit Voranreicherung entsprechend, wurde eine Konzentration an  $Hg$  von  $0,5\text{ ng/mL}$  gewählt. In Abb. 20 (b) sind die auf die Extinktion für eine Lösung mit  $0\text{ g/L}$  an  $NaF$  normierten Ergebnisse dieser Messungen wiedergegeben.

Weder bei den Ergebnissen mit, noch bei denen ohne Voranreicherung durch Amalgamierung konnte ein signifikanter Einfluß von  $NaF$  festgestellt werden. Die auf  $100\%$  bezogenen Extinktionen liegen in beiden Fällen im Bereich von  $100 \pm 9\%$ . Der Einfluß von Fluorid auf die FI-CV AAS ist erwartungsgemäß sehr gering, da der untersuchbare Konzentrationsbereich aufgrund der geringen Löslichkeit von  $NaF$  sehr klein ist. Detailliertere Untersuchungen des Einflusses von  $NaF$  auf die Stabilität, die Empfindlichkeit und die Nachweisgrenze für  $Hg$  wurden deshalb nicht durchgeführt.



**Abb. 20:** Einfluß der Konzentration an NaF auf die Extinktion für Hg; (a) ohne Voranreicherung für Lösungen mit 5 ng/mL an Hg und (b) mit Voranreicherung für Lösungen mit 0,5 ng/mL an Hg. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

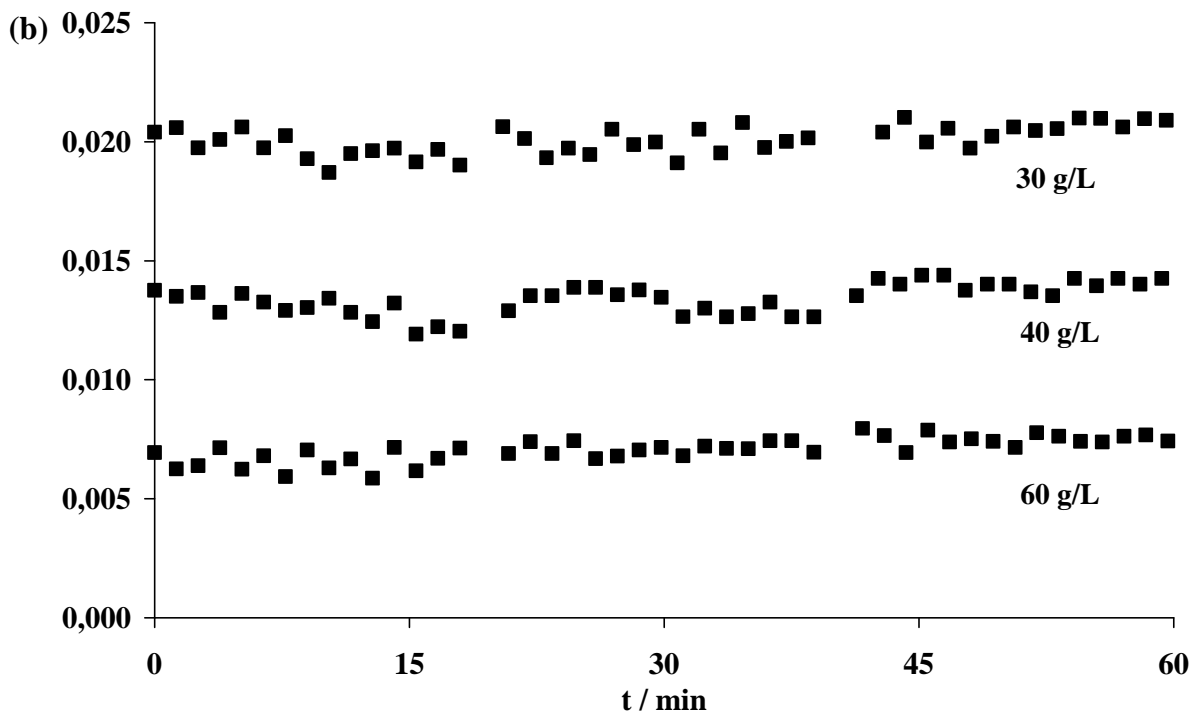
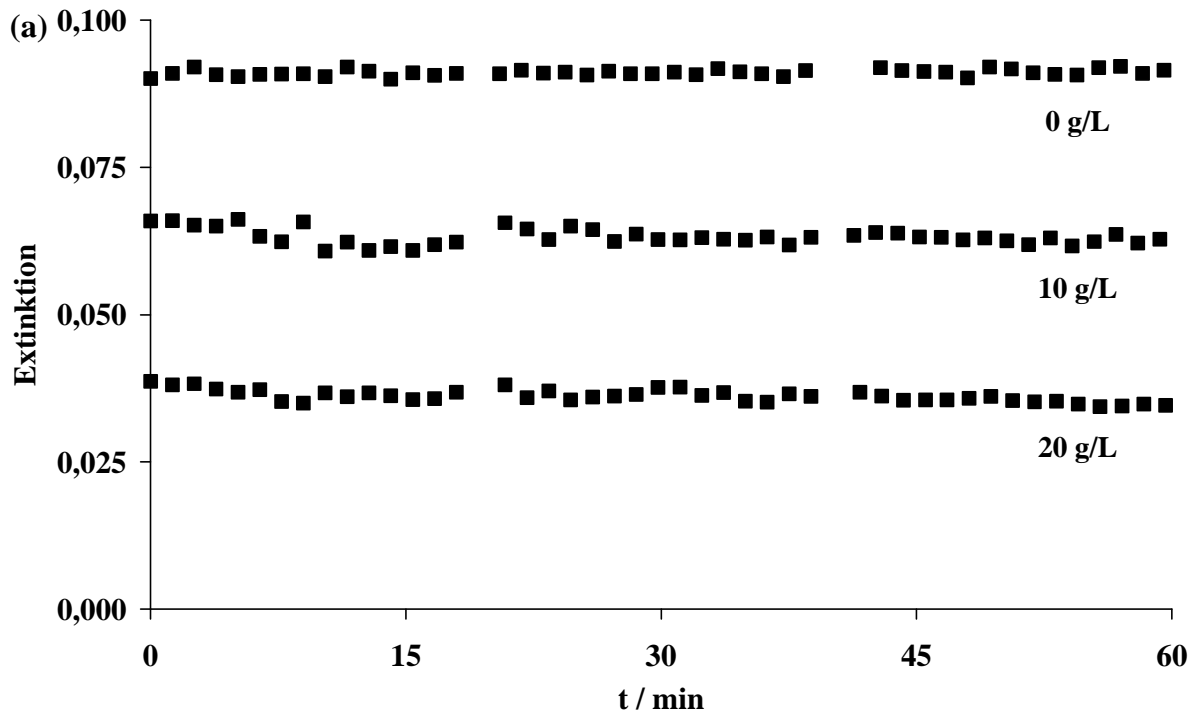
### 3.3.2 Bromid

Anders als NaF ist NaBr sehr gut in H<sub>2</sub>O löslich. Bei Raumtemperatur lassen sich 900 g/L an NaBr in H<sub>2</sub>O lösen. Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit zu den Ergebnissen für NaCl [2] zu ermöglichen, wurden Messungen in einem Konzentrationsbereich von 0 bis 200 g/L an NaBr durchgeführt. Die detaillierteren Untersuchungen des Einflusses von NaBr auf die analytischen Güteziffern wurden in einem Bereich zwischen 0 bis 60 g/L an NaBr durchgeführt, da in Vorversuchen bei Konzentrationen über 60 g/L hinaus keine signifikanten Änderungen mehr beobachtet wurden.

#### 3.3.2.1 Einfluß von NaBr bei der FI-CV AAS ohne Voranreicherung

Zunächst wurde der Einfluß von verschiedenen Konzentrationen an NaBr auf die Stabilität der Signale untersucht. Hierzu wurden Lösungen mit 5 ng/mL an Hg jeweils 0, 10, 20, 30, 40 und 60 g/L an NaBr hinzugefügt und Wiederholungsmessungen der Extinktionen für Hg (n = 45) über einen Zeitraum von 60 min durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse sind für Konzentrationen von 0 bis 20 g/L an NaBr in Abb. 21 (a) und für 30 bis 60 g/L in Abb. 21 (b) wiedergegeben.

Im Falle transienter Signale, wie sie bei der FI-CV AAS erhalten werden, sollten für Routineanalysen 5 % Standardabweichung als maximal tolerierbarer Wert angenommen werden. Bei der Zugabe von 60 g/L an NaBr steigt die relative Standardabweichung auf 7,2 % an. Somit ist in diesem Fall keine ausreichende Stabilität für routineanalytische Anwendungen mehr gegeben. Wie aus Abb. 12 ersichtlich, wird dieses Kriterium aber für Lösungen mit bis zu 40 g/L an NaBr noch erfüllt. Weiterhin ist aus Abb. 12 erkennbar, daß die Konzentration an NaBr einen großen Einfluß auf den Mittelwert der Extinktion für Hg hat. Bei der Zugabe von 60 g/L an NaBr tritt eine Signaldepression von 92 % im Vergleich zur der Extinktion für die Lösung ohne NaBr auf.



**Abb. 21:** Stabilität der Signale für Lösungen mit 5 ng/mL an Hg und verschiedenen Konzentrationen an NaBr; (a) 0 bis 20 g/L und (b) 30 bis 60 g/L an NaBr

**Tab. 7:** Mittelwert für die Extinktion und Standardabweichung bei Wiederholungsmessungen von Lösungen mit 5 ng/mL an Hg und verschiedenen Konzentrationen an NaBr

NaBr / g/L	Mittelwert für die Extinktion	RSD / %	Absolute SD
0	0,0911	0,6	0,00054
10	0,0632	2,2	0,00139
20	0,0362	2,9	0,00106
30	0,0201	3,0	0,00059
40	0,0134	4,8	0,00064
60	0,0071	7,2	0,00051

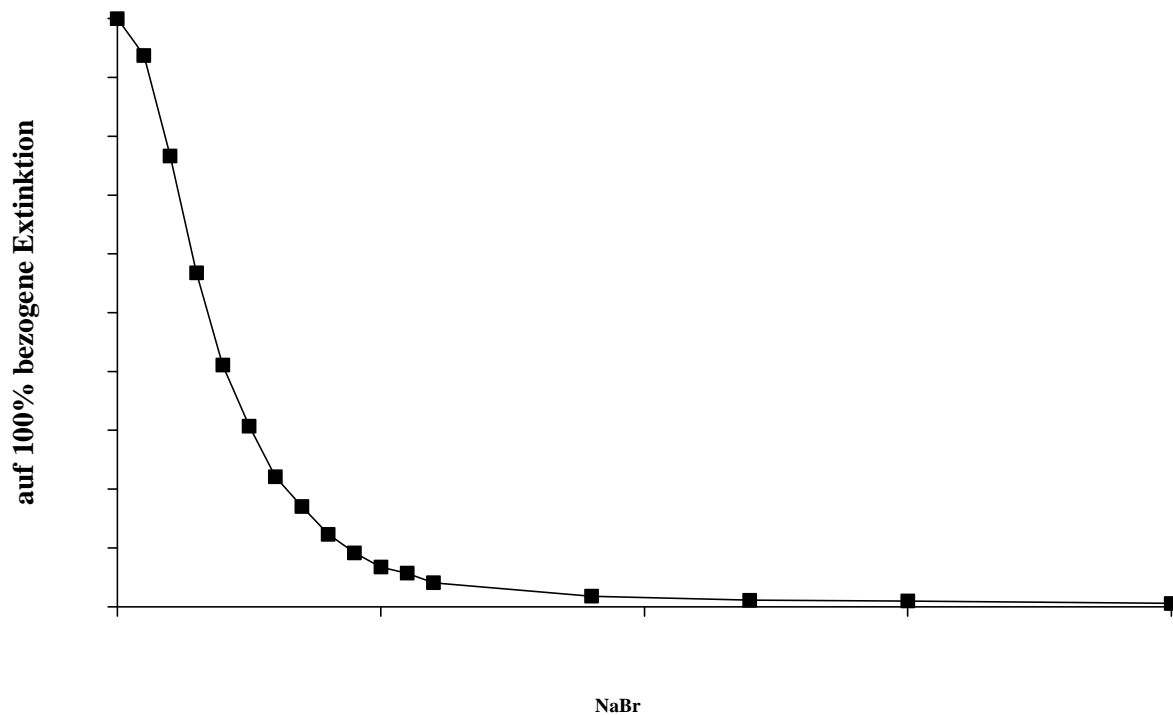
Der Einfluß der Konzentration an NaBr auf die Extinktion für Hg wurde im Folgenden genauer untersucht. In Abb. 22 wird die auf die Extinktion für eine Lösung ohne NaBr normierte Extinktion für eine Lösung mit 5 ng/mL an Hg gegen die Konzentration an NaBr im Bereich von 0 bis 20 % (m/V) aufgetragen.

Bereits eine Zugabe von 5 g/L an NaBr verursacht eine Signaldepression von 6,3 % gegenüber den Signalen für eine Lösung ohne NaBr. Im Vergleich zu NaCl [2] ist somit die durch NaBr verursachte Interferenz viel höher. Etwa 80 g/L an NaCl wären notwendig, um die gleiche Signaldepression hervorzurufen.

Konzentrationen zwischen 5 und 25 g/L an NaBr verursachen einen noch steileren Abfall der auf 100 % bezogenen Extinktion. Im Bereich zwischen 30 und 60 g/L an NaBr verringert sich die Steigung dann allmählich und bei höheren Zugaben von bis 200 g/L an NaBr nähert sich die auf 100 % bezogene Extinktion asymptotisch dem Wert Null. Bei den Untersuchungen für NaCl [2] betrug in der Gegenwart von 200 g/L an NaCl das Signal etwa 40 % von dem für die Lösung ohne NaCl.

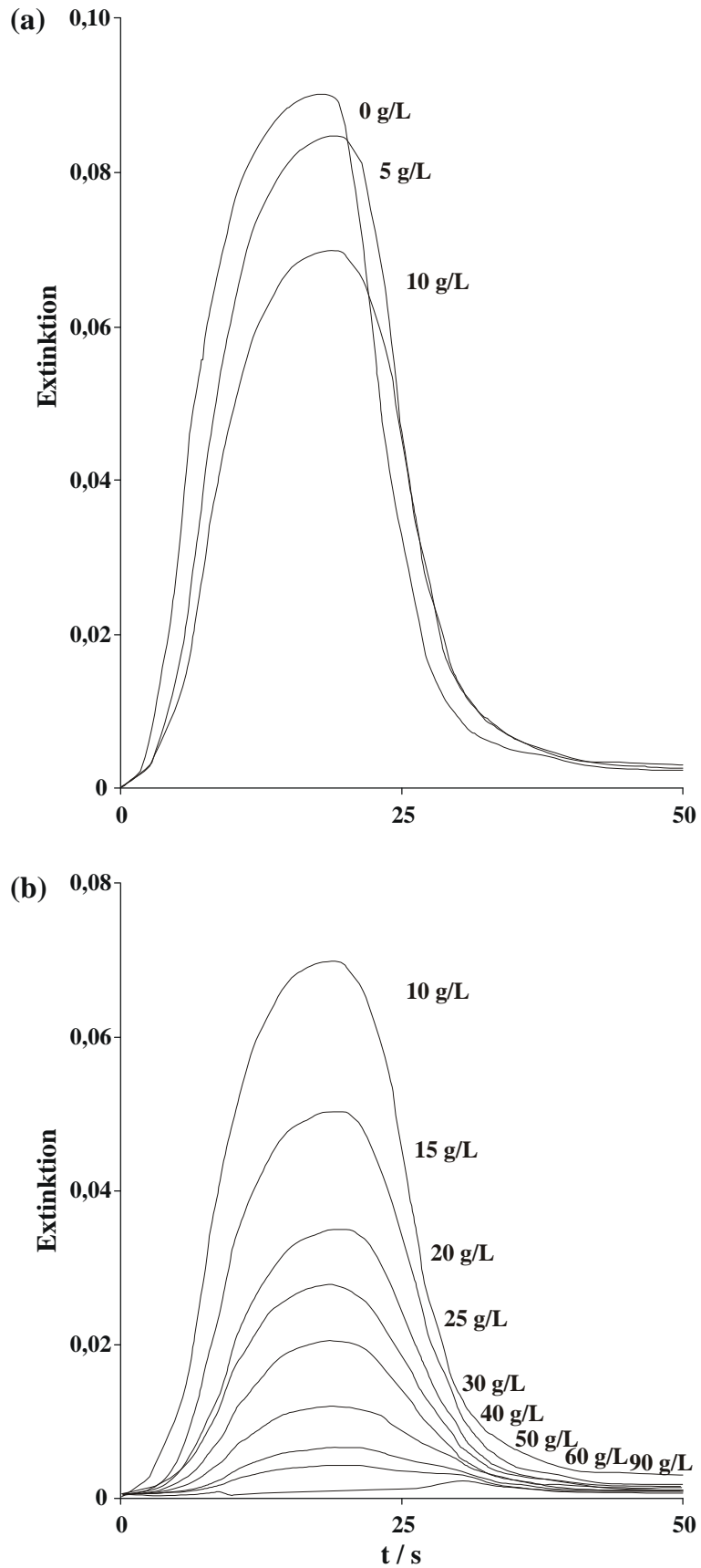
Der Einfluß unterschiedlicher Konzentrationen an NaBr auf die Signalform wurde untersucht. In Abhängigkeit von der Zugabe an NaBr wird der Signalverlauf in Abb. 23 (a) für den

Bereich zwischen 0 und 10 g/L und in Abb. 23 (b) für Konzentrationen zwischen 20 und 60 g/L an NaBr wiedergegeben.



**Abb. 22:** Einfluß der Konzentration an NaBr auf die Extinktion für eine Lösung mit an 5 ng/mL Hg. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

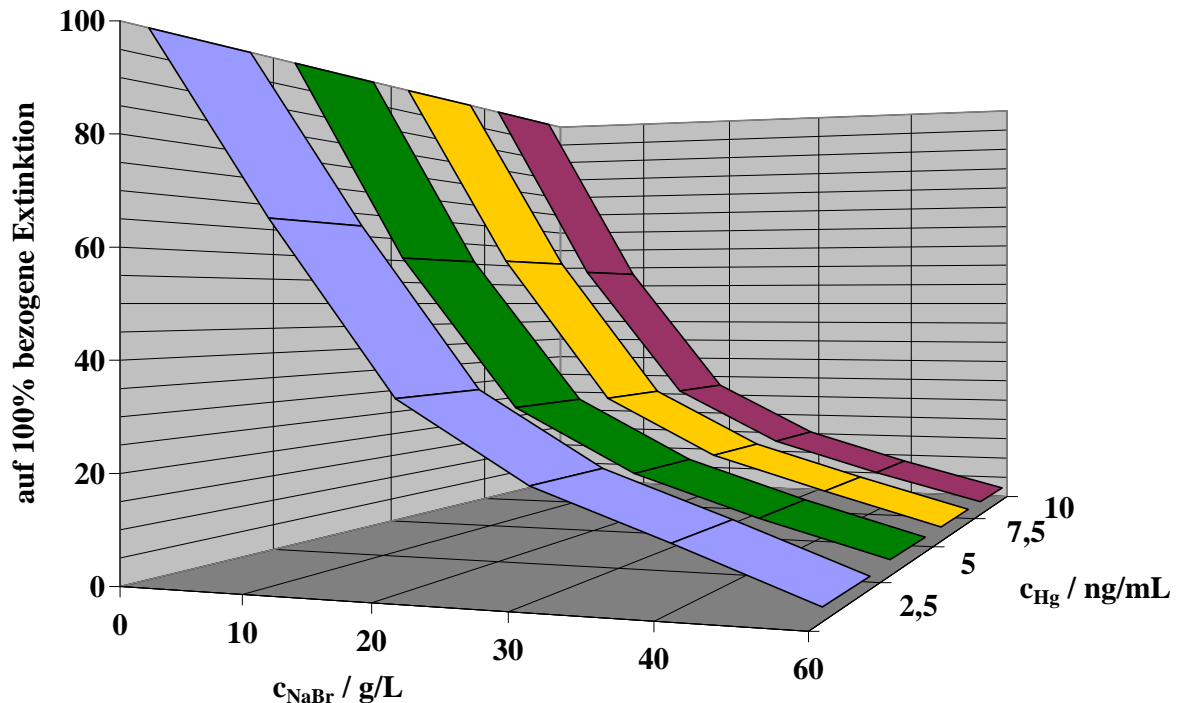
Bei der Betrachtung der Signalverläufe in Abb. 23 (a) wird ersichtlich, daß es in der Anwesenheit von 5 g/L an NaBr zu einer leichten Signalverbreiterung und einer Verschiebung nach rechts gegenüber dem Signal für die Lösung ohne NaBr kommt. Weitere Zugaben von NaBr bewirken nur eine Abnahme des Signalmaximums, die Signalbreite bleibt in etwa gleich (Abb. 23 (b)). Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen für NaCl [2, 4], so fällt auf, daß es bei höheren Konzentrationen an NaBr und starker Signaldepression nicht zum Einbrechen des Signalmaximums kommt. Im Falle von NaCl tritt dieses Phänomen bei Konzentrationen an NaCl zwischen 160 und 200 g/L auf. Die Untersuchung für NaBr konnte aufgrund der viel stärkeren Interferenzen nur bis zu Konzentrationen von 90 g/L an NaBr durchgeführt werden. Dies läßt die Vermutung zu, daß die starke Änderung der Signalform im Falle von NaCl auf die hohe Dichte der untersuchten Lösungen zurückzuführen ist und nicht auf durch Halogenide verursachten chemischen Interferenzen beruht.



**Abb. 23:** Signalverlauf für Lösungen mit 5 ng/mL an Hg und verschiedenen Konzentrationen an NaBr, (a) 0 bis 10 g/L und (b) 10 bis 90 g/L an NaBr

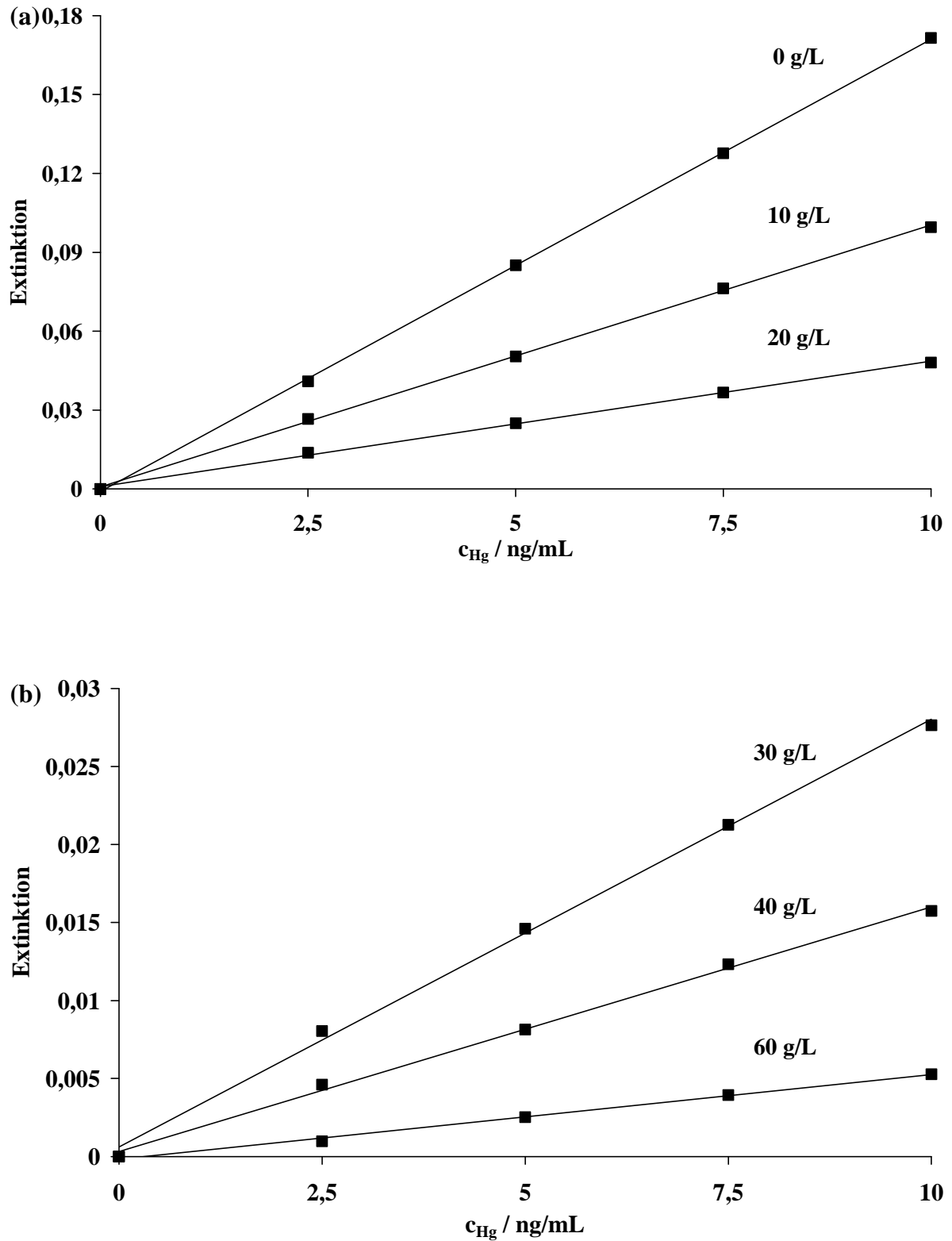


Im Folgenden wurde der Einfluß der Konzentration an NaBr auf die Extinktion für Konzentrationen an Hg zwischen 2,5 und 10 ng/mL untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 24 wiedergegeben.



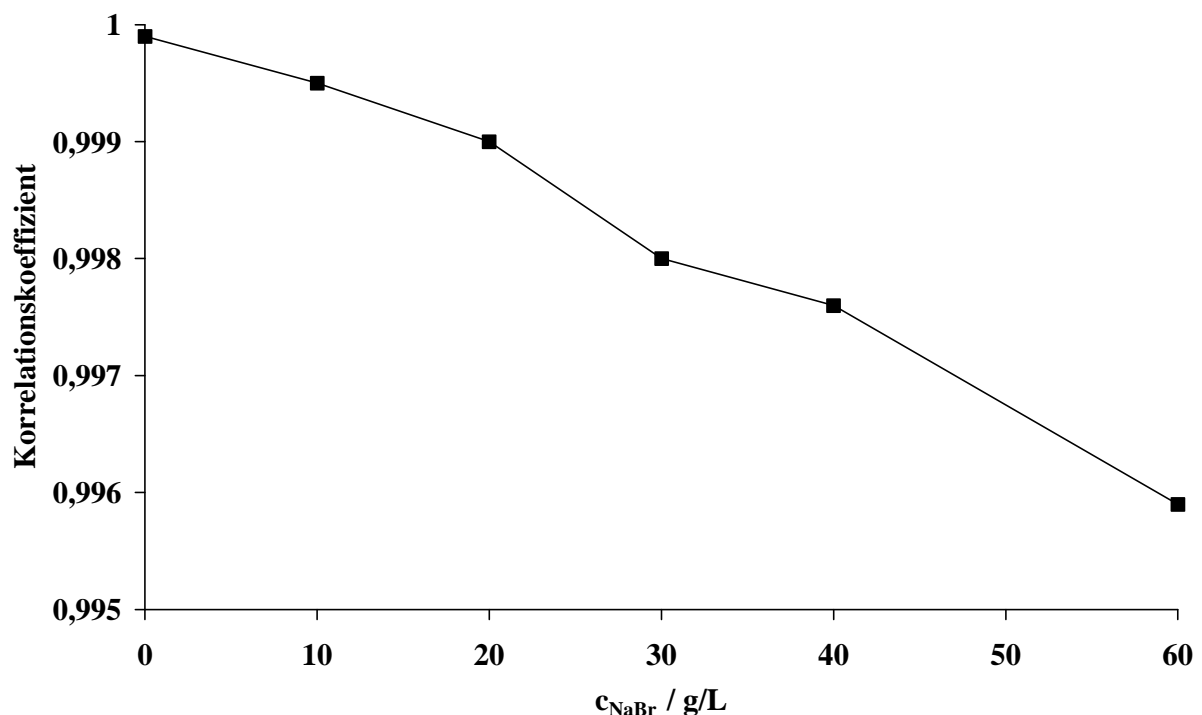
**Abb. 24:** Einfluß der Konzentration an NaBr auf die Extinktion für verschiedene Konzentrationen an Hg. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

Im gesamten untersuchten Bereich wurde der gleiche charakteristische Kurvenverlauf beobachtet. Aufgrund dieser Tatsache sollte es möglich sein, Kalibrierkurven in der Gegenwart von verschiedenen Konzentrationen an NaBr zu registrieren. Um diese Möglichkeit zu untersuchen und um den Einfluß von NaBr auf die Empfindlichkeit zu charakterisieren, wurde eine Reihe von Kalibrierkurven für Konzentrationen an Hg zwischen 0 und 10 pg/mL aufgenommen. Die entsprechenden Ergebnisse sind für Konzentrationen an NaBr zwischen 0 und 20 g/L in Abb. 25 (a), die für den Bereich 30 bis 60 g/L an NaBr in Abb. 25 (b) wiedergegeben.



**Abb. 25:** Kalibrierkurven in Gegenwart verschiedener Konzentrationen an NaBr; (a) 0 bis 20 g/L und (b) 30 bis 60 g/L an NaBr. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

Wie aus den Ergebnissen in Abb. 25 ersichtlich wird, können Kalibrierkurven noch bei Konzentrationen an NaBr von bis zu 60 g/L registriert werden. Die Korrelationskoeffizienten der entsprechenden linearen Regressionen sind in Abb. 26 gegen die Konzentration an NaBr aufgetragen. Die Abnahme des Korrelationskoeffizienten von 0,9999 bei Lösungen ohne NaBr auf 0,996 bei Lösungen mit 60 g/L ist fast linear. Der für routineanalytische Anwendungen erforderliche Korrelationskoeffizient von mindestens 0,995 wurde aber in allen Fällen noch erreicht.



**Abb. 26:** Einfluß der Konzentration an NaBr auf die Korrelationskoeffizienten der Regressionsgeraden

Die für die mit linearer Regression errechneten Kalibrierfunktionen (Abb. 25) abgeleiteten Empfindlichkeiten sind in Abhängigkeit von der Konzentration an NaBr in Abb. 27 wiedergegeben. Ähnlich dem Verlauf der auf 100 % bezogenen Extinktion in Abb. 22 und Abb. 24 ist bei einer Zugabe von bis zu 30 g/L an NaBr ein starker Abfall der Empfindlichkeit zu beobachten, der bei bis auf 60 g/L an NaBr ansteigenden Konzentrationen weiter abflacht. Es konnte im Falle des NaBr keine lineare Empfindlichkeitsabnahme wie für Konzentrationen an NaCl zwischen 60 und 180 g/L festgestellt werden [2, 4].

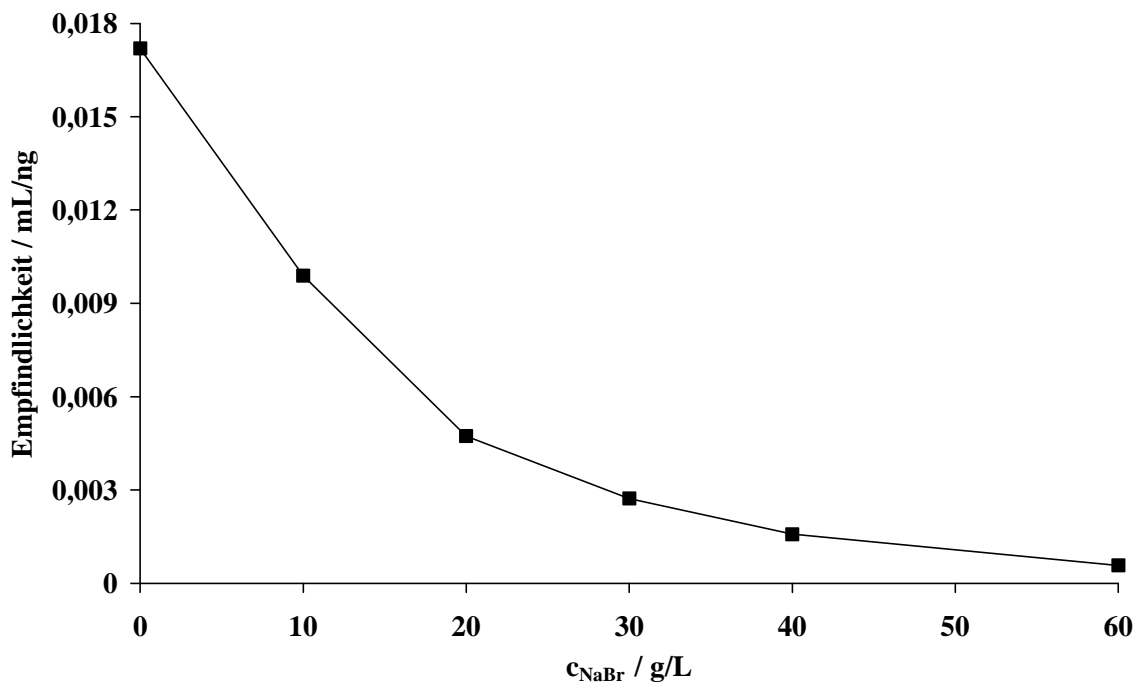


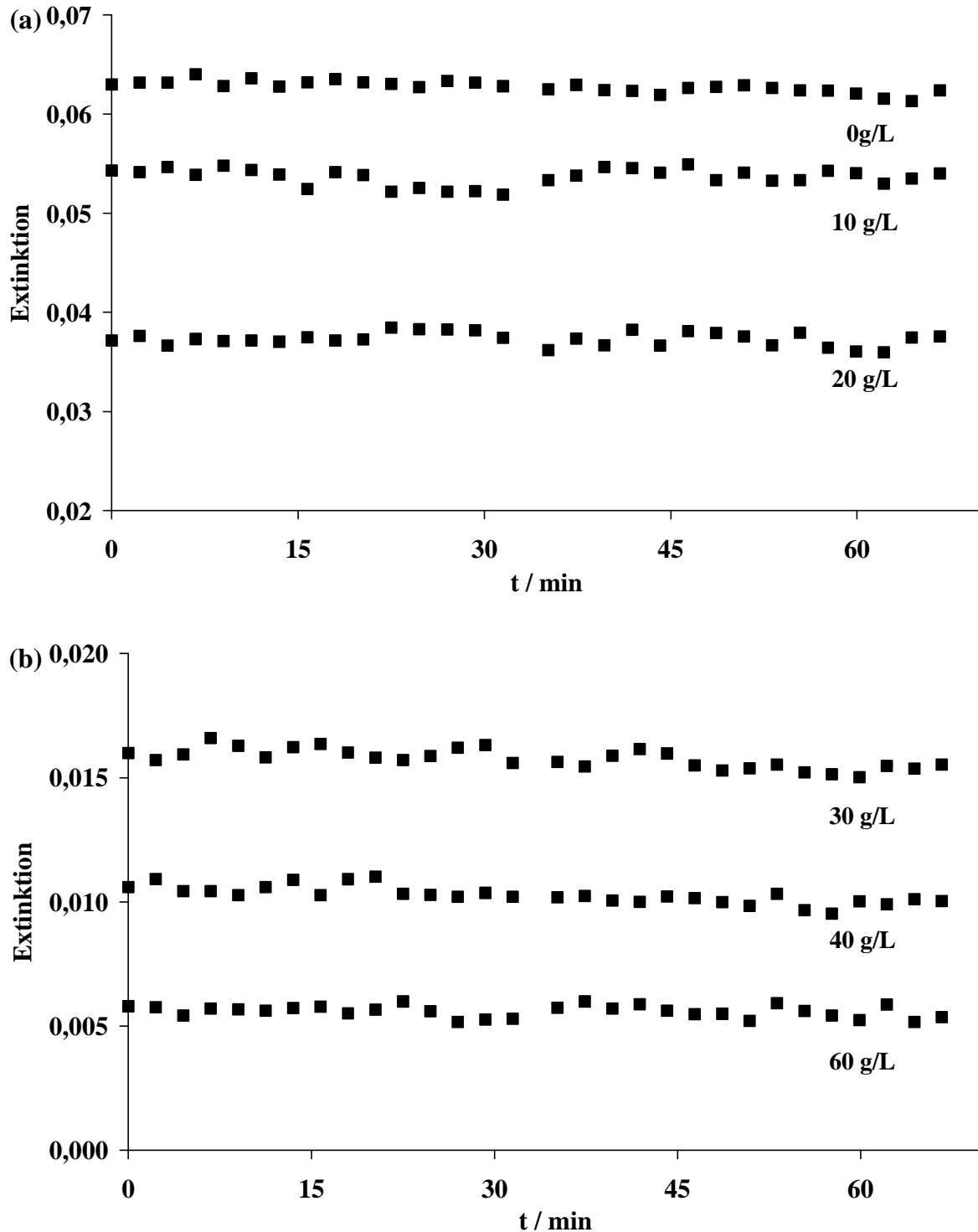
Abb. 27: Einfluß der Konzentration an NaBr auf die Empfindlichkeit

Abschließend wurde im Rahmen der Untersuchungen der Interferenzen von NaBr in der FI-CV AAS ohne Voranreicherung die Nachweisgrenze betrachtet. Zwischen 0 und 30 g/L an NaBr steigt die Nachweisgrenze fast linear von 25 auf 550 pg/mL an Hg an, ändert sich bei Zugaben von bis zu 40 g/L an NaBr kaum (570 pg/mL), um dann bei bis zu 60 g/L an NaBr auf 2300 pg/mL anzusteigen. Diese Verringerung des Nachweisvermögens um einen Faktor von nahezu 100 im Vergleich zur Nachweisgrenze bei Lösungen ohne NaBr wird sowohl durch die Abnahme in der Empfindlichkeit als auch durch eine Zunahme der Standardabweichungen in Gegenwart hoher Konzentrationen an NaBr verursacht.

### 3.3.2.2 Einfluß von NaBr bei der FI-CV AAS mit Voranreicherung

Auch beim Betrieb der FI-CV AAS mit Voranreicherung wurde zunächst der Einfluß verschiedener Konzentrationen an NaBr auf die Stabilität der Signale für Hg untersucht. Hierzu wurden Lösungen mit 0,5 ng/mL an Hg und 0, 10, 20, 30, 40 sowie 60 g/L an NaBr hergestellt und innerhalb eines Zeitraumes von 67 min wurden Wiederholungsmessungen ( $n = 37$ ) der Extinktionen für Hg durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse sind für

Konzentrationen von 0 bis 20 g/L an NaBr in Abb. 28 (a) und für 30 bis 60 g/L an NaBr in Abb. 28 (b) wiedergegeben.



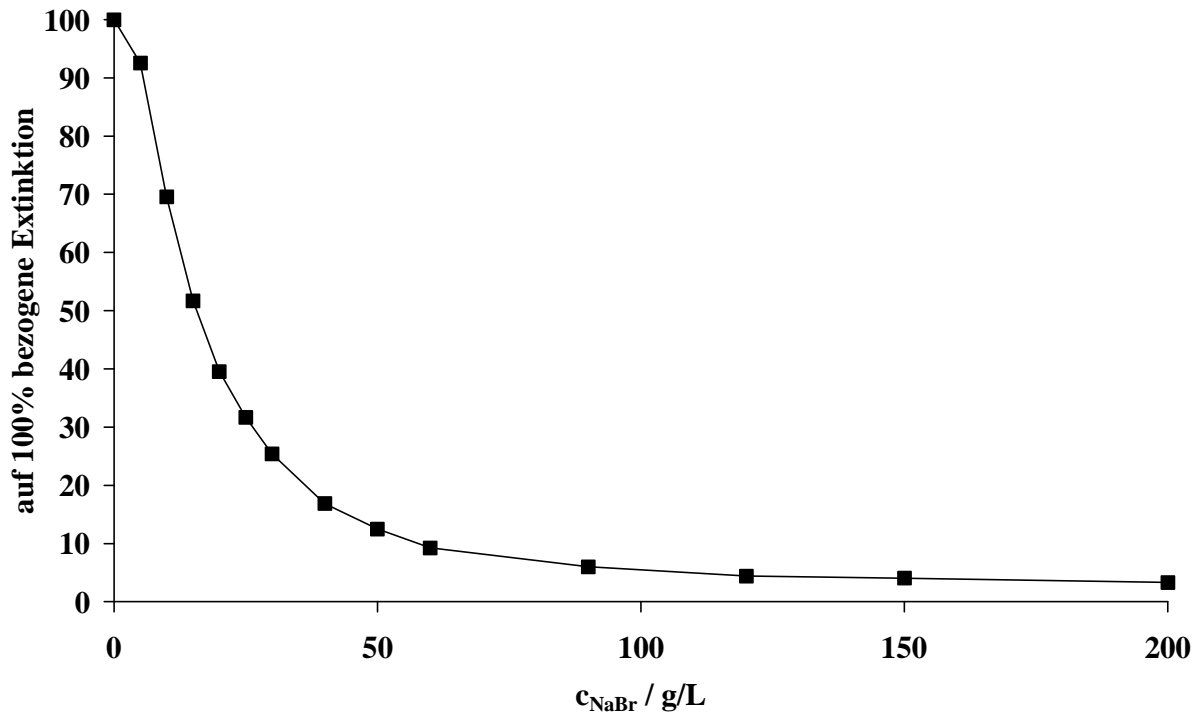
**Abb. 28:** Stabilität der Signale für Lösungen mit 0,5 ng/mL Hg und verschiedenen Konzentrationen an NaBr; (a) 0 bis 20 g/L und (b) 30 bis 60 g/L an NaBr

In Tab. 8 sind die aus diesen Stabilitätsuntersuchungen resultierenden Mittelwerte der Extinktionen und deren Standardabweichungen aufgelistet. Im Gegensatz zum Betrieb ohne Goldfalle liegen die relativen Standardabweichungen für Lösungen mit bis zu 60 g/L an NaBr unter 5 %. Somit wird im gesamten untersuchten Bereich eine ausreichende Stabilität und Reproduzierbarkeit für routineanalytische Anwendung erreicht. Weiterhin ist aus Tab. 8 ersichtlich, daß die zugefügten Konzentrationen an NaBr einen großen Einfluß auf die Extinktionen für Hg haben. In Gegenwart von 60 g/L an NaBr werden nur noch 11 % des Signals für die Lösung ohne NaBr erhalten.

**Tab. 8:** Mittelwerte und deren Standardabweichungen der Extinktionen und bei Wiederholungsmessungen für Lösungen mit 0,5 ng/mL an Hg und verschiedenen Konzentrationen an NaBr

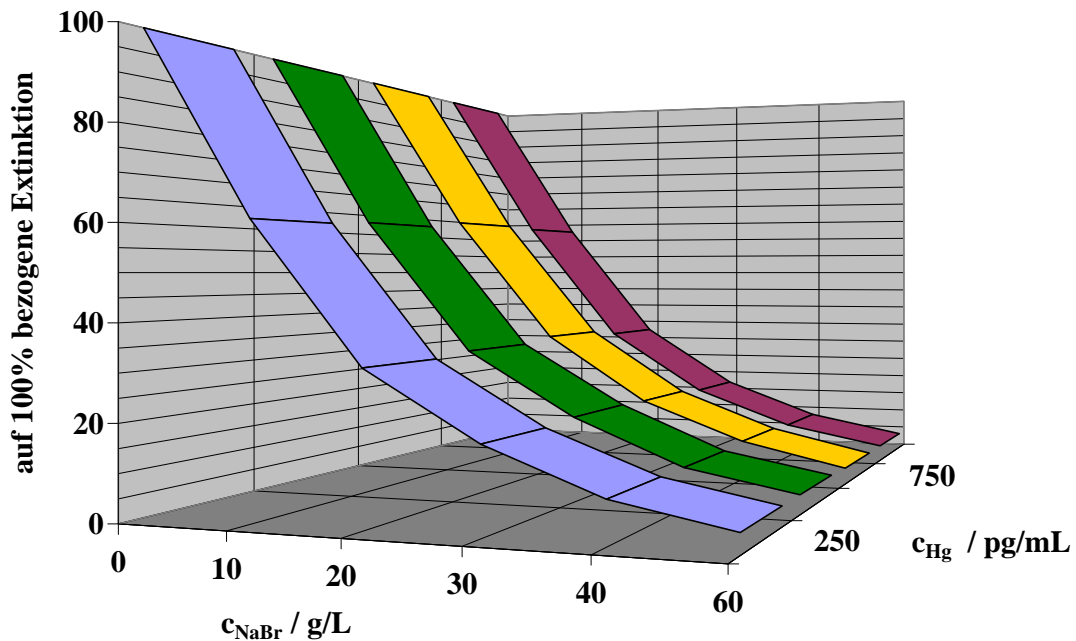
$c_{\text{NaBr}} / \text{g/L}$	Mittelwerte der Extinktion	RSD / %	Absolute SD
0	0,0628	0,9	0,00058
10	0,0433	1,6	0,00070
20	0,0250	1,9	0,00046
30	0,0158	2,5	0,00040
40	0,0103	3,5	0,00035
60	0,0071	4,4	0,00033

Der Einfluß der Konzentration an NaBr auf die Extinktion wurde im Folgenden auch beim Betrieb mit Voranreicherung genauer untersucht. In Abb. 29 werden die auf die Extinktion der Lösung ohne NaBr normierten Extinktionen für eine Lösung mit 0,5 ng/mL an Hg gegen die Konzentrationen an NaBr zwischen 0 und 200 g/L aufgetragen. Es wurde ein ähnlicher charakteristischer Kurvenverlauf wie bei der Methode ohne Voranreicherung erhalten. Die Anwesenheit von 5 g/L an NaBr führt hier zu einer Signaldepression von 7 %. Ab 5 g/L an NaBr wird dann ein steiler Abfall der auf 100 % bezogenen Extinktion erhalten, der sich bei einer Konzentration von 20 g/L an NaBr verringert. Zwischen 20 und 200 g/L an NaBr nähert sich, wie beim Betrieb ohne Goldfalle, einem Endwert, der hier allerdings nicht Null ist, sondern bei etwa 3 % liegt.



**Abb. 29:** *Einfluß der Konzentration an NaBr auf Extinktion für eine Lösung mit 0,5 ng/mL an Hg. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.*

Der Einfluß der Konzentration an NaBr auf die Extinktion von für verschiedene Konzentrationen an Hg im Bereich zwischen 250 und 1000 pg/mL wurde für die Methode mit Voranreicherung untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abb. 30 wiedergegeben. Für alle untersuchten Konzentration an NaBr wurde der gleiche charakteristische Kurvenverlauf erhalten. Aufgrund dieser Tatsache sollte es möglich sein, Kalibrierkurven in der Gegenwart von verschiedenen Konzentrationen an NaBr zu registrieren. Um diese Annahme zu prüfen und um Rückschlüsse auf die analytischen Güteziffern ziehen zu können, wurden Kalibrierkurven für Hg im Konzentrationsbereich zwischen 0 und 1000 pg/mL registriert. Die Ergebnisse für Konzentrationen an NaBr zwischen 0 und 20 g/L sind in Abb. 31 (a) und die für Konzentrationen an NaBr im von Bereich 30 bis 60 g/L in Abb. 31 (b) wiedergegeben.

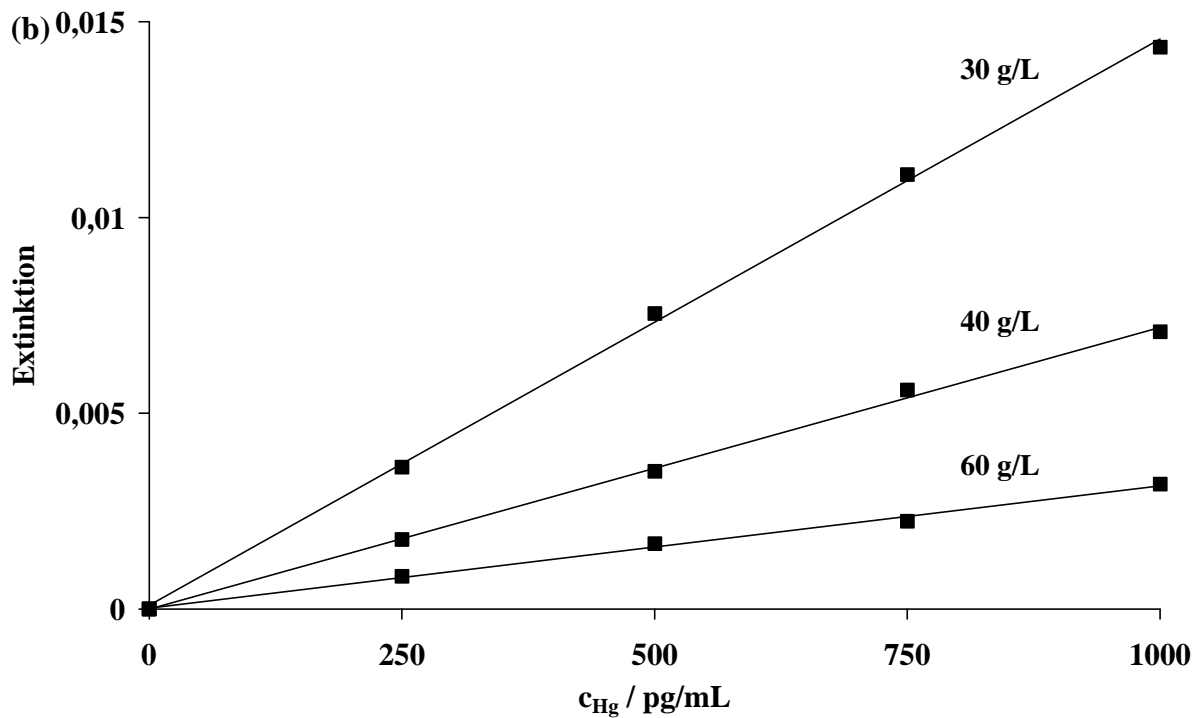
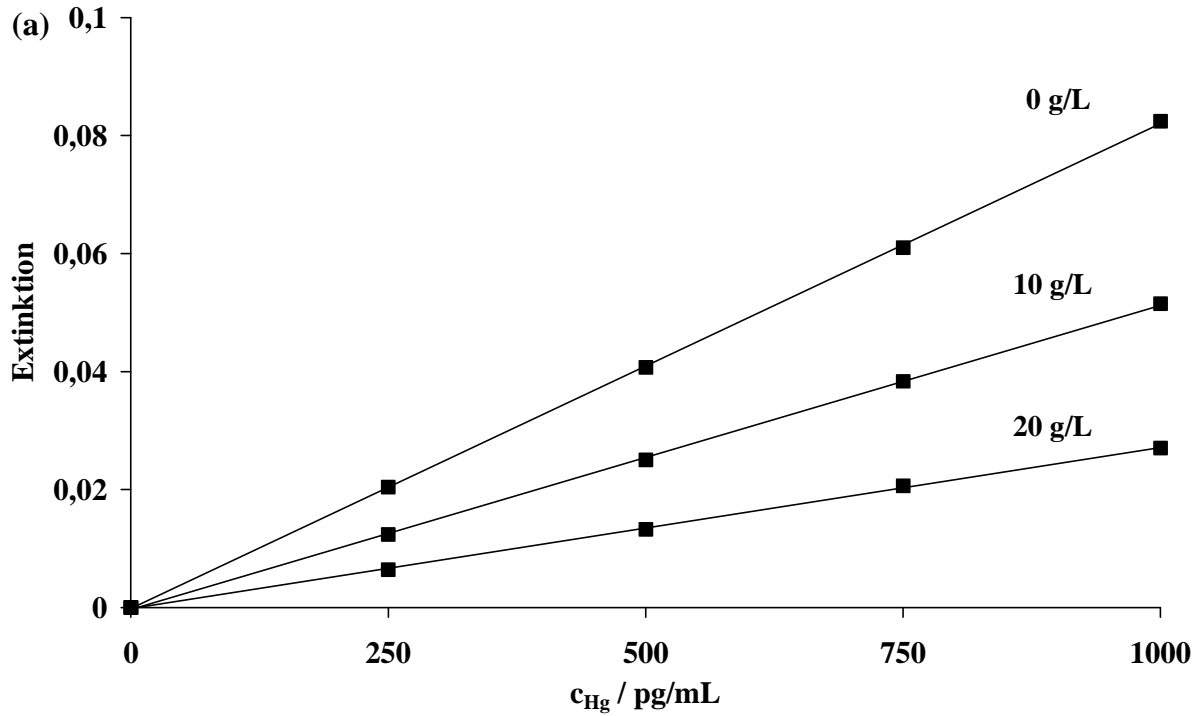


**Abb. 30:** Einfluß der Konzentration an NaBr auf die Extinktion für verschiedene Konzentrationen an Hg. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

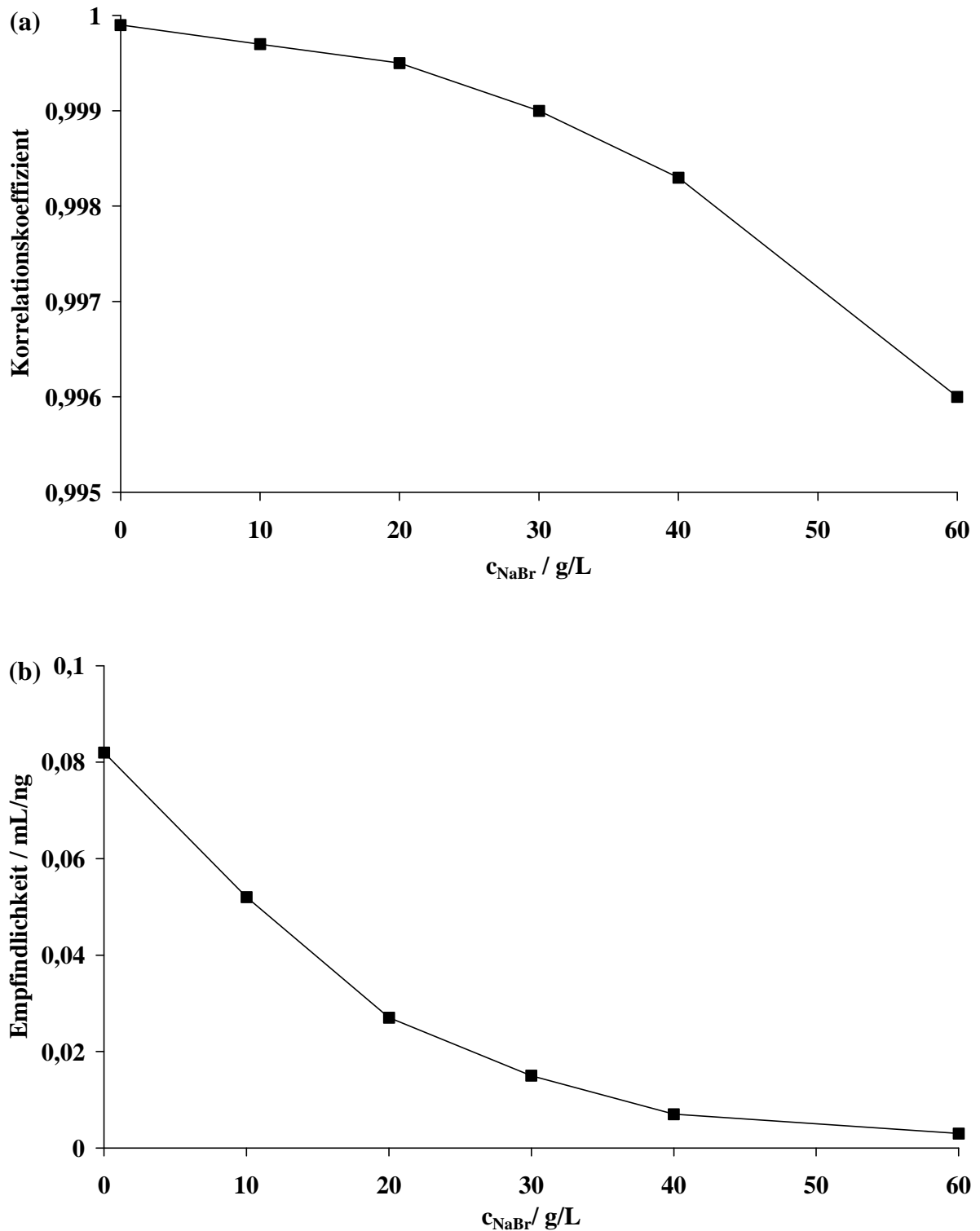
Aus den in Abb. 31 wiedergegebenen Ergebnissen geht hervor, daß in Gegenwart von bis zu 60 g/L an NaBr noch Kalibrierungen durchgeführt werden können. Dies wird durch die in allen Fällen deutlich über 0,996 liegenden Korrelationskoeffizienten der errechneten linearen Regressionsgeraden bestätigt. Also sind routineanalytische Messungen im gesamten Bereich von 0 bis 60 g/L an NaBr mit matrixangepaßten Kalibrierungen möglich.

In Abb. 32 (a) werden die Korrelationskoeffizienten gegen die jeweils zugegebenen Konzentrationen an NaBr aufgetragen. Interessant ist der Vergleich zur Methode ohne Voranreicherung, denn in beiden Fällen liegt der Korrelationskoeffizient für die Lösung bei 0,9999 und der bei Anwesenheit von 60 g/L an NaBr bei 0,996. Allerdings verläuft die Abnahme des Korrelationskoeffizienten hier nur bis zu einer Konzentration von 20 g/L an NaBr annähernd linear. Bei höheren Zugaben an NaBr verschlechtert sich der Korrelationskoeffizient exponentiell mit der Konzentration an NaBr.





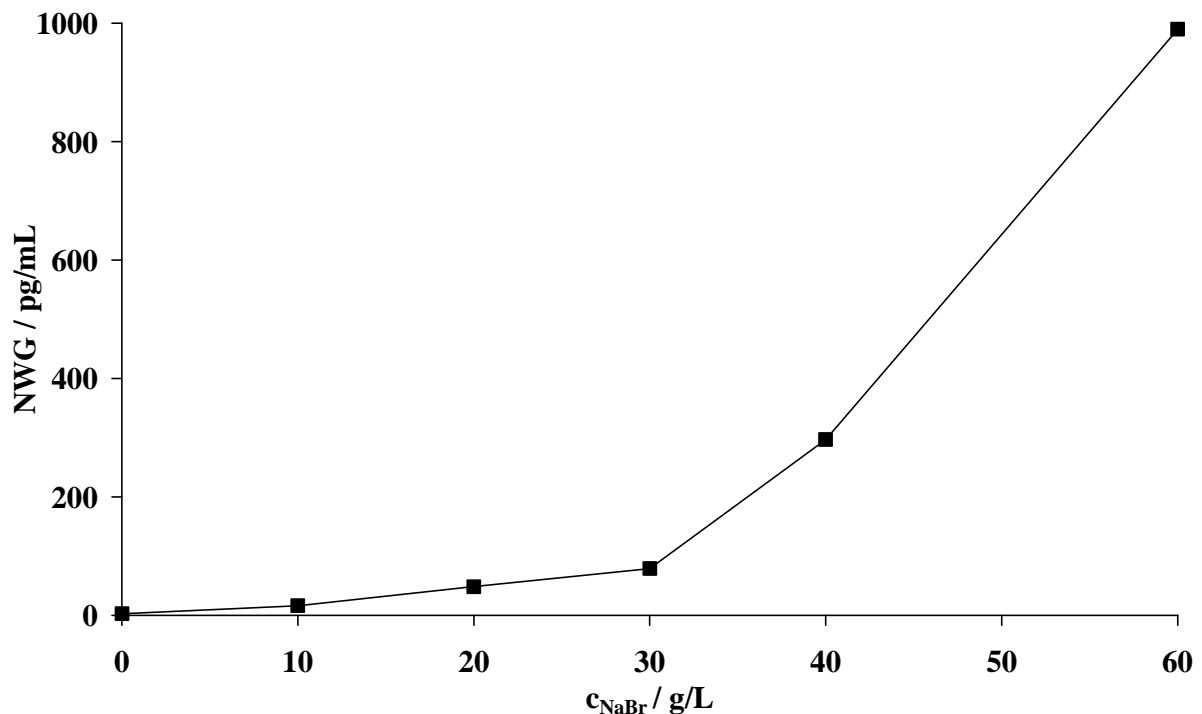
**Abb. 31:** Kalibrierkurven für Hg bei verschiedenen Konzentrationen an NaBr; (a) 0 bis 20 g/L und (b) 30 bis 60 g/L an NaBr. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.



**Abb. 32:** Einfluß der Konzentration an NaBr (a) auf den Korrelationskoeffizienten der Regressionsgeraden in Abb. 31 und (b) auf die Empfindlichkeit

Der Zusammenhang zwischen der Empfindlichkeit und den Konzentrationen an NaBr zwischen 0 und 60 g/L wird in Abb. 31 (b) für die Methode mit Voranreicherung dargestellt. Im Bereich bis 20 g/L an NaBr nimmt die Empfindlichkeit nahezu linear bis auf etwa 28 % des Wertes für Lösungen ohne NaBr ab. Zwischen 20 und 60 g/L an NaBr nähert sich die Empfindlichkeit asymptotisch einem Endwert von etwa 3 % des ursprünglichen Wertes.

Als letzte Güteziffer bei den Untersuchungen zum Einfluß von NaBr auf die analytischen Möglichkeiten der FI-CV AAS mit Voranreicherung wurde die Nachweisgrenze betrachtet. Ihre Abhängigkeit von der Konzentration an NaBr ist in Abb. 33 wiedergegeben. Diese ist ähnlich, wie es bei den Korrelationskoeffizienten (Abb. 32 (a)) festgestellt werden konnte. Zwischen 0 und 30 g/L an NaBr nimmt die Nachweisgrenze beinahe linear von 3 auf etwa 80 pg/mL zu. Anders als bei der Methode ohne Voranreicherung bleibt sie aber nicht bis zu einer Konzentration von 40 g/L an NaBr auf einem Niveau, sondern fängt ab 30 g/L an, exponentiell zu steigen. Bei einer Konzentration von 60 g/L an NaBr wird dann ein Wert von 990 erreicht. Somit ist die Verschlechterung der Nachweisgrenze mit der Zunahme der Konzentration hier noch wesentlich ausgeprägter als beim Betrieb ohne Voranreicherung.



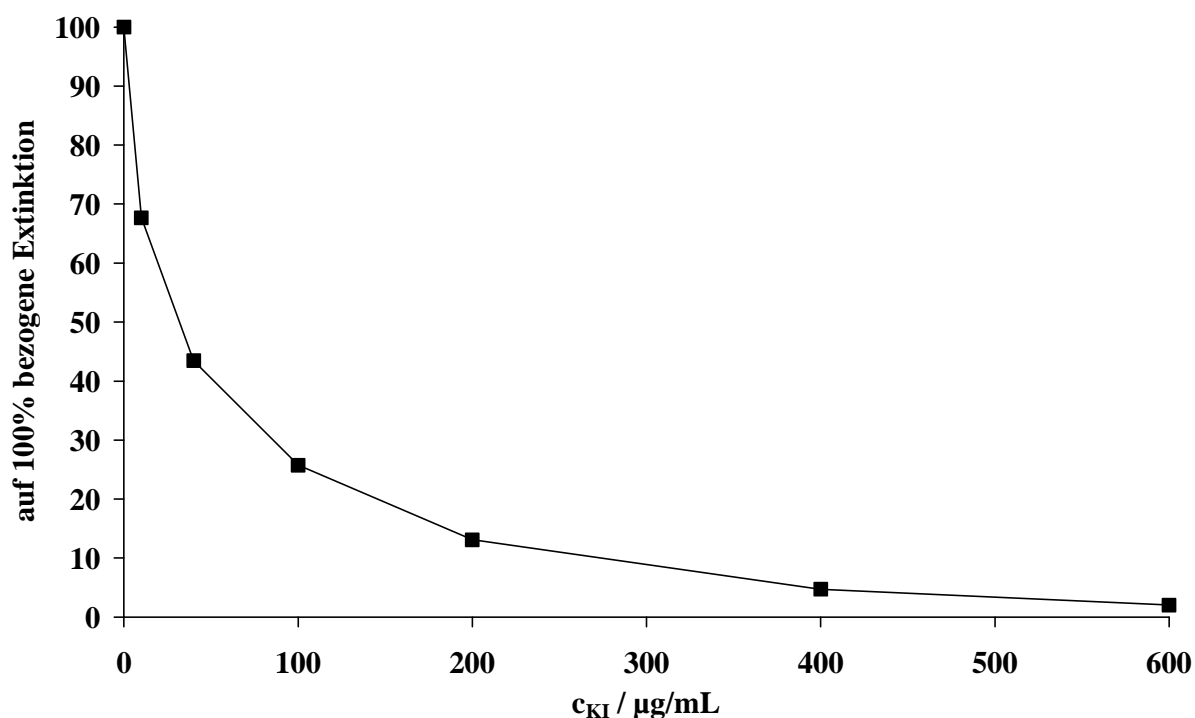
**Abb. 33:** Einfluß der Konzentration an NaBr auf die Nachweisgrenze für Hg

### 3.3.3 Iodid

Von allen untersuchten Halogeniden hat KI mit 178,8 % (m/V) die mit Abstand größte Löslichkeit in Wasser. In Vorversuchen wurde jedoch festgestellt, daß die durch Zugabe von Iodid verursachte Interferenz so stark ist, daß eine Untersuchung des Konzentrationsbereiches bis 200 g/L, wie bei den anderen Halogeniden, nicht sinnvoll ist. Es wurden lediglich Konzentrationen im Spurenbereich zwischen 0 und 600 µg/mL für den Betrieb ohne Voranreicherung bzw. zwischen 0 und 900 µg/mL an KI für die Methode mit Voranreicherung betrachtet.

#### 3.3.3.1 Einfluß von KI bei der FI-CV AAS ohne Voranreicherung

Aufgrund der extrem starken Interferenzen im Falle von Iodid wurde keine detaillierte Untersuchung des Einflusses von KI auf die analytischen Güteziffern der FI-CV AAS durchgeführt. Um einen Vergleich zu den anderen Halogeniden zu ermöglichen, wurden für Lösungen mit 5 ng/mL an Hg und unterschiedlichen Konzentrationen an KI die auf die Extinktion der Lösung ohne KI normierten Extinktionen gemessen. Die Ergebnisse für den Bereich zwischen 0 und 600 µg/mL an KI sind in Abb. 34 wiedergegeben.

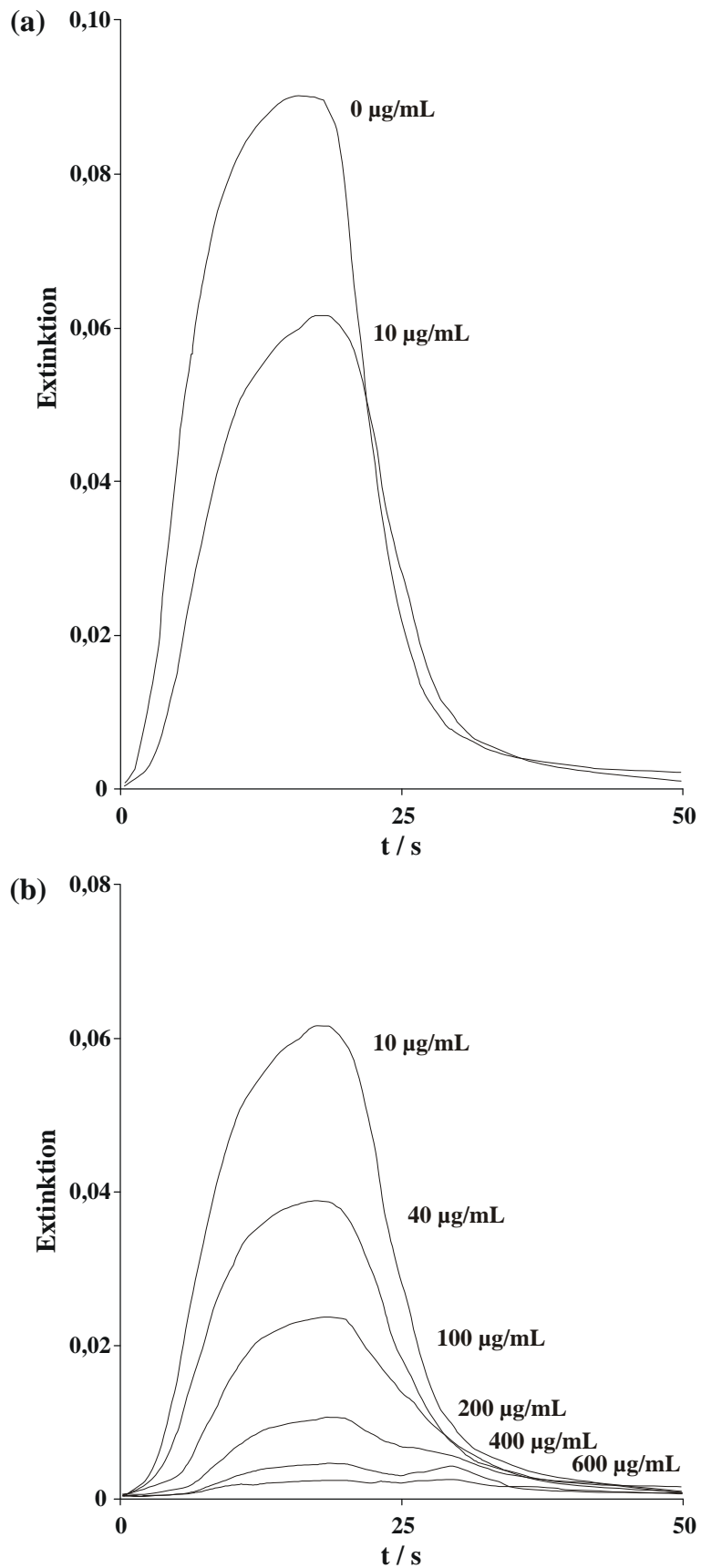


**Abb. 34:** Extinktion für eine Lösung mit 5 ng/mL Hg in Abhängigkeit von der Konzentration an KI. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

Der Verlauf der auf 100 % bezogenen Extinktion mit der Änderung an KI ist durchaus mit dem für NaBr vergleichbar, nur ist der betrachtete Konzentrationsbereich KI um Größenordnungen niedriger. Zwischen 0 und 100  $\mu\text{g/mL}$  an KI nimmt die relative Extinktion auf etwa 26 % des Wertes für die Lösung ohne KI ab. Bei höheren Zugaben von etwa 600  $\mu\text{g/mL}$  an KI flacht die Kurve ab und die auf 100 % bezogene Extinktion nähert sich einem Endwert von etwa 2 %.

Wie im Falle des Chlorids und Bromids wurde im Folgenden der Einfluß verschiedener Konzentrationen an KI auf die Signalform untersucht. In Abb. 35 (a) sind die Ergebnisse für Konzentrationen an KI zwischen 0 und 10  $\mu\text{g/mL}$  an Iodid und in Abb. 35 (b) für Konzentrationen an KI zwischen 10 und 600  $\mu\text{g/mL}$  wiedergegeben.

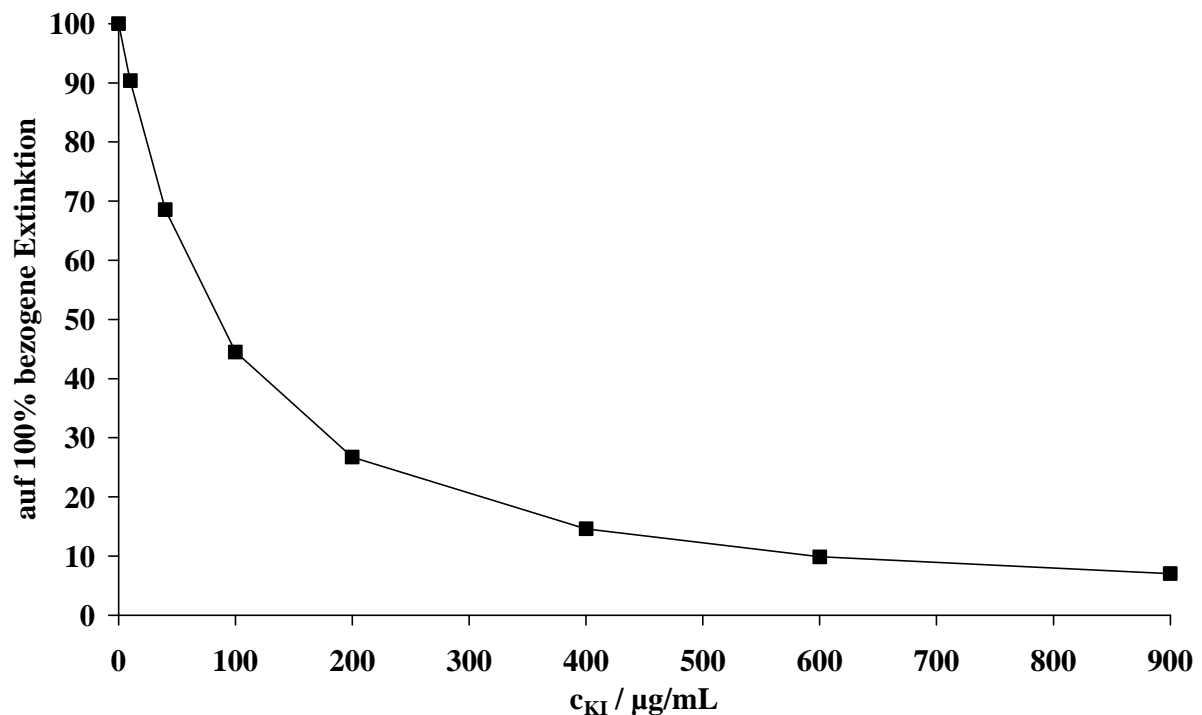
Abweichend vom Chlorid und ähnlich dem Bromid tritt bei einer Zugabe von KI eine leichte Signalverbreiterung und Versetzung zu längeren Zeiten gegenüber dem Peak für eine Lösung ohne KI auf (Abb. 35 (a)). Bei höheren Konzentrationen an KI nehmen die Maxima ab (Abb. 35 (b)), zu einem Einbrechen des Signalmaximums wie beim NaCl kommt es aber nicht.



**Abb. 35:** Signalverlauf für Lösungen mit 5 ng/mL an Hg und verschiedenen Konzentrationen an KI; (a) 0 und 10 µg/mL und (b) 10 bis 600 µg/mL an KI

### 3.3.3.2 Einfluß von KI bei der FI-CV AAS mit Voranreicherung

Schließlich wurde auch beim Betrieb der FI-CV AAS mit Voranreicherung der Einfluß unterschiedlicher Konzentrationen an KI auf die Extinktion für Hg untersucht. In Abb. 36 ist die auf die Extinktion einer Lösung ohne KI bezogene Extinktion für Lösungen mit 0,5 ng/mL an Hg und Konzentrationen an KI zwischen 0 und 900 µg/mL wiedergegeben. Der Kurvenverlauf ähnelt dem bei der Methode ohne Voranreicherung, insgesamt ist die Interferenz hier aber wesentlich schwächer. Bei Konzentrationen an KI zwischen 0 und 200 µg/mL verläuft die auf 100 % bezogene Extinktion erheblich flacher, so sind bei 200 µg/mL immer noch 27 % des ursprünglichen Signals vorhanden, beim Betrieb ohne Goldfalle waren es nur 13 %. Bei Zugaben über 200 µg/mL beginnt die Kurve abzuflachen und die auf 100 % bezogene Extinktion nähert sich asymptotisch einem Endwert von etwa 7 %.



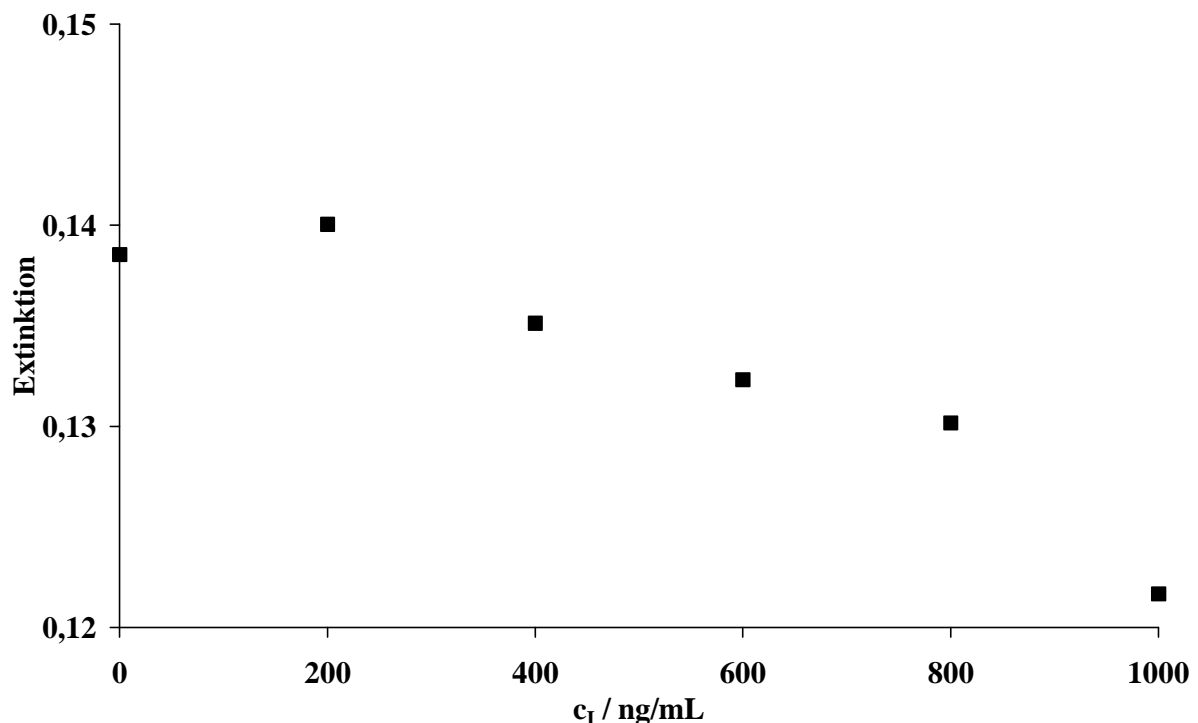
**Abb. 36:** Einfluß der Konzentration an KI auf die Extinktion für eine Lösung mit 0,5 ng/mL an Hg. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

### 3.4 Indirekte Bestimmung von Iodid

Die in Kapitel 3.3.3 beschriebenen extrem hohen Interferenzen von Iodid bei der Bestimmung von Hg mit der FI-CV AAS führten zu der Idee, diesen Effekt für eine indirekte Bestimmung von Iodid auszunutzen. Die Grundlagen und bisher in der Literatur beschriebene Arbeiten sind in Kapitel 2.2.3 wiedergegeben.

#### 3.4.1 Entwicklung eines „off-line“ Verfahrens

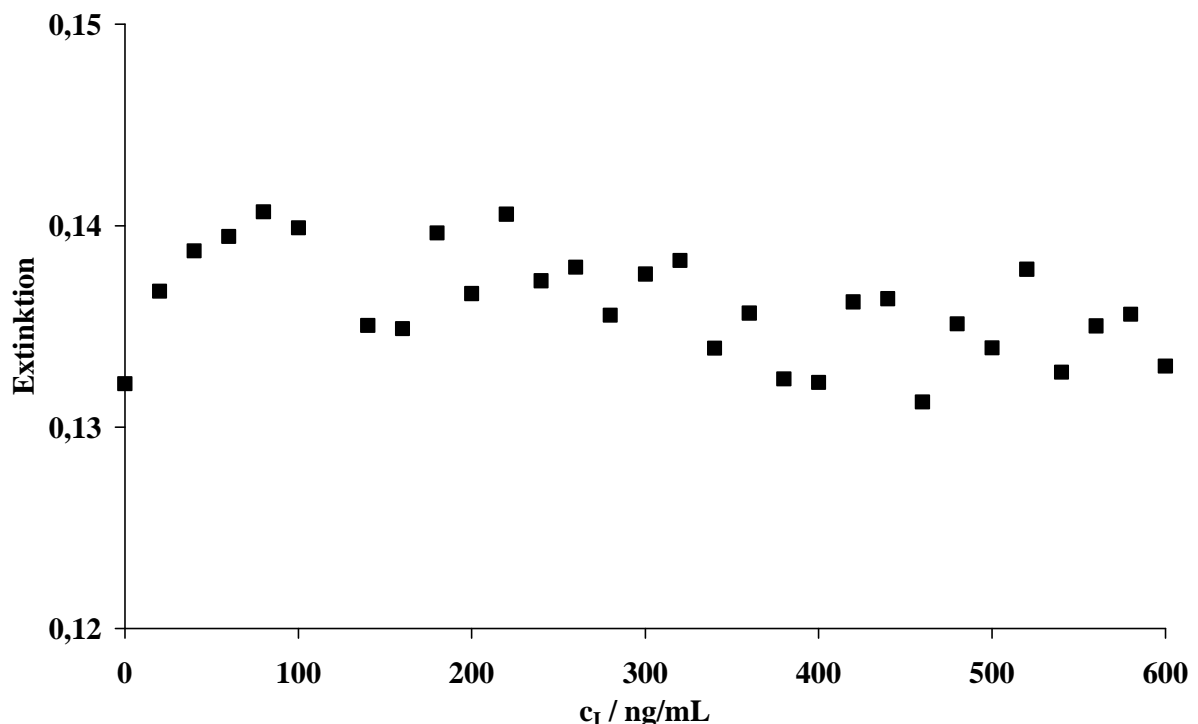
Die erarbeitete indirekte Bestimmung von Iodid beruht auf der Bestimmung von Hg in Proben mit einer immer gleichen Konzentration an Hg und unterschiedlichen Konzentrationen an Iodid mit Hilfe der FI-CV AAS. Da die durch Iodid verursachte Interferenz konzentrationsabhängig ist, werden bei zunehmender Konzentration an Iodid die Depressionen des Signals für Hg ebenfalls zunehmen.



**Abb. 37:** Einfluß der Konzentration an Iodid auf die unmittelbar nach Herstellen der Lösungen gemessenen Extinktionen, (25 % (V/V)  $\text{HNO}_3$ , 10 ng/mL an Hg, 50 g/L an  $\text{SnCl}_2$ ). Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.



Aus Vorversuchen und der in Kapitel 2.2.3 zitierten Literatur war bekannt, daß eine hohe Säurekonzentration die Interferenzen durch Iodid bei der Bestimmung von Hg verstärkt. Für den Versuch einer ersten Kalibrierung für Iodid wurden Lösungen mit 25 % (V/V) HNO<sub>3</sub>, 10 ng/mL an Hg und Konzentrationen an Iodid zwischen 0 und 1000 ng/mL angesetzt und direkt im Anschluß mit der FI-CV AAS analysiert. In Abb. 37 sind die für diese Lösung gemessenen Extinktionen gegen die Konzentration an Iodid aufgetragen. Insgesamt ist die Interferenz wahrscheinlich aufgrund der hohen Konzentration an SnCl<sub>2</sub> von 50 g/L sehr schwach. Bei 200 ng/mL an Iodid ist ein leichter Anstieg der Extinktion zu beobachten. Zwischen 200 und 800 ng/mL an Iodid fällt die Extinktion fast linear mit der Konzentration an Iodid ab und verringert sich dann im Bereich bis 1000 ng/mL exponentiell mit der Konzentration an Iodid. Dieser unerwartete und für quantitative Analysen nicht verwertbare Verlauf wurde im Folgenden genauer untersucht. Um möglichst detaillierte Informationen zu erhalten, wurden 31 Lösungen mit Konzentrationen an Iodid zwischen 0 und 600 ng/mL, mit 25 % (V/V) HNO<sub>3</sub> und 10 ng/mL an Hg hergestellt und einen Tag nach ihrer Herstellung mit der FI-CV AAS analysiert. In Abb. 38 sind die erhaltenen Ergebnisse dargestellt.



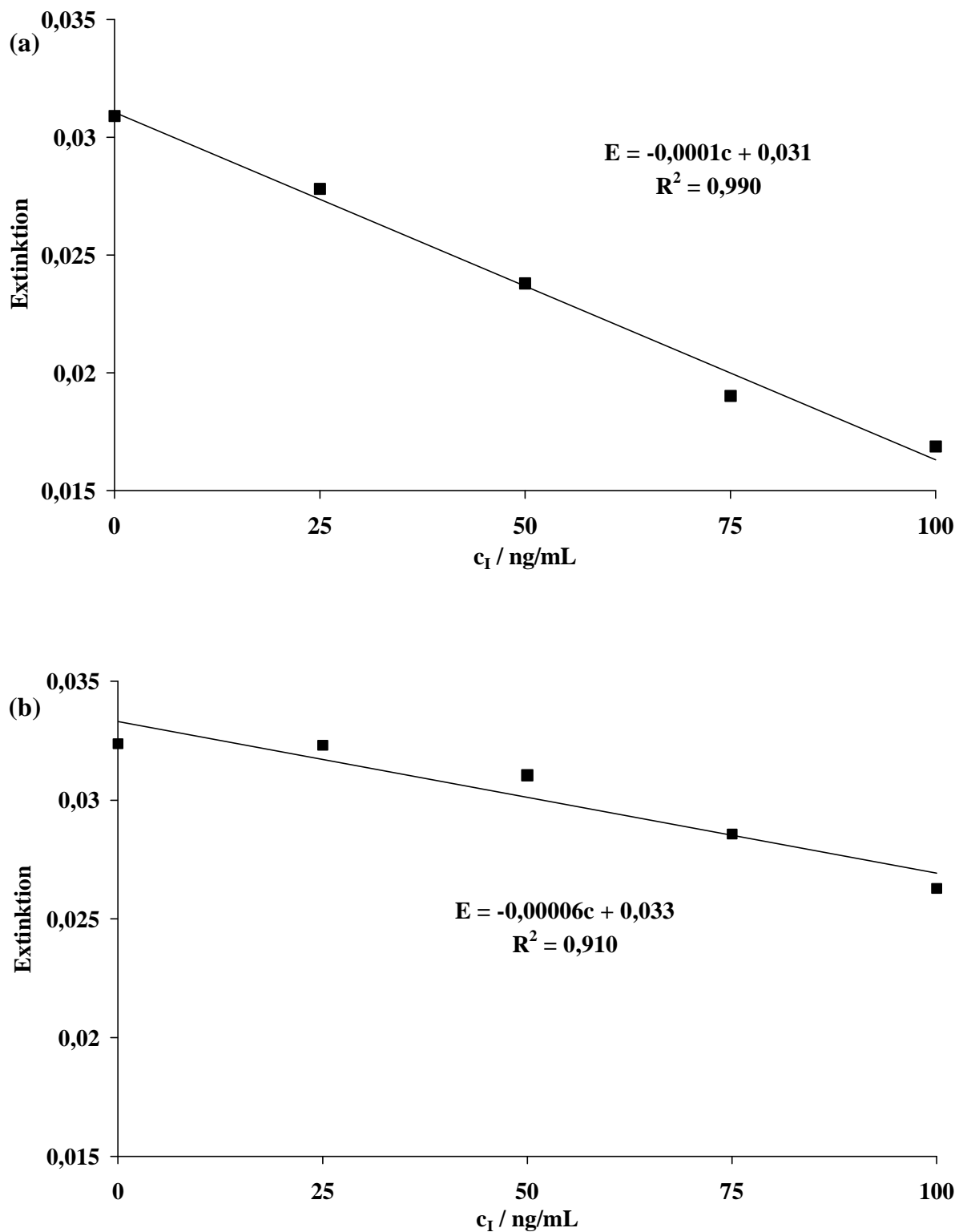
**Abb. 38:** Einfluß der Konzentration an Iodid zwischen 0 und 600 ng/mL in Intervallen von 20 ng/mL auf die Extinktion für Hg, gemessen einen Tag nach Herstellen der Lösungen (25 % (V/V) HNO<sub>3</sub>, 10 ng/mL an Hg, 50 g/L an SnCl<sub>2</sub>). Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

Statt der erwarteten, sich teilweise linear mit der Konzentration an KI ändernden Extinktion, traten Meßwerte mit einer unsystematischen Streuung auf, deren Größe keine Abhängigkeit von der Konzentration an KI zeigte. Der Grund hierfür muß in der Alterung der untersuchten Lösungen gesucht werden, was bedeuten würde, daß der für die Interferenzen verantwortliche Komplex nur begrenzte Zeit stabil ist. Bei Betrachtung der entsprechenden Gl. 5-8 in Kapitel 2.2.3 kann vermutet werden, daß zunächst festes  $\text{HgI}_2$  ausfällt, das dann später unter Bildung eines der anderen Komplexe wieder in Lösung geht. Aus dem gebildeten Feststoff kann das Hg mit dem Reduktionsmittel  $\text{SnCl}_2$  weniger gut als aus den löslichen Komplexen reduziert werden. So könnte die direkt nach Ansetzen der Lösungen wesentliche stärkere Interferenz von Iodid auf Hg bei der FI-CV AAS erklärt werden.

Um die Annahme bzgl. der begrenzten zeitlichen Stabilität zu überprüfen, wurden Lösungen mit Konzentrationen an Iodid zwischen 0 und 100 ng/mL, 28 % (V/V)  $\text{HNO}_3$  und 10 ng/mL an Hg angesetzt. Diese Proben wurden geteilt und die eine Hälfte sofort analysiert (Abb. 39 (a)). Die zweiten Hälften der Lösungen wurden aufbewahrt und am folgenden Tag unter den gleichen Bedingungen analysiert (Abb. 39 (b)).

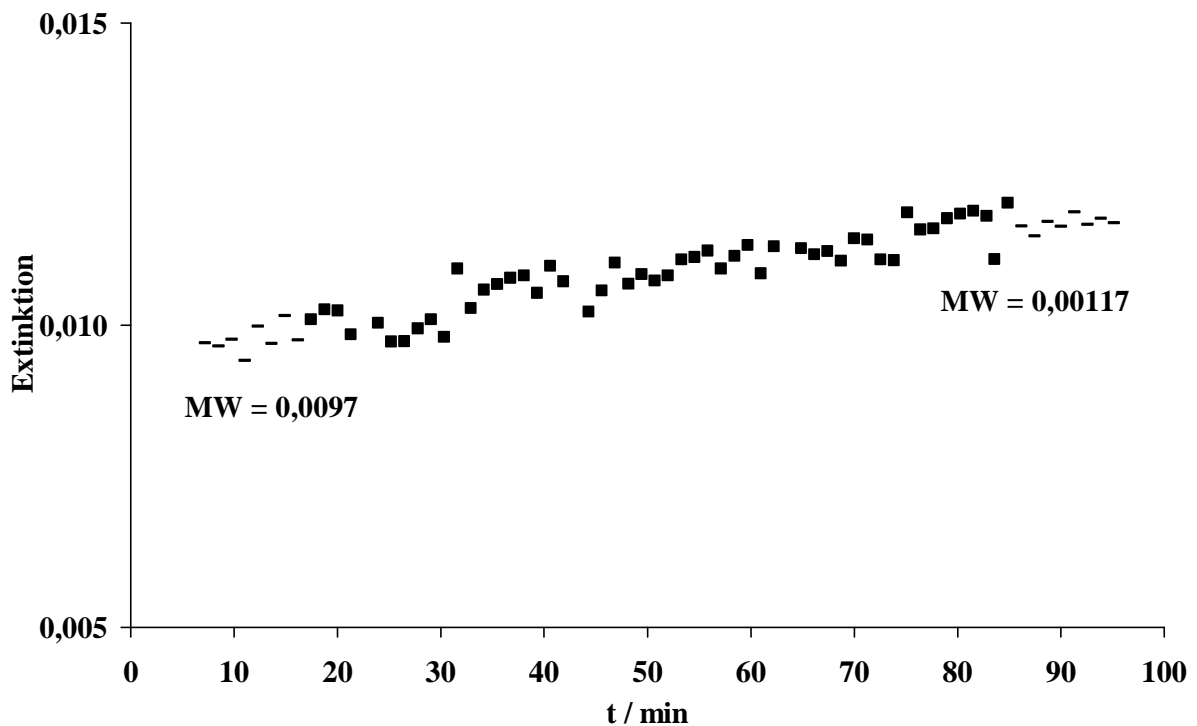
Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde auch die Konzentration des verwendeten Reduktionsmittels  $\text{SnCl}_2$  auf 1 g/L gesenkt. Wie aus den Ergebnissen in Abb. 39 (a) ersichtlich wird, hatte die Änderung der Konzentration an  $\text{SnCl}_2$  eine drastische Verstärkung der Interferenz zur Folge. Die Zugabe von 100 ng/mL an Iodid verursachte bei einer Konzentration an  $\text{SnCl}_2$  von 1 g/L eine Signaldepression von 45 %. Bei der analogen Untersuchung unter Verwendung von 50 g/L an  $\text{SnCl}_2$  bewirkte die Zugabe von 100 ng/mL an Iodid lediglich eine Abnahme der Extinktion um 12 %. Dies deutete darauf hin, daß die Konzentration an  $\text{SnCl}_2$  eine wichtige Optimierungsgröße bei der Entwicklung eines Verfahrens zur indirekten Bestimmung von Iodid mit der FI-CV AAS ist.

Vergleicht man die Kalibrierkurven direkt nach Ansetzen der Lösungen in Abb. 39 (a) mit den am folgenden Tag erzielten in Abb. 39 (b), so werden extreme Unterschiede deutlich. Direkt nach dem Ansetzen der Proben nimmt die Extinktion mit der Konzentration an Iodid nahezu linear ab. Einen Tag später lag der Wert für 25 ng/mL an Iodid über dem für die Lösung ohne Iodid, erst höhere Zugaben verursachen dann eine Interferenz. Für beide Kalibrierkurven wurde eine lineare Funktion errechnet, hierdurch ließ sich die Änderung der Interferenz quantitativ beurteilen. Die Steigung der Regressionsgeraden verringerte sich innerhalb eines Tages auf 60 % des Wertes direkt nach Ansetzen der Proben. Auch der Korrelationskoeffizient dieser Ausgleichsgeraden verschlechterte sich drastisch von 0,99 auf 0,91.



**Abb. 39:** Kalibrierkurven für Iodid bei einer Konzentration an  $\text{SnCl}_2$  von 1 g/L; (a) direkt nach Herstellen der Lösungen und (b) bei einer Analyse der selben Proben einen Tag nach ihrer Herstellung. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

Um die gewonnenen Erkenntnisse zu untermauern, wurde eine Lösung mit 10 ng/mL an Hg, 18 % (V/V) HNO<sub>3</sub> und 100 ng/mL an Iodid hergestellt. Unter Verwendung von 1 g/L an SnCl<sub>2</sub> als Reduktionsmittel wurde unmittelbar nach Ansetzen dieser Lösung eine Reihe von Wiederholungsmessungen (n = 67) über einen Zeitraum von 95 min der Extinktion für Hg durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Stabilitätsuntersuchung sind in Abb. 40 wiedergegeben.



**Abb. 40:** Signale für eine Lösung mit 10 ng/mL an Hg, 18 % (V/V) HNO<sub>3</sub> und 100 ng/mL an Iodid (1 g/L an SnCl<sub>2</sub>)

Aus den Ergebnissen in Abb. 40 ist ersichtlich, daß die Interferenz von Iodid bei der Bestimmung von Hg tatsächlich mit der Zeit abnimmt, der gebildete Komplex also instabil ist. In Abb. 40 wurde jeweils der Mittelwert der ersten und letzten von 8 gemessenen Extinktionen gebildet. Es ergibt sich eine Differenz von 20 % zwischen diesen beiden Werten. Wegen dieser geringen Stabilität und Reproduzierbarkeit ist somit die „off-line“ Methode für routineanalytische Anwendungen nicht geeignet.

### 3.4.2 Entwicklung eines „on-line“ Verfahrens

Wegen der für analytische Anwendungen nicht ausreichenden Stabilität und Reproduzierbarkeit des beschriebenen „off-line“ Verfahrens zur Bestimmung von Iodid mit der FI-CV AAS wurde überlegt, wie die starke Interferenz von Iodid alternativ nutzbar gemacht werden könnte. Hierbei wurden verschiedene Wege für „on-line“ Verfahren in Erwägung gezogen. Im Gegensatz zu den „off-line“ Verfahren, bei denen Lösungen mit Hg und Iodid hergestellt werden, werden bei einem „on-line“ Verfahren Hg und Iodid in einem Fließsystem miteinander vermischt. So wird gewährleistet, daß nur eine sehr kurze und vor allem eine exakt reproduzierbare Zeit zwischen der Komplexbildungsreaktion und der anschließenden Bestimmung von Hg mit der CV AAS verläuft.

Dieses kann bei der verwendeten Apparatur für FI-CV AAS einfach realisiert werden, in dem ein T-Stück vor dem Probenkanal des Hg-Analysators angebracht wird und Lösungen mit Iodid und Hg mit Hilfe der peristaltischen Pumpe angesaugt und vermischt werden. Allerdings führt diese Methode nicht zu verwertbaren Ergebnissen, da das Mischungsverhältnis zwischen Hg und Iodid nicht reproduzierbar ist.

Eine bessere Reproduzierbarkeit erhält man, wenn die beiden Stoffströme erst hinter der peristaltischen Pumpe miteinander vermischt werden. Dann wird ein konstantes Mischungsverhältnis zwischen Hg und Iodid gewährleistet. Der eingesetzte Hg-Analysator verfügt über eine peristaltische Pumpe mit 4 Kanälen, von der in der Standardkonfiguration nur drei Kanäle genutzt werden. Also konnte der freie vierte Kanal für diese Zwecke verwendet werden.

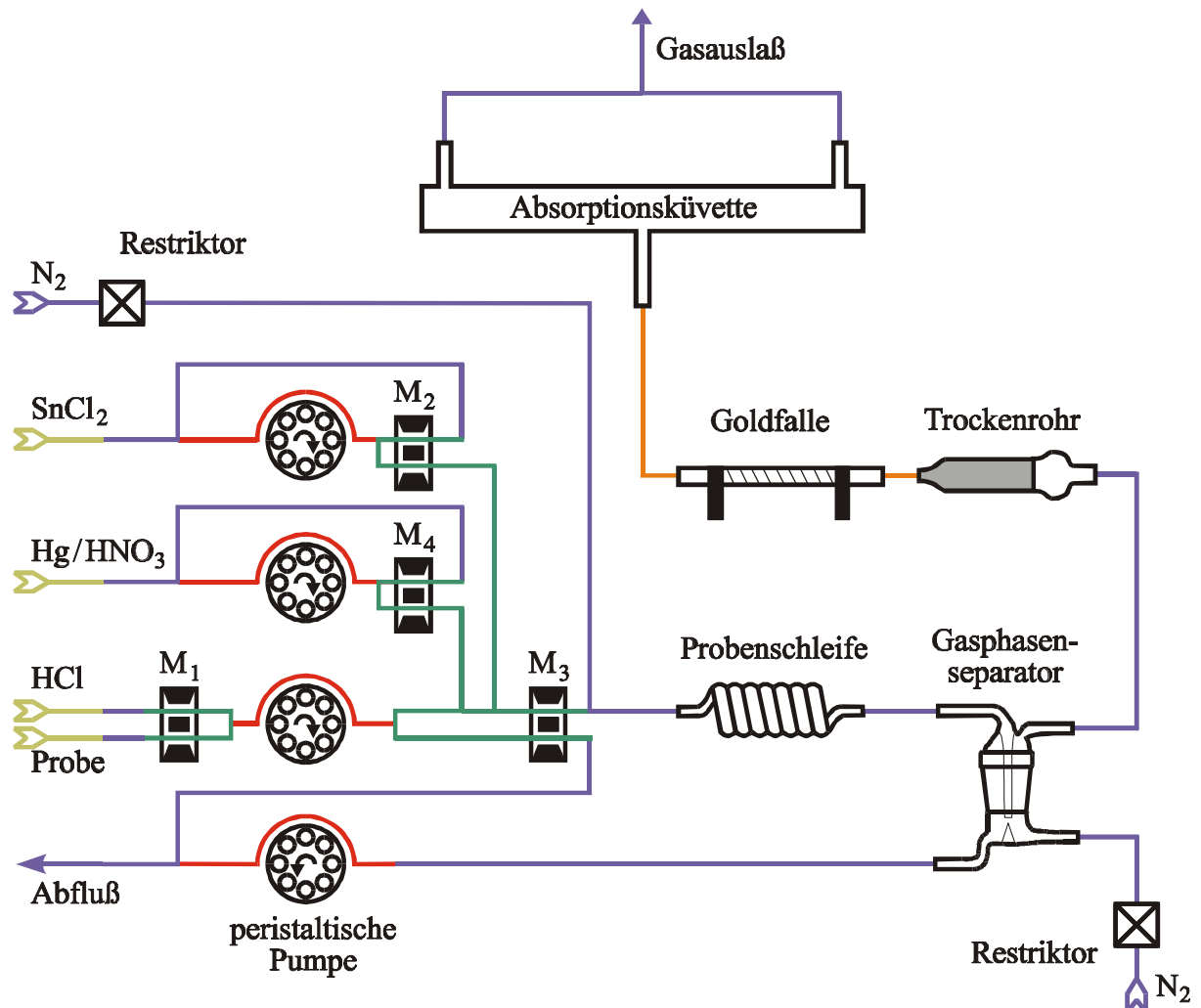
Auf diese Weise könnte ein konstanter Strom der Reaktionslösung von Hg mit der peristaltischen Pumpe gefördert und hinter der Pumpe in das System injiziert werden (siehe Abb. 12). Die Kalibrierlösungen mit unterschiedlichen Mengen an Iodid müßten dann über den bisherigen Probenkanal für Hg zugeführt werden. Allerdings würde das System hierbei permanent mit der Lösung von Hg geflutet und reproduzierbares Arbeiten infolge von Memory-Effekten unmöglich gemacht werden. Außerdem würde bei dieser Konfiguration ununterbrochen Reaktionslösung von Hg verbraucht, was aus Kosten- und Umweltgesichtspunkten nicht wünschenswert ist.

Bei einer weiteren Lösung könnte die Reaktionslösung von Hg statt des  $\text{SnCl}_2$  im Kreis geführt und das Reduktionsmittel permanent injiziert werden. Diese Möglichkeit würde zwar nicht zu Problemen mit Memory-Effekten im System führen, aber der Verbrauch an  $\text{SnCl}_2$  und die so erzeugte Menge an Schwermetallabfall wären hoch.

Eine sinnvolle Lösung des Problems konnte nur durch Einsatz eines weiteren Magnetventils realisiert werden.

### 3.4.2.1 Umbau des Hg-Analysators

Nach den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Überlegungen und Vorversuchen wurde entschieden, ein weiteres Magnetventil in den Hg-Analysator einzubauen und den vierten Kanal der peristaltischen Pumpe für die neue Methode einzubeziehen. Das neue Magnetventil wird in den folgenden Abbildungen als  $M_4$  bezeichnet und ist elektrisch parallel zum Magnetventil  $M_1$  angeschlossen. Der neue Aufbau wird in Abb. 41 schematisch wiedergegeben.



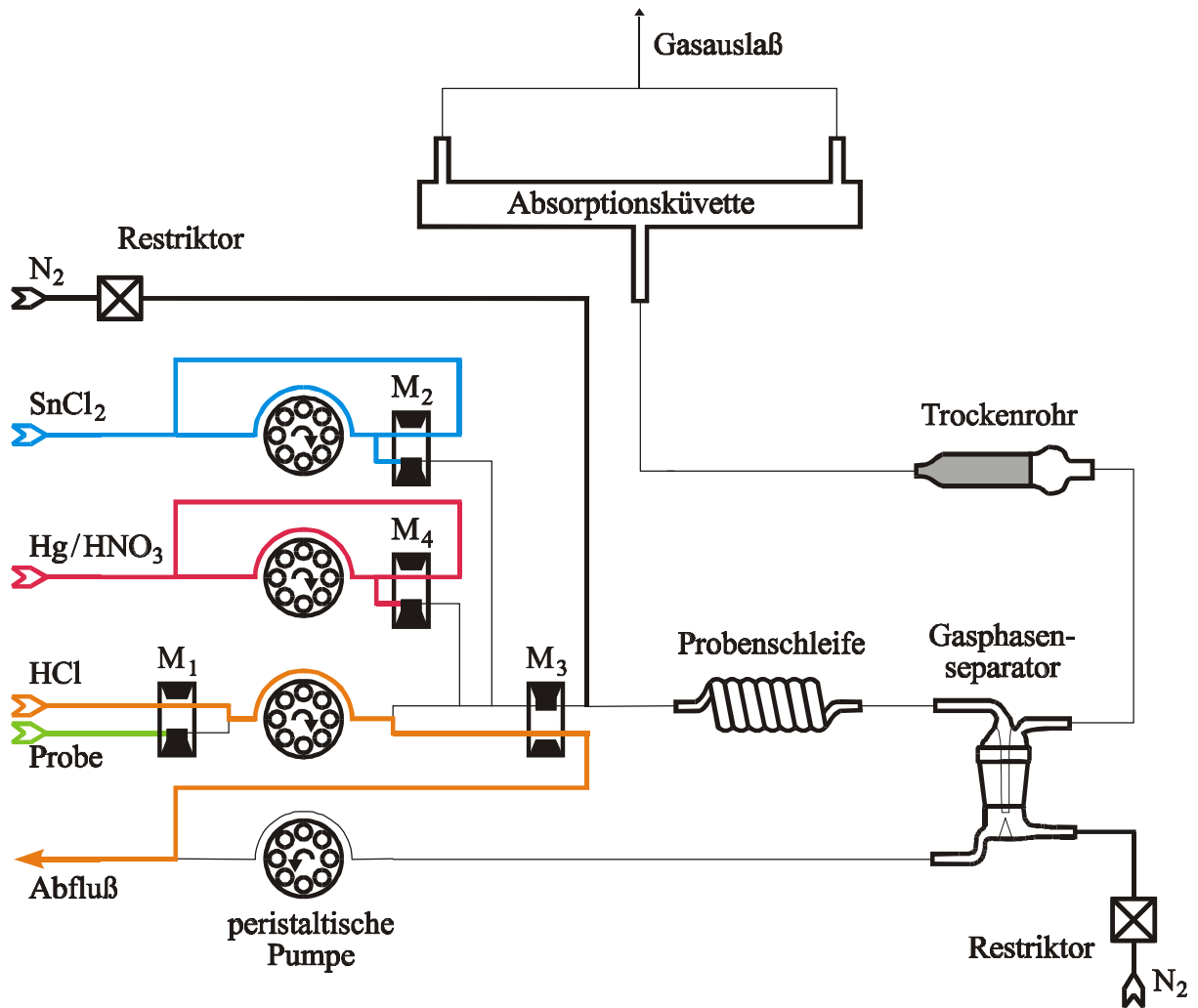
**Abb. 41:** Fließschema für die indirekte „on-line“ Bestimmung von Iodid: PTFE-Schläuche (—), Tygon-Pumpschläuche (—), Tygon-Schläuche (—), Siliconschläuche (—), C-Flex-Schläuche (—) und Magnetventile ( $M_1/M_2/M_3/M_4$ )

Wie in Abb. 41 ersichtlich ist, wurde eine Kombination von Schläuchen aus PTFE, Silicon, Tygon, C-Flex und Pumpschläuchen aus Tygon verwendet. Für die Reaktionslösung von Hg wurde unter Verwendung des vierten Kanals der peristaltischen Pumpe ein Kreislaufsystem konstruiert, das durch Schalten des Magnetventils  $M_4$  Reaktionslösung von Hg vor dem Magnetventil  $M_3$  injiziert. Wie das  $\text{SnCl}_2$  wird die Reaktionslösung von Hg so im Kreis geführt und ihr Verbrauch dadurch auf ein Minimum reduziert.

Da für den Abflußkanal der peristaltischen Pumpe schon Schläuche mit dem größtmöglichen Durchmesser eingesetzt wurden und ein vollständig neuer Stoffstrom hinzugekommen war, mußten die Durchmesser der Schläuche für den Proben- und den Quecksilberkanal dementsprechend auf etwa die Hälfte reduziert werden, um ein Überfluten des Gasphasenseparators zu verhindern. Für die hierdurch veränderten Flußraten mußten die Spülzeiten neu optimiert werden, so daß entsprechende Softwareprozeduren für die neue Methode entwickelt wurden. Außerdem wurden zum Befüllen des Kreislaufs mit der Reaktionslösung von Hg oder mit dem Reduktionsmittel (bzw. beiden gleichzeitig) verschiedene Prozeduren erstellt. Die wichtigsten neu programmierten Prozeduren und Methoden sind im Anhang wiedergegeben.

### **3.4.2.2 Funktionsweise der indirekten „on-line“ Iodidbestimmung**

Die Funktionsweise der FI-CV AAS für die erarbeitete indirekte Iodidbestimmung wird im Folgenden erläutert. Die vollständige Steuerung des Fließinjektions-Systems erfolgt mit Hilfe der 4, von der Software kontrollierten, Magnetventile  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  und  $M_4$ . In der Sequenz „Grundzustand“ (Abb. 42) sind die Ventile  $M_2$  und  $M_4$  so geschaltet, daß das Reduktionsmittel und die Reaktionslösung von Hg im Kreis geführt werden. Mit dem Ventil  $M_3$  wird der Flüssigkeitsstrom zum Abfluß geführt. Über den Probenkanal können nun Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Iodid zur Kalibrierung oder zur Bestimmung von Iodid zugeführt werden. Da die hohe für die indirekte Iodidbestimmung erforderliche Säurekonzentration durch Zugabe von  $\text{HNO}_3$  zur Reaktionslösung von Hg erreicht wird, muß den Probenlösungen keine Säure mehr zugefügt werden, was den Routinebetrieb stark vereinfacht. Durch Schalten von  $M_1$  kann zwischen Spüllösung und Probe gewechselt und so der Probenschlauch bis zum Ventil  $M_1$  mit der jeweils zu analysierenden Probe befüllt werden.



**Abb. 42:** Fließschema für die Sequenz „Grundzustand“ bei der „on-line“ Bestimmung von Iodid

Nun folgt die Sequenz „Spülen“, während der das Magnetventil  $M_3$  betätigt und der Flüssigkeitsstrom in die Richtung der Atomisierungseinheit umgeschaltet (Abb. 43) wird. Auch das Ventil  $M_2$  wird betätigt und somit das Reduktionsmittel injiziert. Vom Mischungspunkt zwischen  $M_2$  und  $M_3$  an werden also Spüllösung und Reduktionsmittel durch die Probenschleife und den Gasphasenseparator in die Richtung Abfluß geführt. Wie bei den Methoden zur Bestimmung von Hg dient dies der Reinigung des Systems zwischen allen wichtigen Sequenzen. Außerdem wird ein konstanter Fluß des Reduktionsmittels gewährleistet, in den am Mischungspunkt zwischen  $M_2$  und  $M_3$  die Probe, sowie am Mischungspunkt zwischen  $M_3$  und  $M_4$  die Reaktionslösung von Hg injiziert werden können. Das Magnetventil  $M_4$  bleibt während der Sequenz „Spülen“ geschlossen, es tritt also kein Hg in das System ein.



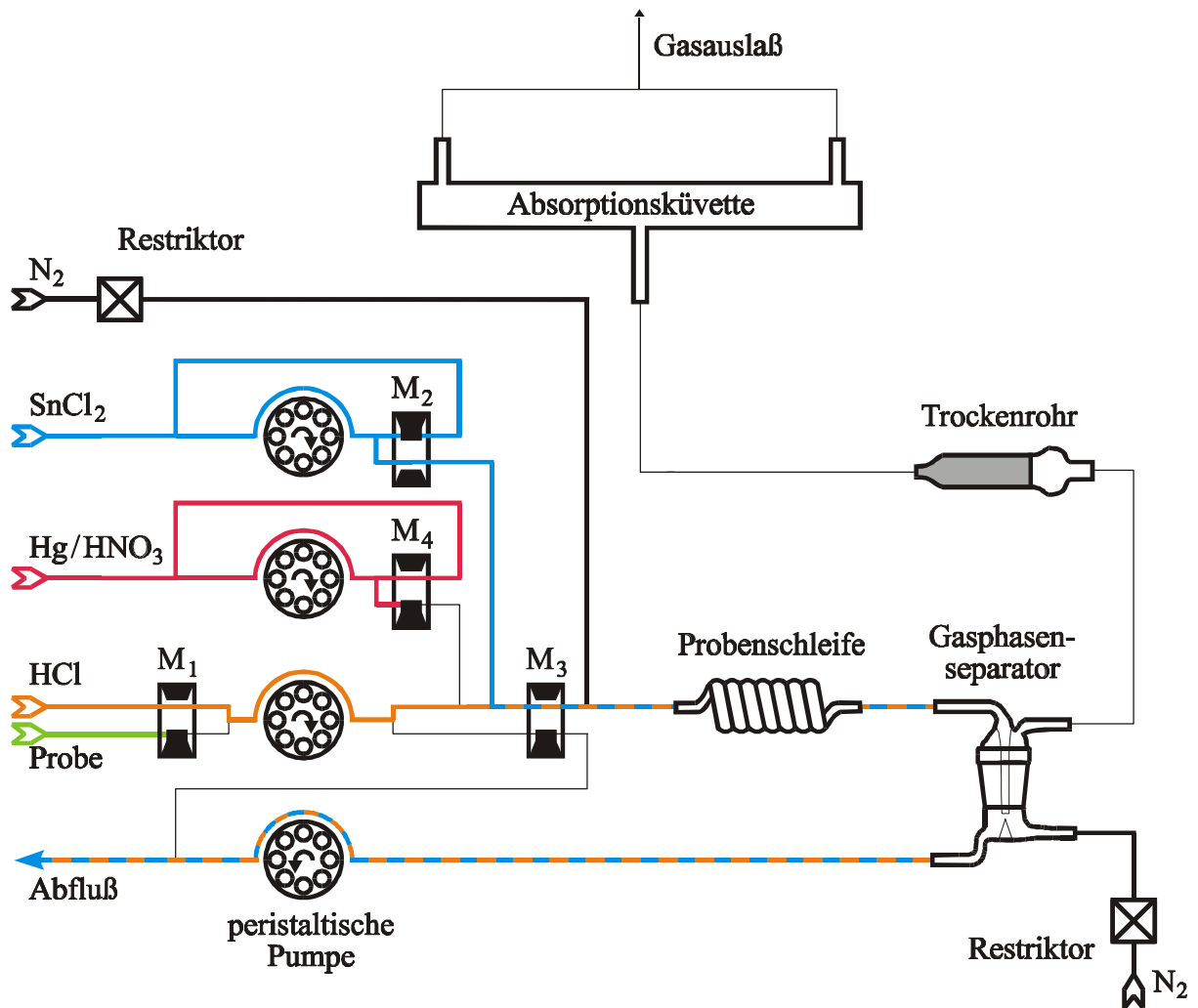
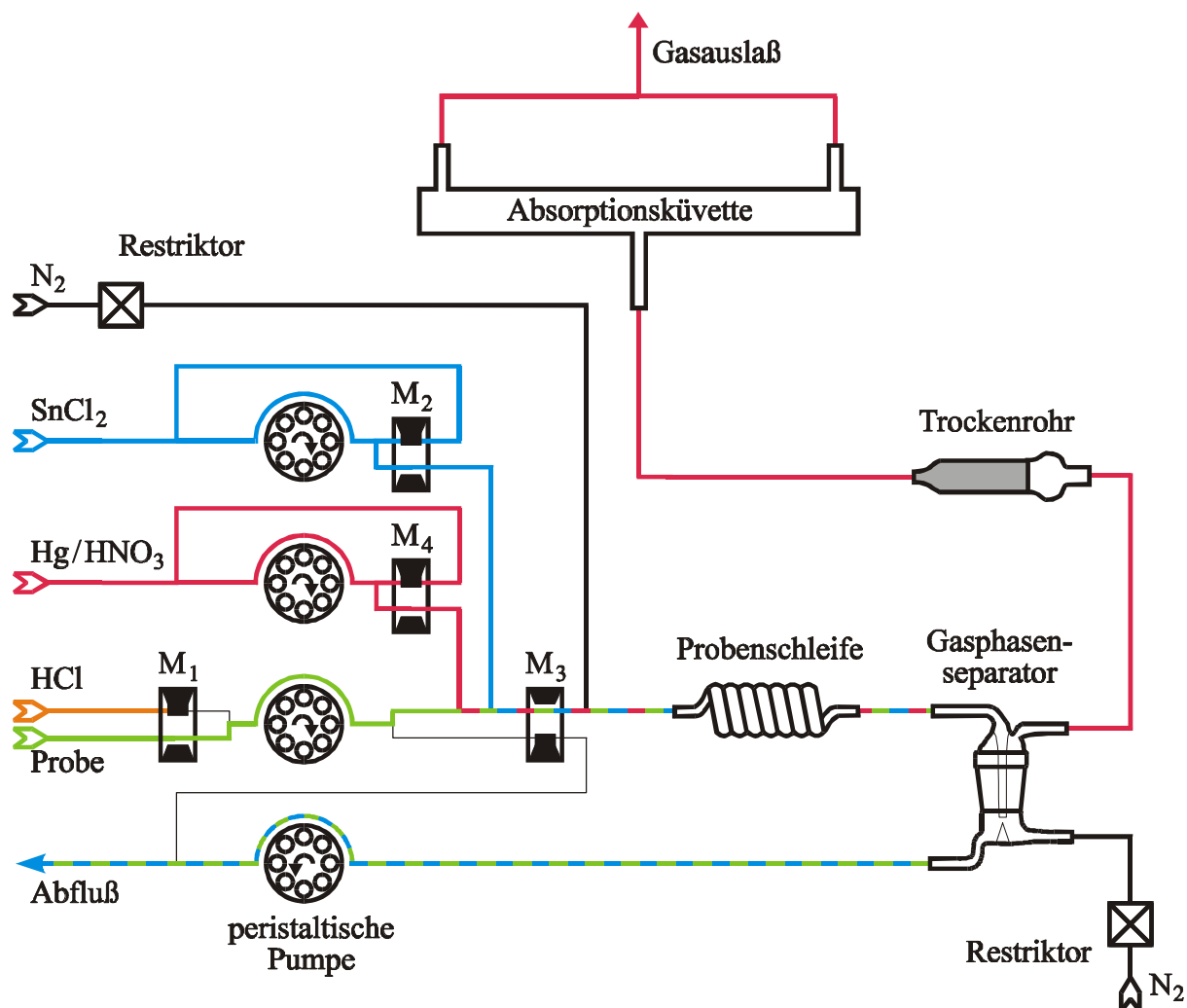


Abb. 43: Fließschema für die Sequenz „Spülen“ bei der „on-line“ Bestimmung von Iodid

Während der Sequenz „Reduktion“ werden nun in einem nächsten Schritt die Magnetventile M<sub>1</sub> und M<sub>4</sub> betätigt. So wird die Reaktionslösung von Hg am Mischungspunkt zwischen M<sub>3</sub> und M<sub>4</sub> injiziert, ab hier vermischen sich also Probe und Reaktionslösung von Hg und die Komplexbildung erfolgt. Am Mischungspunkt zwischen M<sub>2</sub> und M<sub>3</sub> wird SnCl<sub>2</sub> injiziert. Dieses reduziert das Hg, welches nicht durch Komplexbildung gebunden worden ist, zu atomarem Hg. Je höher die Konzentration an Iodid in der Probe ist, desto niedriger wird das so für Hg erhaltene Signal sein. Hinter dem Ventil M<sub>3</sub> finden dann analog zur Methode für die Bestimmung von Hg (Kapitel 3.2.1) die Reaktion, die Gasphasenseparation, die Trocknung und die Detektion statt.

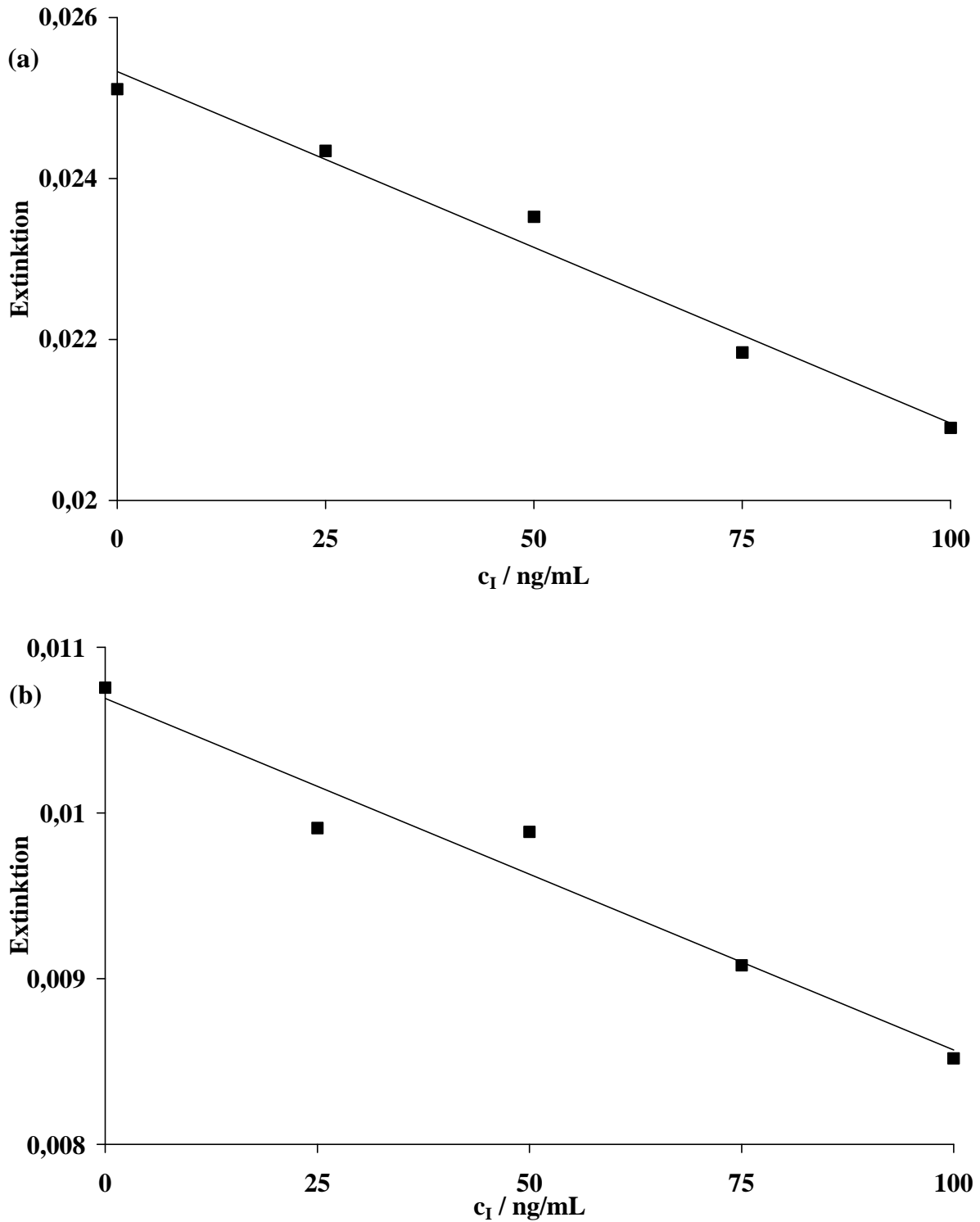


**Abb. 44:** Fließschema für die Sequenz „Reduktion“ bei der „on-line“ Bestimmung von Iodid

In ersten Versuchen mit der entwickelten „on-line“ Methode zur Iodidbestimmung über die FI-CV AAS wurden für Konzentrationen an Iodid zwischen 0 und 100 pg/mL Kalibrierkurven aufgenommen. Im Kreislauf für die Reaktionslösung von Hg wurden Konzentrationen von 10 ng/mL an Hg, 18 % (V/V) an HNO<sub>3</sub> und 1 % (V/V) an Stabilisierungslösung (siehe Anhang) eingesetzt. Die Ergebnisse für eine verwendete Konzentration an SnCl<sub>2</sub> von 5 g/L sind in Abb. 45 (a) und für 2,5 g/L in Abb. 45 (b) aufgetragen.

Die Kalibrierkurven in Abb. 45 zeigen, daß die entwickelte Methode erfolgreich für die Bestimmung von Iodid eingesetzt werden kann. Wie auch schon bei der Untersuchung der „off-line“ Methode in Kapitel 3.4.1 festgestellt wurde, hat die eingesetzte Konzentration an SnCl<sub>2</sub> einen erheblichen Einfluß auf die Steigung und den Korrelationskoeffizienten der Regressionsgeraden. Bei einer Verringerung der Konzentration an SnCl<sub>2</sub> von 5 auf 2,5 g/L halbiert sich die Empfindlichkeit und der Korrelationskoeffizient verschlechtert sich von

0,979 auf 0,954. So ist eine sorgfältige Optimierung der Konzentration an  $\text{SnCl}_2$  erforderlich. Diese wird in Kapitel 3.4.2.4 beschrieben.



**Abb. 45:** Kalibrierkurven bei mit der „on-line“ Bestimmung von Iodid für Konzentrationen an Iodid zwischen 0 und 100 ng/mL; (a) 5 g/L und (b) 2,5 g/L an  $\text{SnCl}_2$ . Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

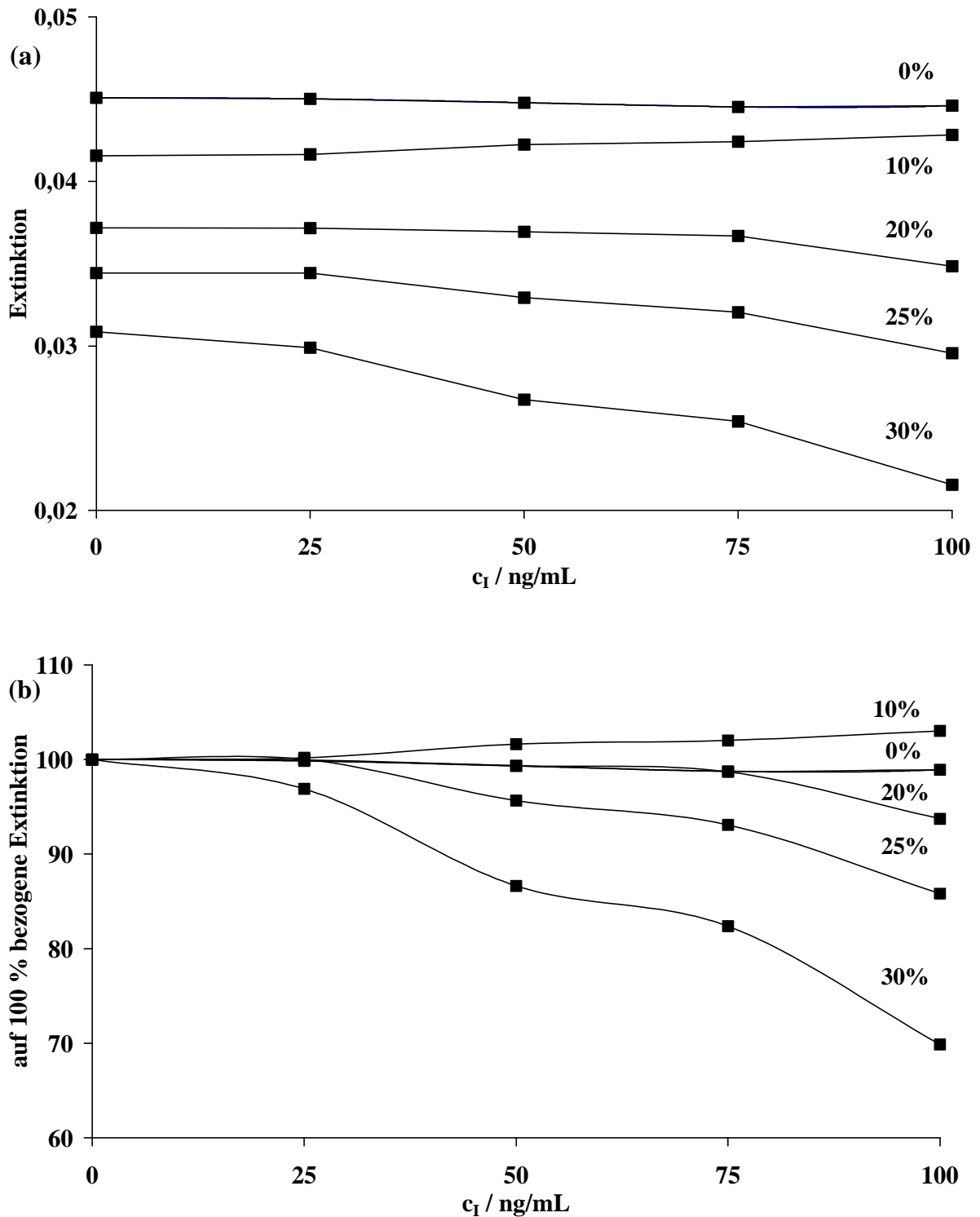
### 3.4.2.3 Optimierung der Säurekonzentration

Das entwickelte Verfahren zur indirekten Bestimmung von Iodid wurde im Hinblick auf die analytischen Güteziffern optimiert. Zunächst wurde die Auswahl der Säure studiert. In Betracht gezogen wurden die durch „sub-boiling“ Destillation leicht zu reinigenden Mineralsäuren  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$ . In den vorangegangenen Arbeiten [2, 4] wurde der Einfluß von Chlorid bei der FI-CV AAS ausführlich untersucht und die im 10 g/L-Bereich stark ausgeprägte Interferenz charakterisiert. Aufgrund dieser Interferenz würde der Einsatz von  $\text{HCl}$  bei der indirekten Iodidbestimmung zu einer erheblichen Verschlechterung der analytischen Güteziffern führen.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirkt sich negativ auf den Übergang des gebildeten atomaren Quecksilbers in die Gasphase aus [103] und kommt somit nicht in Frage.  $\text{HNO}_3$  verursacht keinerlei Interferenzen bei der FI-CV AAS und wurde somit als ideal ausgewählt. In diesem Kapitel wird die Optimierung der in der Reaktionslösung von Hg zugesetzten Konzentration an  $\text{HNO}_3$  beschrieben.

Im Rahmen dieser Optimierung wurden zunächst verschiedene Reaktionslösungen mit 10 ng/mL an Hg, 1 % (V/V) an Stabilisierungslösung (siehe Anhang) und verschiedenen Konzentrationen an  $\text{HNO}_3$  zwischen 0 und 30 % (V/V) hergestellt und mit Hilfe der entsprechenden Softwareprozedur (siehe Anhang) in den Kreislauf für Hg beim umgebauten Hg-Analysator eingefüllt. Im Kreislauf für  $\text{SnCl}_2$  wurde bei dieser Optimierung eine gleichbleibende Konzentration von 5 g/L verwendet. Unter diesen Bedingungen wurden Lösungen mit Konzentrationen an Iodid zwischen 0 und 100 ng/mL analysiert.

Die in Abhängigkeit von der Konzentration an Iodid gemessenen Extinktionen bei verschiedenen Konzentration an  $\text{HNO}_3$  sind in Abb. 46 (a) wiedergegeben. Es ist ein starker Einfluß der Konzentration an  $\text{HNO}_3$  auf die Extinktionen für Hg zu erkennen. Mit steigender Konzentration an  $\text{HNO}_3$  nehmen die Extinktionen für die Lösungen ohne Iodid ab. In Gegenwart von 30 % (V/V) an  $\text{HNO}_3$  betragen sie noch 68 % der Extinktion ohne  $\text{HNO}_3$ .

Im Hinblick auf die analytischen Güteziffern ist aber vor allem die Änderung der Steigung der Kurven in Abb. 46 (a) wichtig. Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, sind die bei den jeweiligen Datenreihen die Extinktionen auf die Extinktionen der Lösungen ohne Iodid normiert worden. Diese prozentuale Darstellung ist in Abb. 46 (b) wiedergegeben.



**Abb. 46:** Extinktionen für Konzentrationen an Iodid zwischen 0 und 100 ng/mL in Gegenwart verschiedener Konzentrationen an  $HNO_3$ , (5 g/L an  $SnCl_2$ ); Darstellung (a) der Extinktionen und (b) der auf 100 % normierten Extinktionen. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

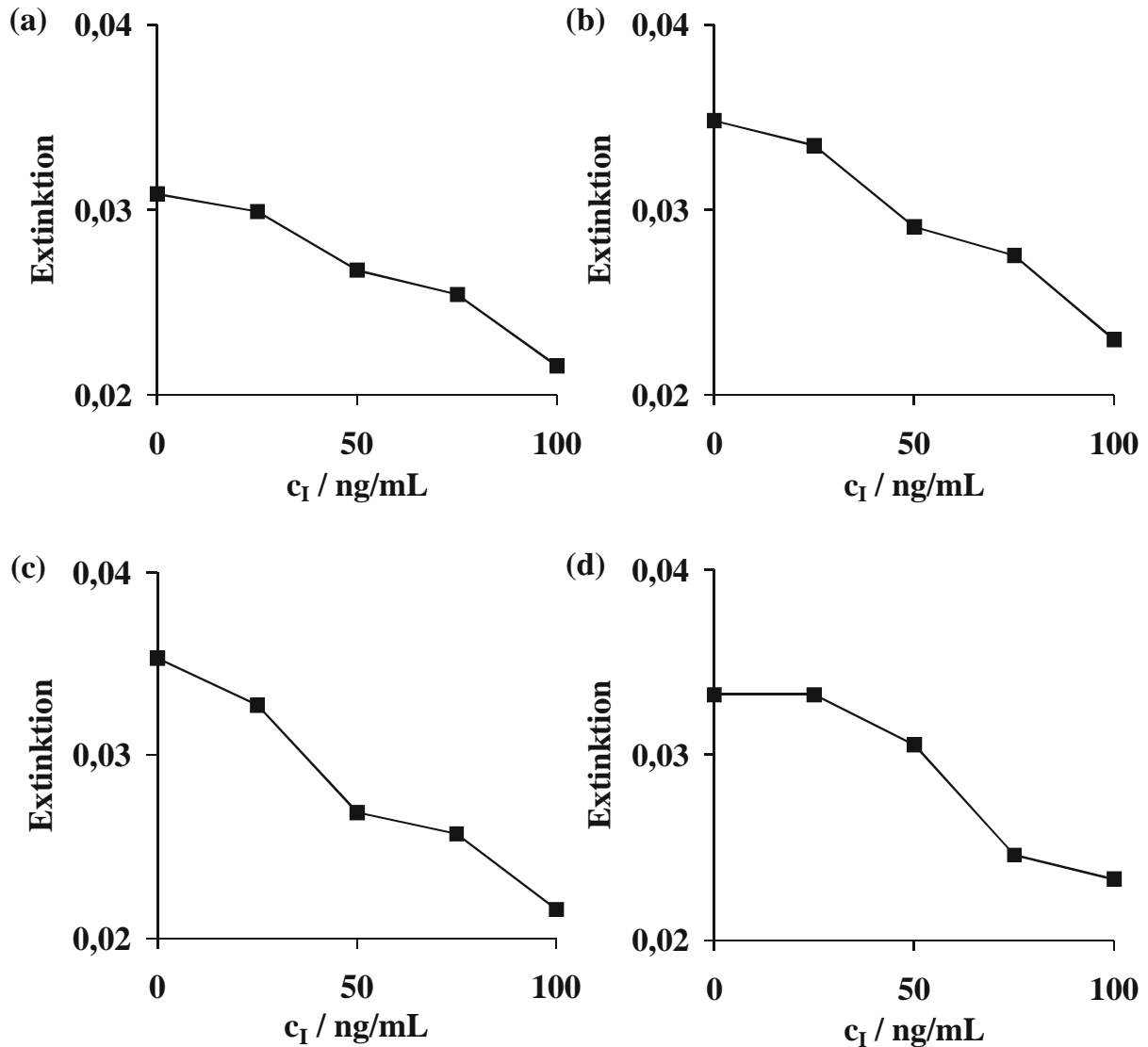
Bei Abwesenheit von  $\text{HNO}_3$  tritt keine Interferenz auf. Die auf die Extinktion der Lösung ohne Iodid bezogene Extinktion bleibt im gesamten Bereich zwischen 0 und 100 ng/mL an Iodid bei etwa 100 %. Werden 10 % (V/V) an  $\text{HNO}_3$  verwendet, so nimmt die normierte Extinktion auf 103 % für die Lösung mit 100 ng/mL an Iodid zu. Dieses Phänomen kann durch den Eintrag von Kontaminationen in den verwendeten Reagenzien erklärt werden. Höhere Konzentrationen bis zu 30 % (V/V) an  $\text{HNO}_3$  bewirken eine kontinuierliche Verstärkung der durch Iodid verursachten Signaldepression in Abb. 46.

Die Empfindlichkeit ist bei der höchsten eingesetzten Konzentration an  $\text{HNO}_3$  von 30 % (V/V) maximal. Daher wurde beschlossen, den Bereich zwischen 30 und 45 % (V/V) an  $\text{HNO}_3$  detaillierter zu untersuchen. Ab einer Konzentration von 50 % (V/V) an  $\text{HNO}_3$  kommt es zu einer starken Korrosion der inneren Schlauchoberflächen. Aufgrund der dadurch verursachten Memory-Effekte kann dann nicht mehr reproduzierbar gearbeitet werden.

Die Ergebnisse der Optimierung für den Bereich zwischen 30 und 45 % (V/V) an  $\text{HNO}_3$  sind in Abb. 47 wiedergegeben. Mittels linearer Regression wurden für die Werte in Abb. 47 Kalibrierfunktionen errechnet, um einen Vergleich der Ergebnisse für die verschiedenen Konzentrationen an  $\text{HNO}_3$  im Hinblick auf Linearität und Empfindlichkeit zu ermöglichen (Tab. 9).

**Tab. 9:** *Empfindlichkeit und Linearität bei der indirekten Iodidbestimmung in Abhängigkeit von der Konzentration an  $\text{HNO}_3$*

[ $\text{HNO}_3$ ] / % m/V	Empfindlichkeit / mL/ng	$R^2$
30	0,00009	0,96
35	0,00012	0,97
40	0,00014	0,97
45	0,00010	0,90



**Abb. 47:** Extinktionen bei unterschiedlichen Konzentrationen an Iodid im Bereich von 0 bis 100 ng/mL in Gegenwart verschiedener Konzentrationen an HNO<sub>3</sub>: (a) 30 % (V/V), (b) 35 % (V/V), (c) 40 % (V/V) und (d) 45 % (V/V). Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

Aus den Daten Tab. 9 ist ersichtlich, daß bei Verwendung von 35 bzw. 40 % (V/V) an HNO<sub>3</sub> die besten Werte für die Linearität und die Empfindlichkeit erhalten werden. Bei 40 % (V/V) an HNO<sub>3</sub> erreicht die Empfindlichkeit ihr Maximum und ist 17 % höher als die Empfindlichkeit bei 30 % (V/V). Bei der Entscheidung, welche Konzentration an Hg letztendlich optimal ist, wurde auch die Beständigkeit der verwendeten Schläuche gegenüber der HNO<sub>3</sub> als Kriterium herangezogen. Die Lebensdauer der eingesetzten Schläuche hängt im betrachteten Konzentrationsbereich stark von der Konzentration an HNO<sub>3</sub> ab. Der wesentlich

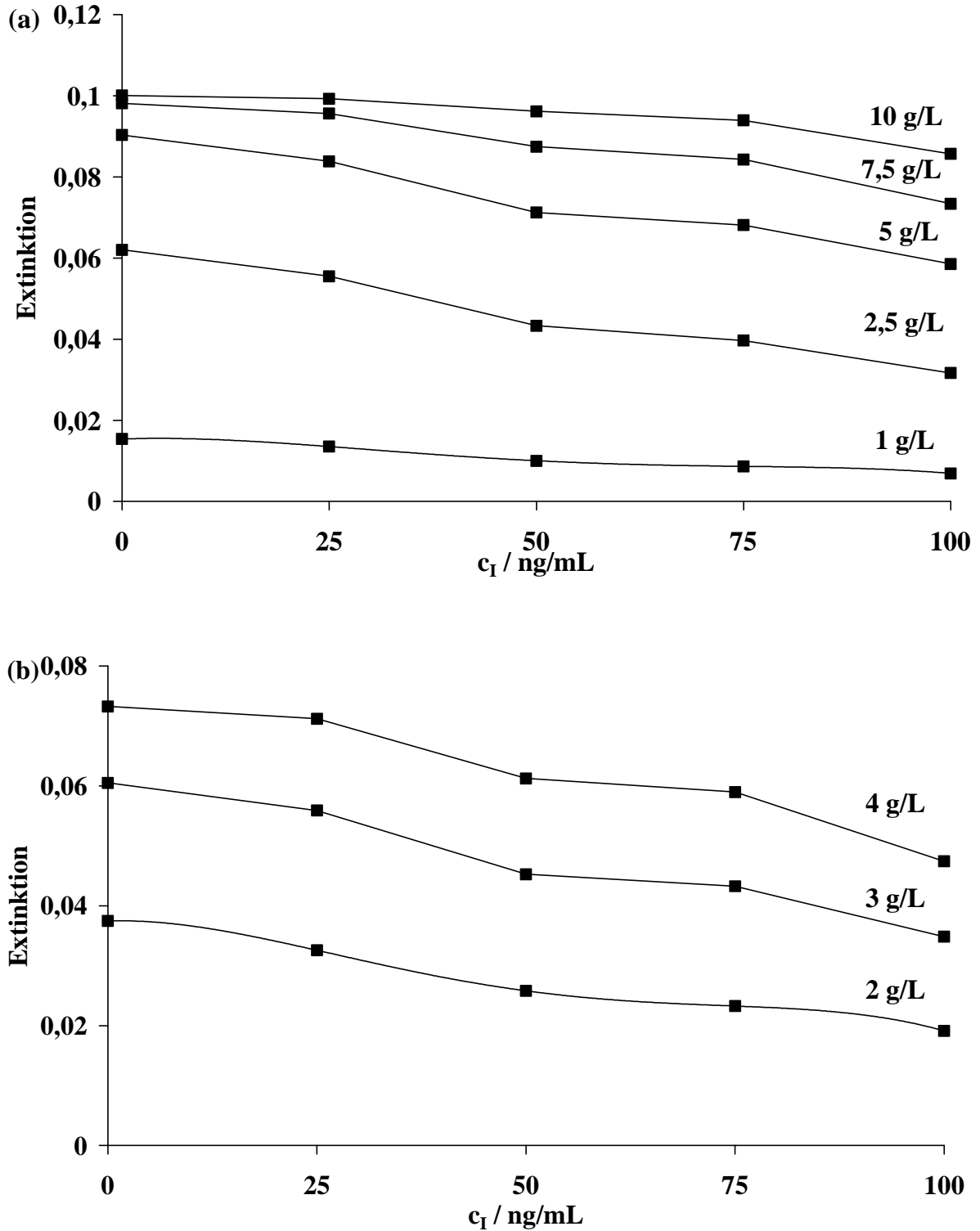
schnellere Verschleiß des Schlauchmaterials, der bei der Verwendung von 40 gegenüber 35 % (V/V) an HNO<sub>3</sub> festgestellt wurde, kann durch die Verbesserung der Empfindlichkeit um 17 % nicht kompensiert werden. Da ein erheblich schnellerer Verschleiß eine Verringerung der Reproduzierbarkeit und Memory-Effekte zur Folge hatte, wurde letztendlich bei einer Konzentration von 35 % (V/V) an HNO<sub>3</sub> als bestmöglicher Kompromiß gearbeitet.

#### **3.4.2.4 Optimierung der Konzentration an SnCl<sub>2</sub>**

Als weiterer wichtiger Parameter der indirekten Bestimmung von Iodid wurde die Konzentration des verwendeten Reduktionsmittels SnCl<sub>2</sub> optimiert. Neben SnCl<sub>2</sub> kann auch NaBH<sub>4</sub> bei der FI-CV AAS als Reduktionsmittel eingesetzt werden. Beim Einsatz von NaBH<sub>4</sub> verursachen die Halogenide keine Interferenz, der für eine indirekte Bestimmung von Iodid ausgenutzt werden könnte. Außerdem ist NaBH<sub>4</sub> bei niedrigem pH-Wert instabil und daher für diese Methode gänzlich ungeeignet.

Im Rahmen der Optimierung der Konzentration des Reduktionsmittels wurden zunächst Lösungen mit 5 % (V/V) an HCl und verschiedenen Konzentrationen an SnCl<sub>2</sub> zwischen 2 und 10 g/L hergestellt und mit Hilfe der entsprechenden Softwareprozedur (siehe Anhang) in den Reduktionsmittelkreislauf des für die Iodidbestimmung konfigurierten Hg-Analysators eingefüllt. Im Kreislauf für Hg/HNO<sub>3</sub> wurde bei dieser Optimierung eine gleichbleibende Konzentration von 35 % (m/V) an HNO<sub>3</sub> und 10 ng/mL an Hg verwendet. Unter diesen Bedingungen wurden dann Lösungen mit Konzentrationen an Iodid zwischen 0 und 100 ng/mL analysiert. Die Ergebnisse für Konzentrationen an SnCl<sub>2</sub> zwischen 1 und 10 g/L sind in Abb. 48 (a) wiedergegeben.





**Abb. 48:** Extinktionen für Konzentrationen an Iodid zwischen 0 und 100 ng/mL in Gegenwart verschiedener Konzentrationen an  $\text{SnCl}_2$ : (a) 1 bis 10 g/L und (b) 2 bis 4 g/L an  $\text{SnCl}_2$ . Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

Beim Vergleich der Datenreihen in Abb. 48 (a) wird deutlich, daß die Konzentration an Reduktionsmittel einen starken Einfluß auf die Extinktionen für Hg hat. Setzt man die Konzentration an  $\text{SnCl}_2$  von 10 auf 1 g/L herab, so sinkt die Extinktion auf etwa 15 % des ursprünglichen Wertes ab. Da Linearität und Empfindlichkeit bei einer Konzentration von 2,5 g/L an  $\text{SnCl}_2$  besonders geeignet erschienen, wurden im Bereich zwischen 2 und 4 g/L an  $\text{SnCl}_2$  genauere Untersuchungen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 48 (b) wiedergegeben.

Wie schon bei der in Kapitel 3.4.2.3 beschriebenen Optimierung der Säurekonzentration wurden die Linearität und die Empfindlichkeit als Entscheidungskriterien ermittelt. Um über diese Größen Aussagen machen zu können, wurden Kalibrierfunktionen mit Hilfe der linearen Regression bei den in Abb. 48 angegebenen Datenreihen errechnet.

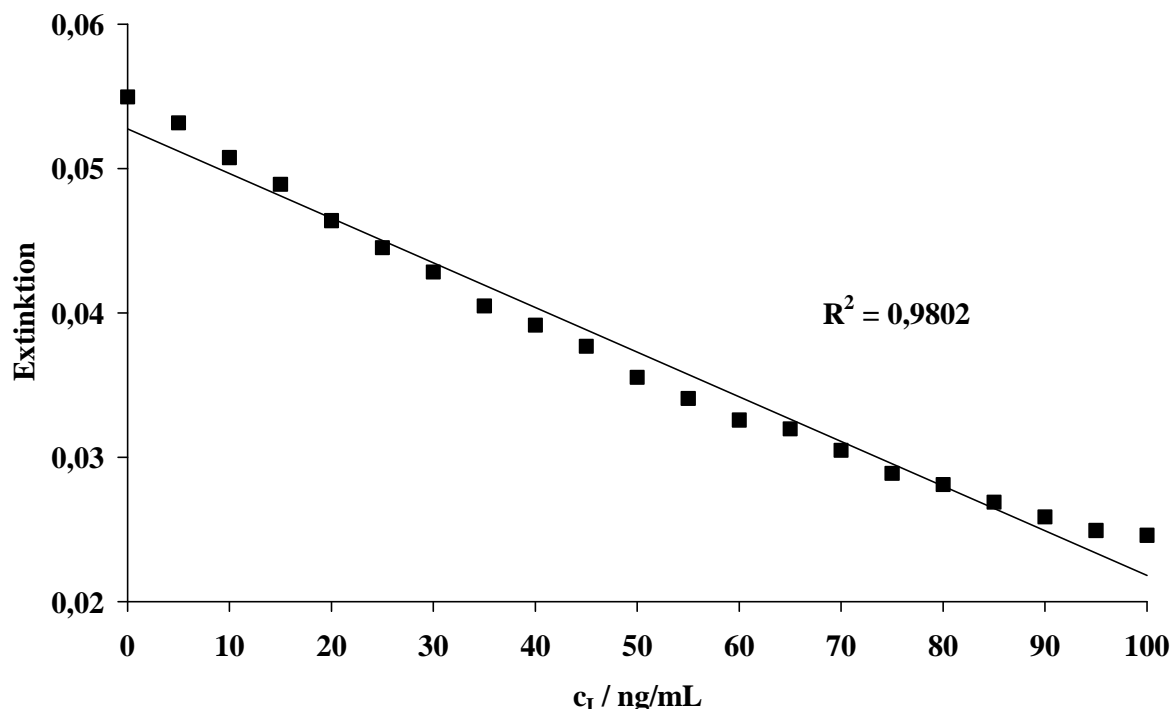
Für die Empfindlichkeit ist ein möglichst kleiner Wert anzustreben, da die Kalibriergeraden bei der indirekten Iodidbestimmung eine negative Steigung aufweisen. Bei Verwendung von 1 g/L an  $\text{SnCl}_2$  wurde eine Empfindlichkeit von  $-0,00009$  erhalten, die Interferenz von Iodid auf die Bestimmung von Hg ist hier minimal. Im Bereich von 1 bis 2,5 g/L an  $\text{SnCl}_2$  sinkt die Empfindlichkeit erst auf ein Minimum, steigt dann für 3 bis 4 g/L an  $\text{SnCl}_2$  auf gleich bleibende Werte an und erreicht bei 5 g/L ihr Minimum. Zwischen 5 und 10 g/L an  $\text{SnCl}_2$  steigt die Empfindlichkeit fast linear auf  $-0,00014$  an. Für die indirekte Bestimmung von Iodid mit dem entwickelten Verfahren sind somit die für 2,5 und 5 g/L an  $\text{SnCl}_2$  ermittelten Empfindlichkeiten optimal. Der Unterschied zwischen diesen beiden Empfindlichkeiten beträgt nur etwa 3 %.

Die erhaltenen Korrelationskoeffizienten liegen bei den untersuchten Konzentrationen an  $\text{SnCl}_2$  im Bereich zwischen 1 und 2,5 g/L auf einem Niveau von etwa 0,98, sinken bis 4 g/L auf ein Minimum von 0,95, erreichen bei 5 g/L an  $\text{SnCl}_2$  noch einmal das Niveau von etwa 0,98, um dann bis zu einer Konzentration von 10 g/L an  $\text{SnCl}_2$  auf 0,87 abzusinken. Bei den bei der Untersuchung der Empfindlichkeit als optimal ermittelten Konzentrationen an  $\text{SnCl}_2$  von 2,5 und 5 g/L wurde auch die beste Linearität erhalten. Da sich bei beiden Konzentrationen an  $\text{SnCl}_2$  sowohl die Linearität, als auch die Empfindlichkeit, kaum unterscheiden, sind beide gleichermaßen für die indirekte Iodidbestimmung geeignet. Im Sinne einer Minimierung der Kosten für die Reagenzien und die Entsorgung von Schwermetallabfall wurde schließlich für alle folgenden Messungen bei der niedrigeren Konzentration an  $\text{SnCl}_2$  von 0,25 % (m/V) gearbeitet.

### 3.4.2.5 Ermittlung der analytischen Güteziffern

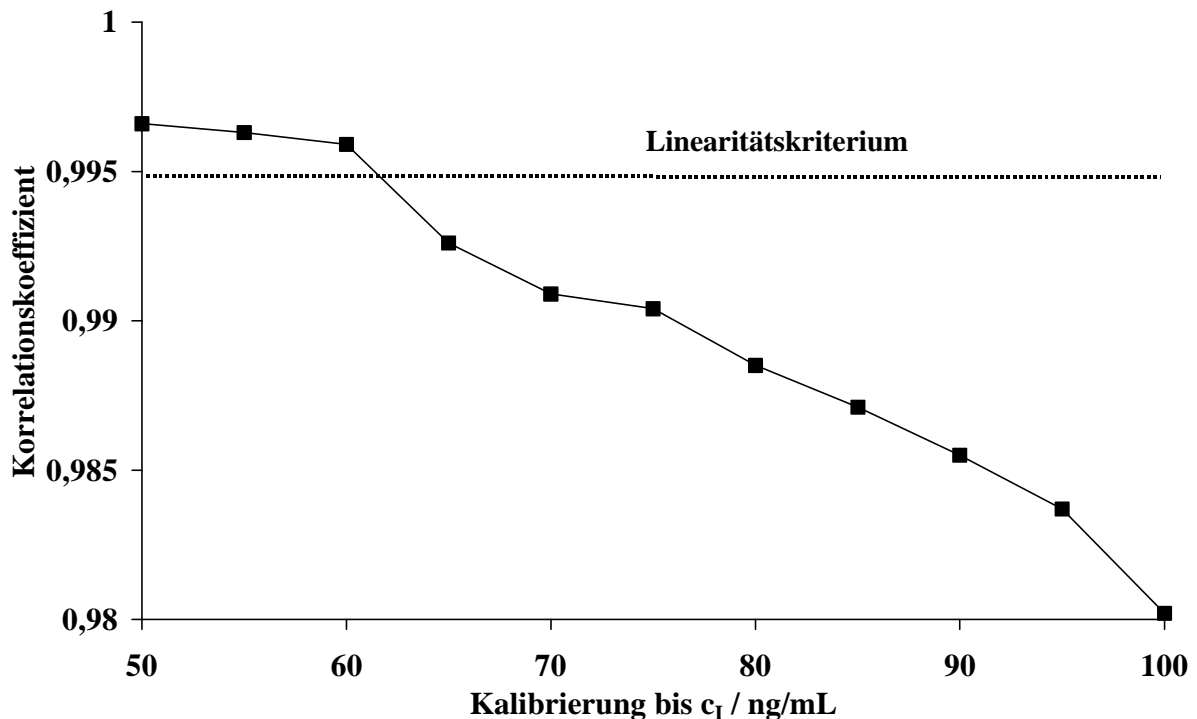
Bei den in den Kapiteln 3.4.2.3 und 3.4.2.4 optimierten Arbeitsbedingungen wurden die analytischen Güteziffern der entwickelten Methode zur indirekten Bestimmung von Iodid mit der FI-CV AAS ermittelt. Zunächst sollte der lineare Arbeitsbereich der Methode bestimmt werden.

Hierzu wurden 20 Lösungen mit Konzentrationen an Iodid zwischen 0 und 100 ng/mL hergestellt und mit der entwickelten Methode analysiert. Die Ergebnisse für diese Kalibrierung sind in Abb. 49 dargestellt. Es ist zu beobachten, daß die Extinktion im Bereich bis etwa 50 ng/mL an Iodid linear abnimmt. Bei höheren Zugaben an Iodid flacht die Kurve leicht ab. Für die gesamte Kalibrierung wurde mittels linearer Regression eine Ausgleichsgerade errechnet, deren Korrelationskoeffizient 0,9802 beträgt. Für routineanalytische Anwendungen sollte jedoch ein Korrelationskoeffizient von mindestens 0,995 erreicht werden. Nach diesem Kriterium wurde der lineare Arbeitsbereich des Verfahrens ermittelt.



**Abb. 49:** Kalibrierkurve für Konzentrationen an Iodid zwischen 0 und 100 ng/mL. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

Um den linearen Arbeitsbereich der indirekten Iodidbestimmung entsprechend dieses Kriteriums quantitativ zu bestimmen, wurden mittels linearer Regression Ausgleichsgeraden für 12 verschiedene Kalibrierkurven entsprechend Abb. 49 errechnet. Begonnen wurde mit einer Regressionsrechnung für den Bereich mit 0 bis 50 ng/mL an Iodid. Der hieraus erhaltene Korrelationskoeffizient wurde in Abb. 50 gegen die maximal bei der Kalibrierung zugesetzte Konzentration aufgetragen. Fortgesetzt wurde dies mit einer Schrittweite von 5 ng/mL bis zu einer Konzentration von 100 ng/mL an Iodid.

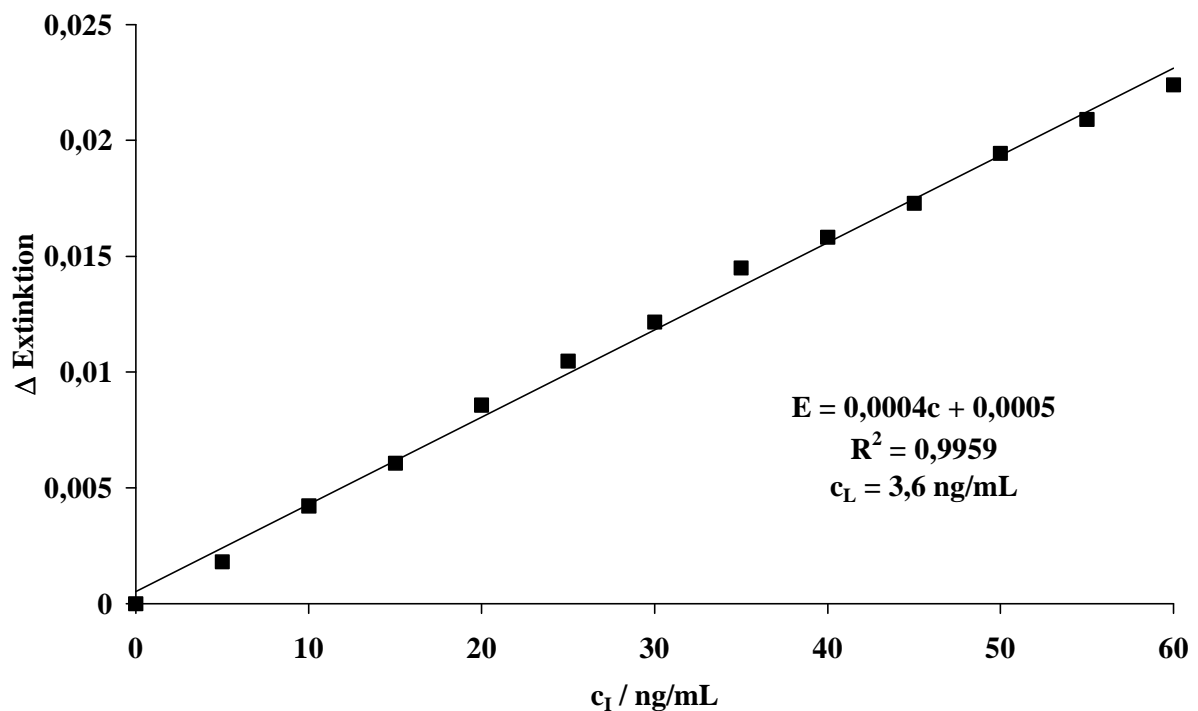


**Abb. 50:** Ermittlung des linearen Arbeitsbereiches für die indirekte Iodidbestimmung: Korrelationskoeffizient in Abhängigkeit von der Obergrenze der Kalibrierung für Iodid. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

In Abb. 50 ist der für routineanalytische Anwendungen mindestens erforderliche Korrelationskoeffizient von 0,995 als gestrichelte Linie eingezeichnet. Deutlich erkennbar ist, daß das Linearitätskriterium bei Kalibrierungen mit einer maximalen Konzentration von 60 ng/mL erfüllt wird. Kalibrierungen mit maximalen Konzentrationen an Iodid zwischen 65 und

100 ng/mL unterschreiten dann den gesetzten Grenzwert und liefern beinahe linear abnehmende Werte bis etwa 0,98.

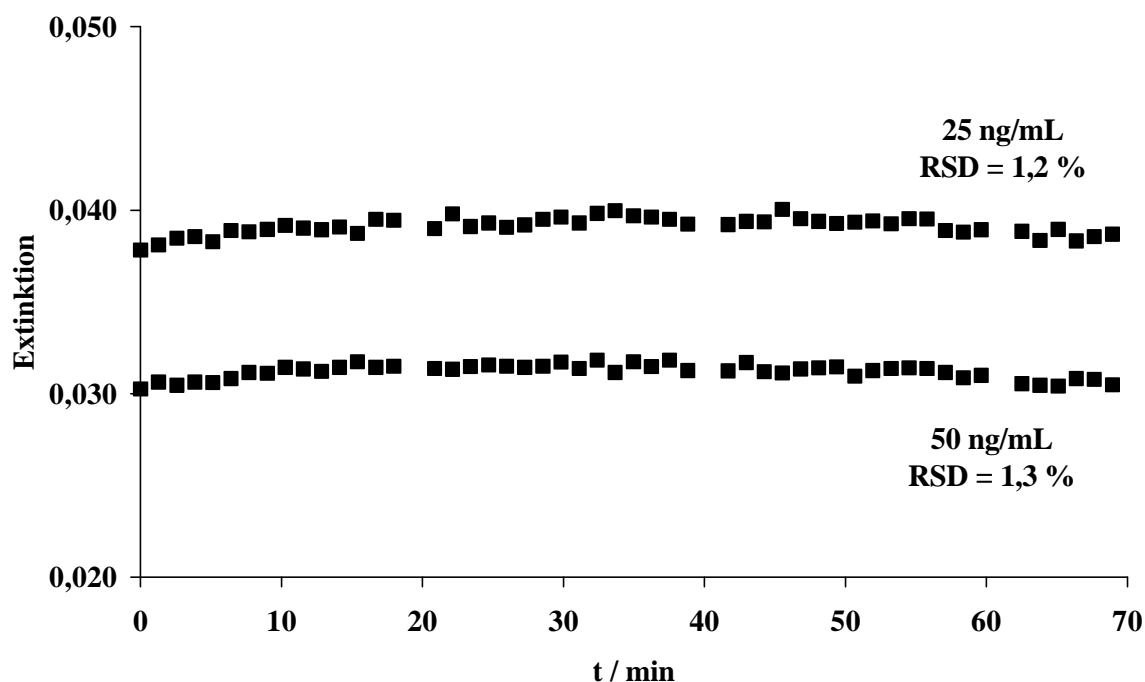
Im ermittelten linearen Arbeitsbereich zwischen 0 und 60 ng/mL an Iodid und unter den optimierten Arbeitsbedingungen wurde eine Kalibrierkurve für die indirekte Iodidbestimmung aufgenommen. Die Extinktionen für die jeweiligen Konzentrationen an Iodid wurden von der Extinktion für die Lösung ohne Iodid subtrahiert. Die so erhaltenen Extinktionsdifferenzen wurden gegen die Konzentration an Iodid aufgetragen (Abb. 51). Es entsteht auf diesem Weg eine Kalibriergerade mit positiver Steigung, mit der eine Nachweisgrenze von 3,6 ng/mL ermittelt werden konnte. Die Empfindlichkeit beträgt 0,0004 mL/ng und der Korrelationskoeffizient 0,9959.



**Abb. 51:** Kalibrierung unter den optimierten Bedingungen im ermittelten linearen Arbeitsbereich. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

Als weitere analytische Güteziffern des entwickelten Verfahrens wurden die Stabilität und die Reproduzierbarkeit untersucht. Es wurde eine Reihe von Wiederholungsmessungen ( $n = 50$ ) der Extinktionen für Hg über einen Zeitraum von 70 Minuten in Gegenwart von

unterschiedlichen Konzentrationen an Iodid innerhalb des linearen Arbeitsbereichs durchgeführt. Die Ergebnisse für 25 und 50 ng/mL an Iodid sind in Abb. 52 wiedergegeben.



**Abb. 52:** Stabilität der Signale beim „on-line“ Verfahren zur indirekten Bestimmung von Iodid bei einer Lösung mit 10 ng/mL an Hg und 25 bzw. 50 ng/mL an Iodid

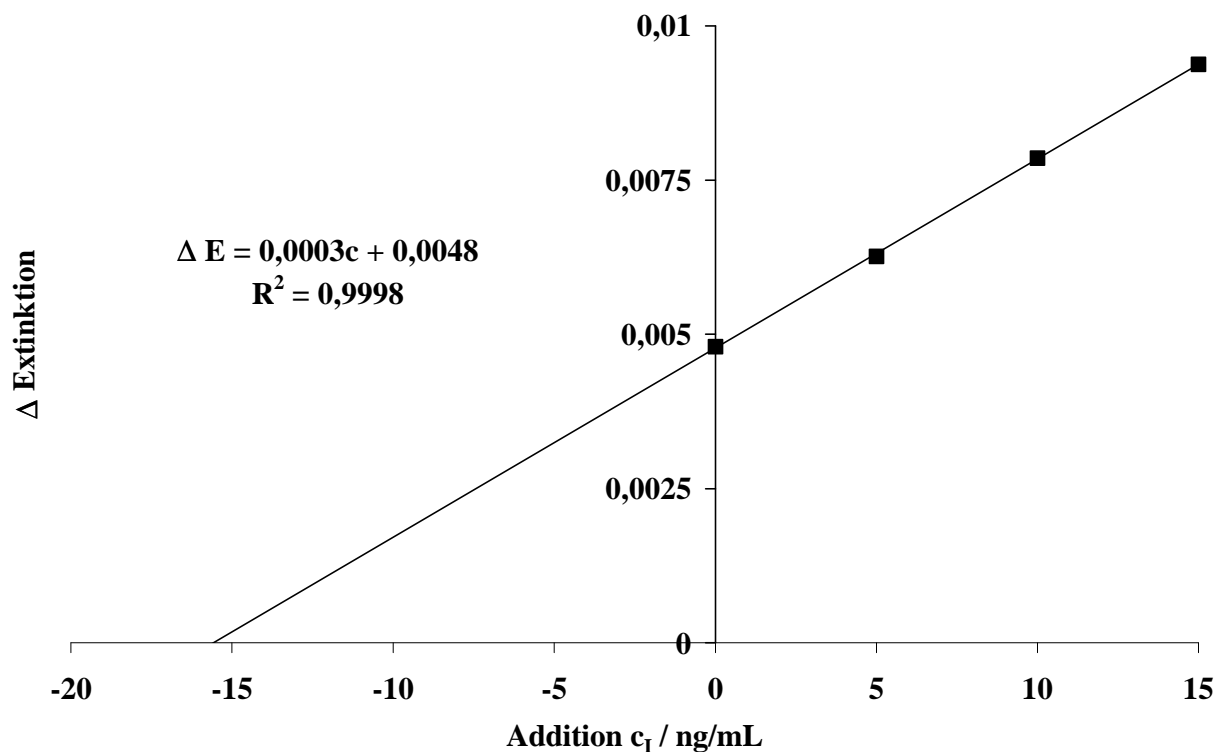
Die relative Standardabweichung der Wiederholungsmessungen für die Lösung mit 25 ng/mL an Iodid beträgt 1,2 %, bei 50 ng/mL wurde ein ähnlicher Wert von 1,3 ermittelt. Diese sehr niedrigen Standardabweichungen zeigen die gute Stabilität und hohe Reproduzierbarkeit des entwickelten Verfahrens auf.

### 3.4.2.6 Bestimmung von Iodid in einer Soleprobe

Das entwickelte Verfahren zur indirekten Bestimmung von Iodid wurde zur Bestimmung von Iodid in einer Soleprobe verwendet. Die Probe wurde von der Bitterfelder Chlor-Alkali GmbH (Bitterfeld) zur Verfügung gestellt. In Vorversuchen wurde mit der FI-CV AAS in der Grundkonfiguration die in der Probe enthaltene Konzentration an Hg bestimmt. Es wurde mit dem Standardadditionsverfahren bei 3 Aufstockungen mit je 3 Wiederholungsmessungen eine Konzentration an Hg von  $710 \pm 35$  pg/mL ermittelt. Die Probe war mit NaCl gesättigt, was

einer Konzentration an NaCl von etwa 350 g/L entspricht. Auf der Basis dieser Daten und aufgrund von Vorversuchen bezüglich der Konzentration an Iodid wurde beschlossen, die Probe um einen Faktor 125 (0,2 mL auf 25 mL) zu verdünnen. So ergibt sich eine Konzentration an Hg von etwa 5,7 pg/mL. Dieser Wert liegt unterhalb der Nachweisgrenze der FI-CV AAS für Hg ohne Voranreicherung ( $c_L = 25$  pg/mL). Störungen durch diese geringe Konzentration an Hg sollten somit ausgeschlossen sein. Für den Hauptmatrixbestandteil der Probe NaCl gilt ähnliches. Durch die Verdünnung wird eine Konzentration von circa 3 g/L an NaCl erhalten und Interferenzen durch NaCl sind erst ab einer Konzentration von 60 g/L an NaCl zu erwarten [2, 4].

Zunächst wurde die Konzentration an Iodid durch Kalibrierung mit synthetischen Lösungen bestimmt. Unter den in Kapitel 3.4.2.5 angegebenen Bedingungen wurde mit Konzentrationen von 0, 20, 40 und 60 ng/mL an Iodid bei jeweils 4 Wiederholungsmessungen eine Kalibrierkurve aufgenommen. Anschließend wurde die Extinktion der, wie oben beschrieben, vorbereiteten Probe gemessen. Unter Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors wurde so eine Konzentration von  $(1,93 \pm 0,08)$  µg/mL an Iodid erhalten.



**Abb. 53:** Bestimmung von Iodid in einer Soleprobe mittels Standardaddition. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

Weiterhin wurde ein Standardadditionsverfahren verwendet, um die Konzentration an Iodid zu bestimmen. Hierbei wurden drei Aufstockungen von 5, 10 und 15 ng/mL bei der erwähnten Probe verwendet und jeweils 5 Wiederholungsmessungen der Extinktion durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abb. 53 dargestellt. Der Korrelationskoeffizient und die Empfindlichkeit (Abb. 53) sind ausgezeichnet und zeigen, daß mit dem Verfahren zur indirekten Iodidbestimmung auch in realen Proben Bestimmungen möglich sind. Unter Einbeziehung des Verdünnungsfaktors ergibt sich so bei der Standardadditionsmethode eine Konzentration von  $(2,00 \pm 0,06)$  µg/mL an Iodid in der analysierten Realprobe. Die mit der Standardadditionsmethode und einer Kalibrierung mit synthetischen Lösungen erzielten Ergebnisse stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein.

### **3.4.3 Entwicklung eines „on-line“ Verfahrens mit Voranreicherung**

Bei der FI-CV AAS zur Bestimmung von Hg kann durch die Verwendung einer Voranreicherung durch Amalgamierung die Empfindlichkeit um den Faktor 6 und die Nachweisgrenze um den Faktor 12 verbessert werden [2-5]. Nach der in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Entwicklung des „on-line“ Verfahrens zur indirekten Bestimmung von Iodid wurde entschieden, das Verfahrens auf den Betrieb mit Goldfalle zu erweitern. So sollte eine weitere Verbesserung der Verfahrenskenngrößen bei der indirekten Bestimmung von Iodid erreicht werden.

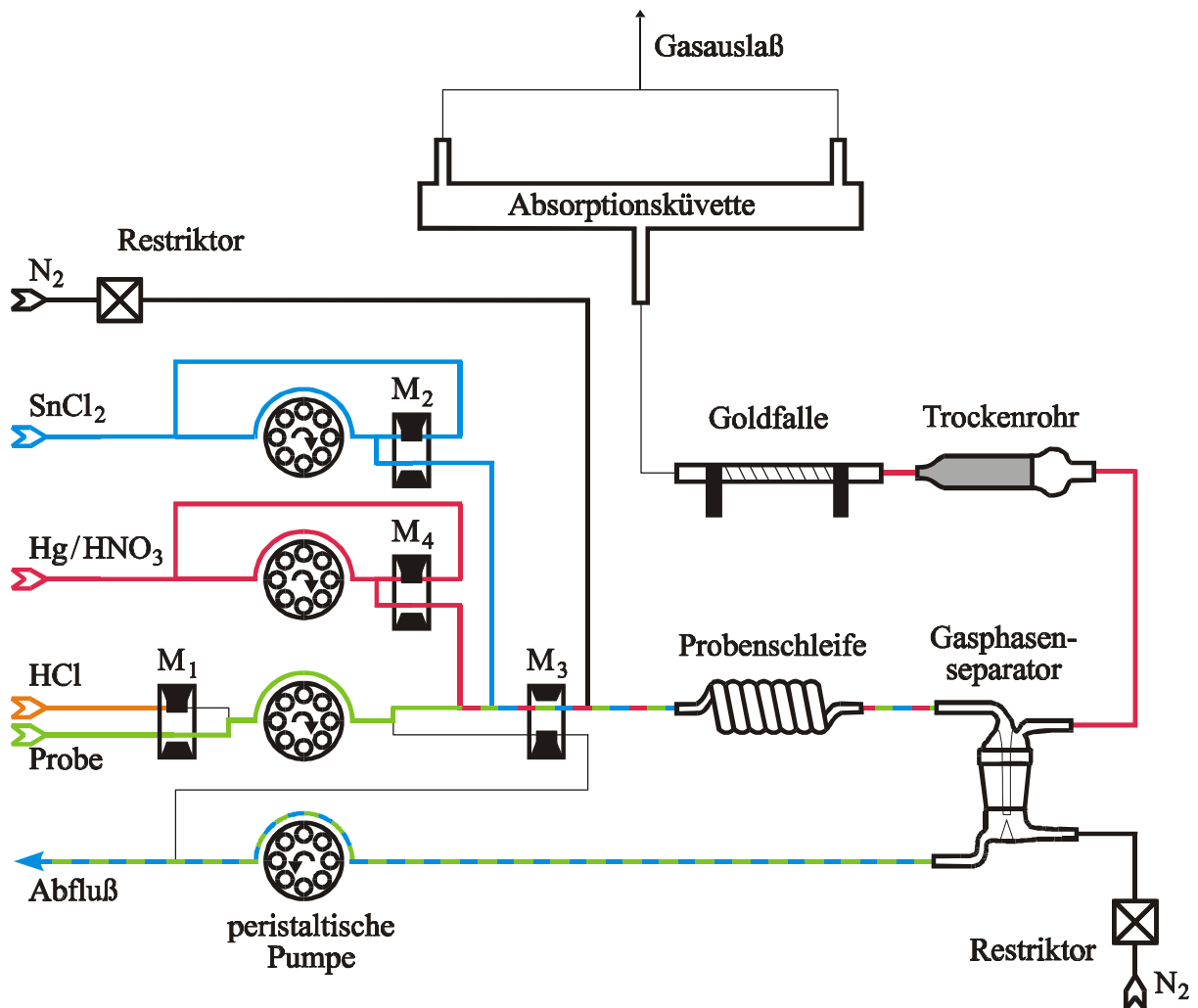
#### **3.4.3.1 Funktionsweise der indirekten Iodidbestimmung mit Voranreicherung**

In Abb. 54 ist die Sequenz „Amalgamieren“ für die indirekte Bestimmung von Iodid mit Voranreicherung wiedergegeben. Das Schlauchsystem ist dem in Abb. 41 ähnlich. Zwischen dem Trockenrohr und der Absorptionsküvette wird zusätzlich eine Goldfalle eingebaut. Der Sequenz „Amalgamieren“ gehen die in Kapitel 3.4.2.2 beschriebenen Sequenzen „Grundzustand“ (Abb. 42) und „Spülen“ (Abb. 43) voraus. Der Schaltzustand der Magnetventile  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  und  $M_4$  entspricht dem in der Sequenz „Reduktion“ (Abb. 44), es wird also mit atomarem Hg beladenes  $N_2$  durch das Trockenrohr geleitet. Von hier gelangt es



jedoch nicht direkt zur Absorptionsküvette, sondern zunächst in die Goldfalle. Hier wird das elementare Hg durch Amalgamierung auf einer Au/Pt-Gaze festgehalten.

Nach Ende dieser Sequenz wird sämtliches Hg während der Sequenz „Spülen“ (Abb. 43) aus dem Schlauchsystem entfernt. Das in der Goldfalle angereicherte Hg wird dann während der Sequenz „Desorption“ durch Einschalten der elektrischen Widerstandsheizung freigesetzt. Diese Sequenz entspricht dem Schaltzustand der Ventile bei der Sequenz „Grundzustand“ (Abb. 42). Der Transport des freigesetzten Quecksilbers mit dem  $N_2$ -Strom zur Absorptionsküvette erfolgt, wie in Abb. 18 angegeben, während der Sequenz „Desorption“ für den Betrieb der FI-CV AAS für die Bestimmung von Hg mit Voranreicherung.



**Abb. 54:** Fließschema für die Sequenz des Amalgamierens bei der „on-line“ Iodidbestimmung mit Voranreicherung

### 3.4.3.2 Optimierung der Konzentration an Hg

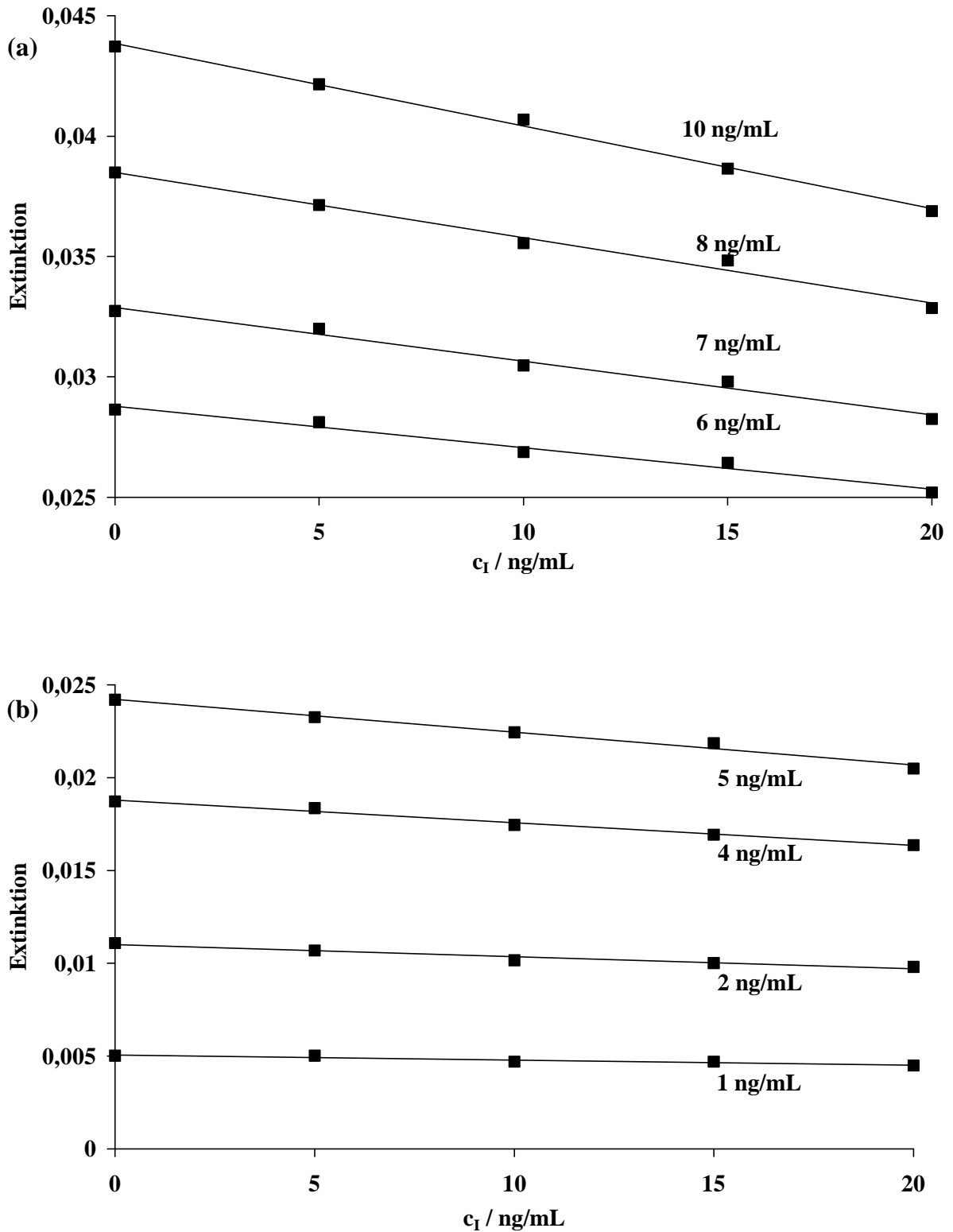
Im konventionellen Betrieb des Hg-Analysators für die Bestimmung von Hg können bei Einsatz der Goldfalle Lösungen mit maximal etwa 1 ng/mL an Hg analysiert werden. Unter den für die „on-line“ Bestimmung von Iodid optimierten Bedingungen werden Extinktionen beobachtet, die unter Standardbedingungen einer Konzentration an Hg von circa 2,5 ng/mL entsprechen. Diese Konzentration ist für den Betrieb mit Goldfalle nicht geeignet. Um das Verfahren der indirekten Iodidbestimmung auch im Falle einer Voranreicherung in einer Goldfalle einsetzen zu können, wurde die eingesetzte Konzentration an Hg im Kreislauf für Hg und HNO<sub>3</sub> im Hinblick auf die analytischen Güteziffern optimiert.

Hierfür wurden zunächst verschiedene Lösungen mit 35 % (V/V) an HNO<sub>3</sub>, 1 % (V/V) an Stabilisierungslösung und Konzentrationen an Hg zwischen 1 und 10 ng/mL hergestellt und unter Verwendung einer geeigneten Softwareprozedur (siehe Anhang) in den Kreislauf für Hg und HNO<sub>3</sub> des Hg-Analysators eingefüllt. Im Kreislauf für SnCl<sub>2</sub> wurde bei dieser Optimierung eine gleichbleibende Konzentration von 2,5 g/L an SnCl<sub>2</sub> verwendet. Unter diesen Bedingungen wurden Lösungen mit Konzentrationen an Iodid zwischen 0 und 20 ng/mL ohne Voranreicherung analysiert.

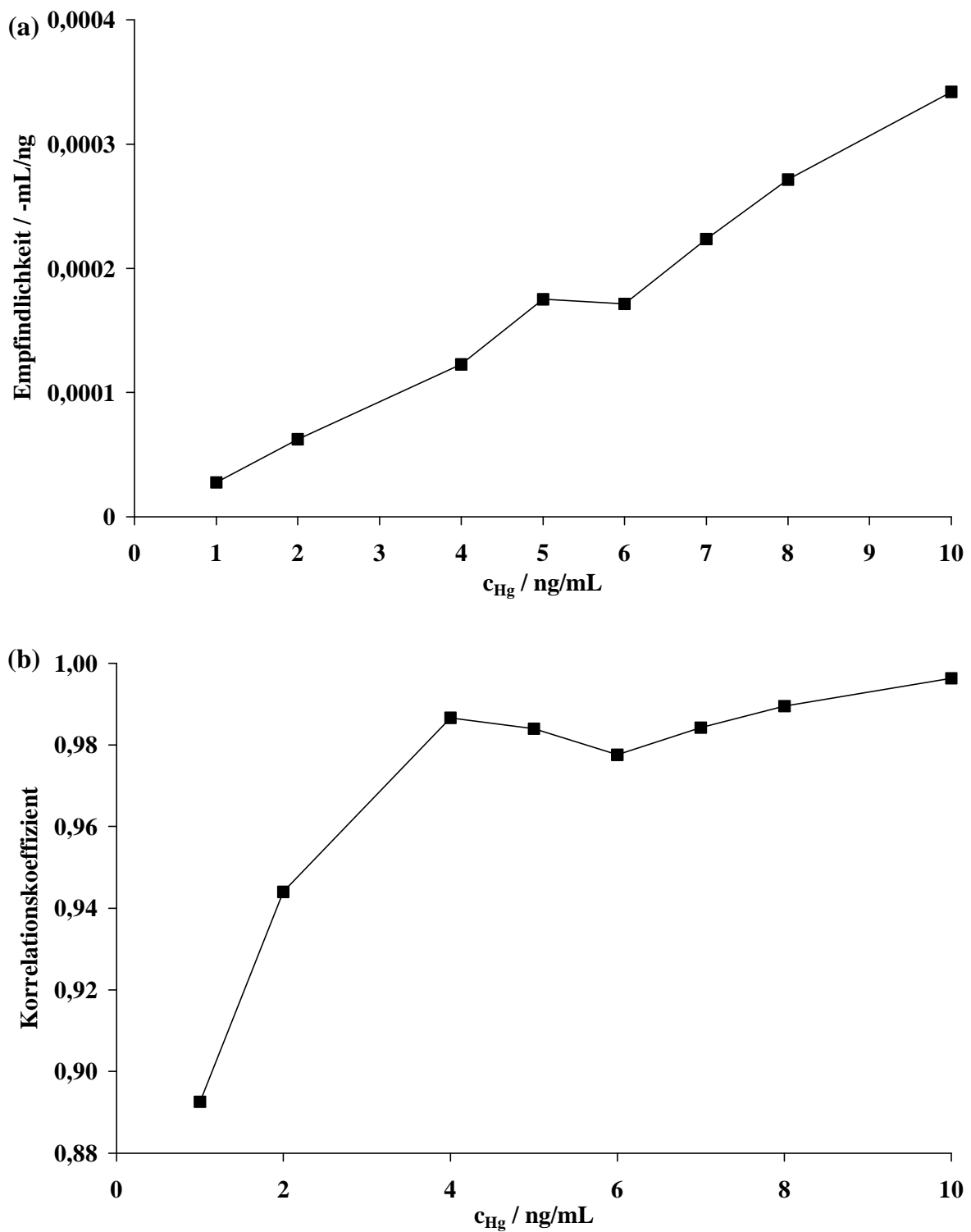
Die bei Konzentrationen an Hg zwischen 6 und 10 ng/mL aufgenommenen Kalibrierkurven sind in Abb. 55 (a) dargestellt. Die entsprechenden Ergebnisse für den Bereich zwischen 1 und 5 ng/mL an Hg sind in Abb. 55 (b) aufgetragen. Es zeigte sich, daß die im Kreislauf für Hg und HNO<sub>3</sub> verwendete Konzentration an Hg einen starken Einfluß auf die Extinktionen hat. Bei einer Konzentration von 6 ng/mL an Hg werden noch 65 % der Extinktion für eine Lösung mit 10 ng/mL erhalten, bei 1 ng/mL an Hg sind es noch 11 %.

Als Kriterien für die Auswahl der optimalen Konzentration an Hg für die indirekte Bestimmung von Iodid mit Voranreicherung wurden wiederum die Empfindlichkeit und die Linearität gewählt. Hierzu wurden für die Kalibrierkurven in Abb. 55 Ausgleichsgeraden mittels linearer Regression errechnet. Die Steigungen dieser Ausgleichsgeraden sind die Empfindlichkeiten und wurden gegen die im Kreislauf für Hg/HNO<sub>3</sub> verwendete Konzentration an Hg in Abb. 56 (a) aufgetragen. Die Empfindlichkeit steigt fast linear mit der Konzentration an Hg an. Nur im Bereich zwischen 5 und 6 ng/mL an Hg ist ein Plateau vorhanden, bei dem die Empfindlichkeit nahezu konstant bleibt.

Zur Bewertung der Linearität der Kalibrierkurven bei verschiedenen Konzentrationen an Hg wurden die Korrelationskoeffizienten der Regressionsrechnungen berechnet und in Abb. 56 (b) gegen die Konzentration an Hg aufgetragen.



**Abb. 55:** Extinktionen für Konzentrationen an Iodid zwischen 0 und 20 ng/mL in Gegenwart verschiedener Konzentrationen an Hg: (a) 6 bis 10 ng/mL und (b) 1 bis 5 ng/mL an Hg. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.



**Abb. 56:** Optimierung der Konzentration an Hg hinsichtlich des Einflusses der Konzentration an Hg auf (a) die Empfindlichkeit und (b) den Korrelationskoeffizienten

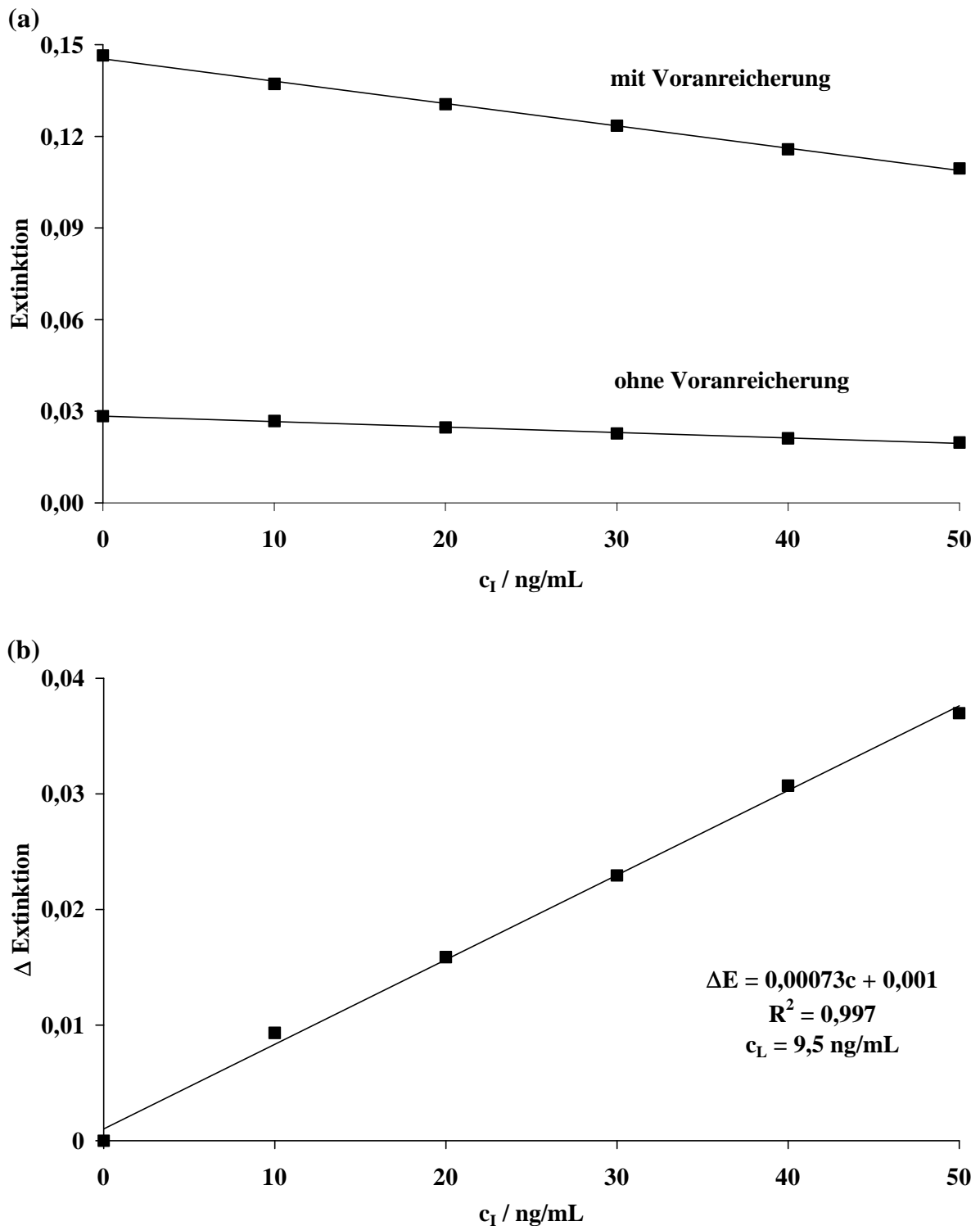
Bei einer Konzentration an Hg von 1 ng/mL ist der Korrelationskoeffizient mit 0,89 sehr niedrig. Bei Verwendung von Konzentrationen zwischen 1 und 4 ng/mL an Hg steigen die Korrelationskoeffizienten schnell auf Werte um 0,99 an. Zwischen 4 und 7 ng/mL an Hg bleibt der Korrelationskoeffizient ungefähr auf diesem Niveau und steigt dann bei Konzentrationen zwischen 7 und 10 ng/mL an Hg auf den Höchstwert von 0,996.

Auch nimmt die Empfindlichkeit mit der Konzentration an Hg fast linear zu. Daher sollte die höchstmögliche Konzentration an Hg für den Kreislauf von Hg/HNO<sub>3</sub> ausgewählt werden. Bei einer Konzentration von 5 ng/mL wurden Extinktionen gemessen, die der für etwa 1 ng/mL an Hg bei der konventionellen FI-CV AAS entsprechen. Also wurden 5 ng/mL an Hg als optimal ausgewählt, da der Arbeitsbereich bei der Verwendung der Voranreicherung maximal ausgeschöpft wird, die Empfindlichkeit hier maximal ist und die Linearität ausreicht. Alle weiteren Untersuchungen zur indirekten Bestimmung von Iodid mit Voranreicherung wurden somit bei einer Konzentration von 5 ng/mL an Hg im Kreislauf für Hg/HNO<sub>3</sub> ausgeführt.

### 3.4.3.3 Ermittlung der analytischen Güteziffern

Unter den in den Kapiteln 3.4.2.3 und 3.4.2.4 angegebenen optimalen Bedingungen für die Konzentrationen an SnCl<sub>2</sub> und HNO<sub>3</sub> und mit der in Kapitel 3.4.3.2 als optimal ermittelten Konzentration an Hg für den Kreislauf von Hg/HNO<sub>3</sub> wurden die analytischen Güteziffern des entwickelten Verfahrens zur indirekten Bestimmung von Iodid mit Voranreicherung ermittelt.

Zu diesem Zweck wurde für Konzentrationen von 0 bis 50 ng/mL an Iodid eine Kalibrierkurve aufgenommen. Um die Voranreicherung durch die Amalgamierung für das entwickelte Verfahren quantitativ ermitteln zu können, wurde diese Kalibrierung sowohl mit als auch ohne Voranreicherung durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abb. 57 wiedergegeben. Vergleicht man die mittels linearer Regressionsrechnungen erhaltenen Empfindlichkeiten, so wird deutlich, daß die Empfindlichkeit um den Faktor 4 gesteigert werden konnte.



**Abb. 57:** Kalibrierkurven für Iodid zwischen 0 und 50 ng/mL unter den gewählten Kompromißbedingungen: (a) Gegenüberstellung mit und ohne Voranreicherung und (b) Auftragung der Extinktionsdifferenzen als Funktion der Konzentration. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

Die für die jeweiligen Konzentrationen an Iodid erhaltenen Extinktionen wurden von der Extinktion für die Lösung ohne Iodid subtrahiert. Die so erhaltenen Extinktionsdifferenzen wurden gegen die Konzentration an Iodid aufgetragen (Abb. 57). So entsteht eine Kalibrierkurve mit positiver Steigung. Es konnte aus den Kalibriergeraden eine Nachweisgrenze von 9,5 ng/mL ermittelt werden. Die Empfindlichkeit beträgt 0,00073 mL/ng und der Korrelationskoeffizient 0,997.

Bei dem für die indirekte Bestimmung von Iodid entwickelten Verfahren mit Voranreicherung durch Amalgamierung ist die Nachweisgrenze mit 9,5 ng/mL schlechter als bei dem Verfahren ohne Voranreicherung ( $c_L = 3,6$  ng/mL). Einerseits wird durch die Voranreicherung zwar die Empfindlichkeit für Iodid erheblich verbessert, andererseits nimmt aber die Standardabweichung der Blindwerte in noch stärkerem Maße zu. So wird eine Nachweisgrenze erhalten, die verglichen mit dem Verfahren ohne Voranreicherung um den Faktor 2,6 schlechter, aber von der gleichen Größenordnung ist.

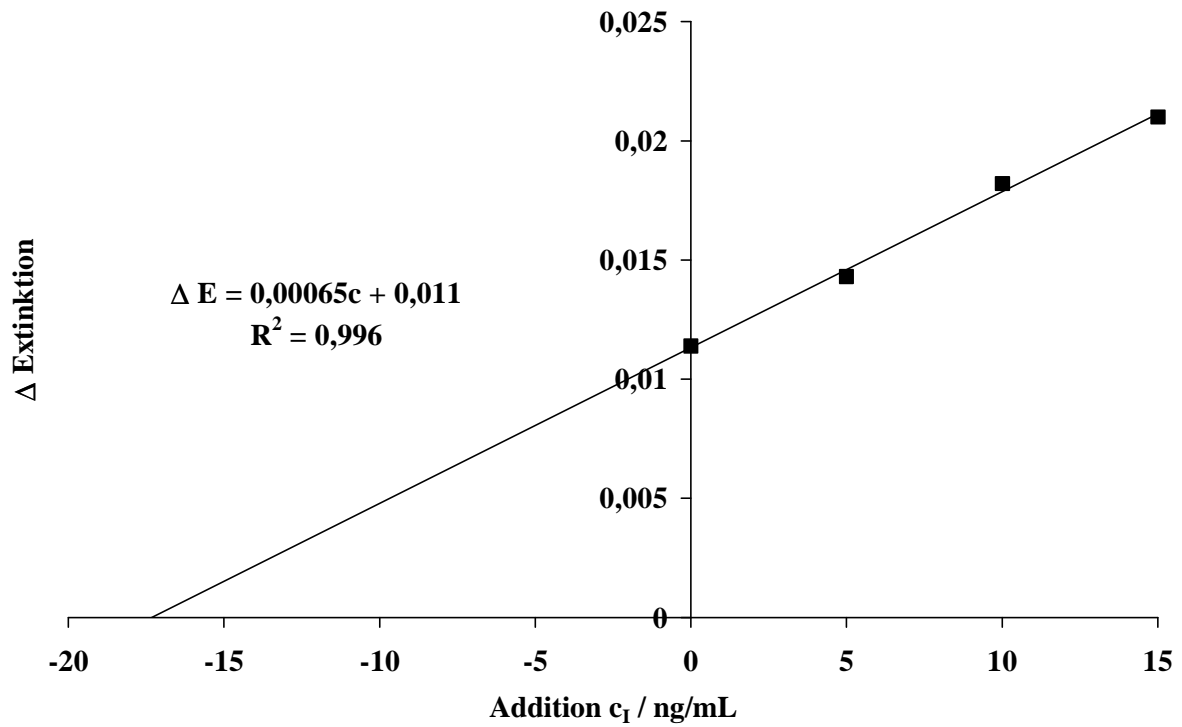
#### **3.4.3.4 Analyse einer realen Soleprobe**

Das Verfahren mit Voranreicherung zur indirekten Bestimmung von Iodid wurde ebenfalls für die Analyse der Soleprobe von der Bitterfelder Chlor-Alkali GmbH (Bitterfeld) verwendet. So sollte ein Vergleich zur Analyse ohne Voranreicherung ermöglicht werden.

Auch hier wurde die Konzentration an Iodid zunächst durch Kalibrierung mit Hilfe von synthetischen Lösungen bestimmt. Unter Verwendung der in Kapitel 3.4.3.2 optimierten Bedingungen wurde für Kalibrierproben mit Konzentrationen von 0, 20, 40 und 60 ng/mL an Iodid bei jeweils 4 Wiederholungsmessungen eine Kalibrierkurve aufgenommen. Anschließend wurde, wie oben beschrieben, die Soleproberobe analysiert. Nach Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors wurde für die Soleprobe eine Konzentration von  $2,04 \pm 0,15$  µg/mL an Iodid erhalten.

Im Folgenden wurde die Soleprobe mit Hilfe des Standardadditionsverfahrens analysiert. Wie in Kapitel 3.4.2.6 beschrieben, wurden drei Aufstockungen mit 5, 10 und 15 ng/mL an Hg verwendet und für die Extinktion jeweils 5 Wiederholungsmessungen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 58 dargestellt. Nach Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors wurde so eine Konzentration von  $2,16 \pm 0,11$  µg/mL an Iodid für die analysierte Soleprobe erhalten. Die mit Hilfe des Standardadditionsverfahrens und mittels Kalibrierung mit synthetischen Lösungen erhaltenen Ergebnisse stimmen im Rahmen der

Meßgenauigkeit miteinander und mit den Werten des Verfahrens ohne Voranreicherung gut überein.



**Abb. 58:** Analyse einer Soleprobe unter Verwendung der indirekten Methode zur Bestimmung von Iodid mit Voranreicherung und Kalibrierung nach dem Standardadditionsverfahren. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.



### 3.5 Entwicklung der FI-CV/MSP-OES

Im dritten Teil der vorliegenden Arbeit wurde der in dieser Arbeit verwendete Hg-Analysator als Probenzuführungssystem für ein neues miniaturisiertes Mikrowellenplasma eingesetzt. Dieses Plasma wurde durch Engel et. al. [7, 8] an der Universität Dortmund im Arbeitskreis für Analytische Chemie in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik entwickelt und optimiert. Das MikroStrip Plasma (MSP) zeichnet sich durch einen geringen Gasverbrauch und Leistungsbedarf aus und seine Resonanzstruktur kann mit herkömmlicher Platinentechnik preiswert hergestellt werden. Das MSP kann aufgrund seiner räumlichen Abmessungen als Strahlungsquelle für die OES und als Detektionssystem für  $\mu$ TAS-Anwendungen verwendet werden. Das verwendete MSP hatte aufgrund der eingesetzten Materialien eine Lebensdauer von mehreren hundert Betriebsstunden.

#### 3.5.1 Eigenschaften des MicroStrip Plasmas

Die grundlegenden Eigenschaften des von Engel et. al. [7, 8] entwickelten und optimierten MicroStrip Plasmas (MSP) sollen im Folgenden kurz erläutert werden. Das MicroStrip Plasma (MSP) ist ein auf Streifenleitungstechnik basierendes miniaturisiertes MIP. Bei der eingesetzten Resonanzstruktur wird eine Kupferleiterbahnelektrode in einem Quarzwafer mit einem Gaskanal verwendet. Der Quarzwafer besteht aus zwei Quarzglasplatten, in die mit einer Wafersäge Kanäle für das spätere Zusammenkleben der Platten mit Wasserglas und für den Gaskanal (0,9· 1,0 mm (H/B)) gesägt werden. Zunächst wird die Kupferelektrode durch Sputtern in einer 1  $\mu$ m dicken Schicht auf das Quarzsubstrat aufgebracht und dann galvanisch auf 30  $\mu$ m vergrößert. Die Elektrode wird schließlich photolithographisch strukturiert. Die Struktur der Elektrode und ihre Abmessungen sind in Abb. 59 (a) wiedergegeben. Nach dem Verkleben der beiden Platten wird der Aufbau auf eine massive Kupferplatte, die als Grundelektrode dient, aufgeklebt. Die Platte wird mit Hilfe eines handelsüblichen Computerlüfters gekühlt und das Arbeitsgas durch Edelstahlkanülen ( $\varnothing_{\text{außen}} = 0,9$  mm) dem Gaskanal zugeführt. Über einen SMA-Mikrowellenanschluß wird der Innenleiter mit der strukturierten Elektrode und der Außenleiter mit der Grundelektrode verbunden und die Mikrowellenleistung eingespeist. Der so erhaltene Aufbau für das MSP hat die Abmessungen von 12· 33· 90 mm (H/B/L) und ist in Abb. 59 (b) schematisch dargestellt.

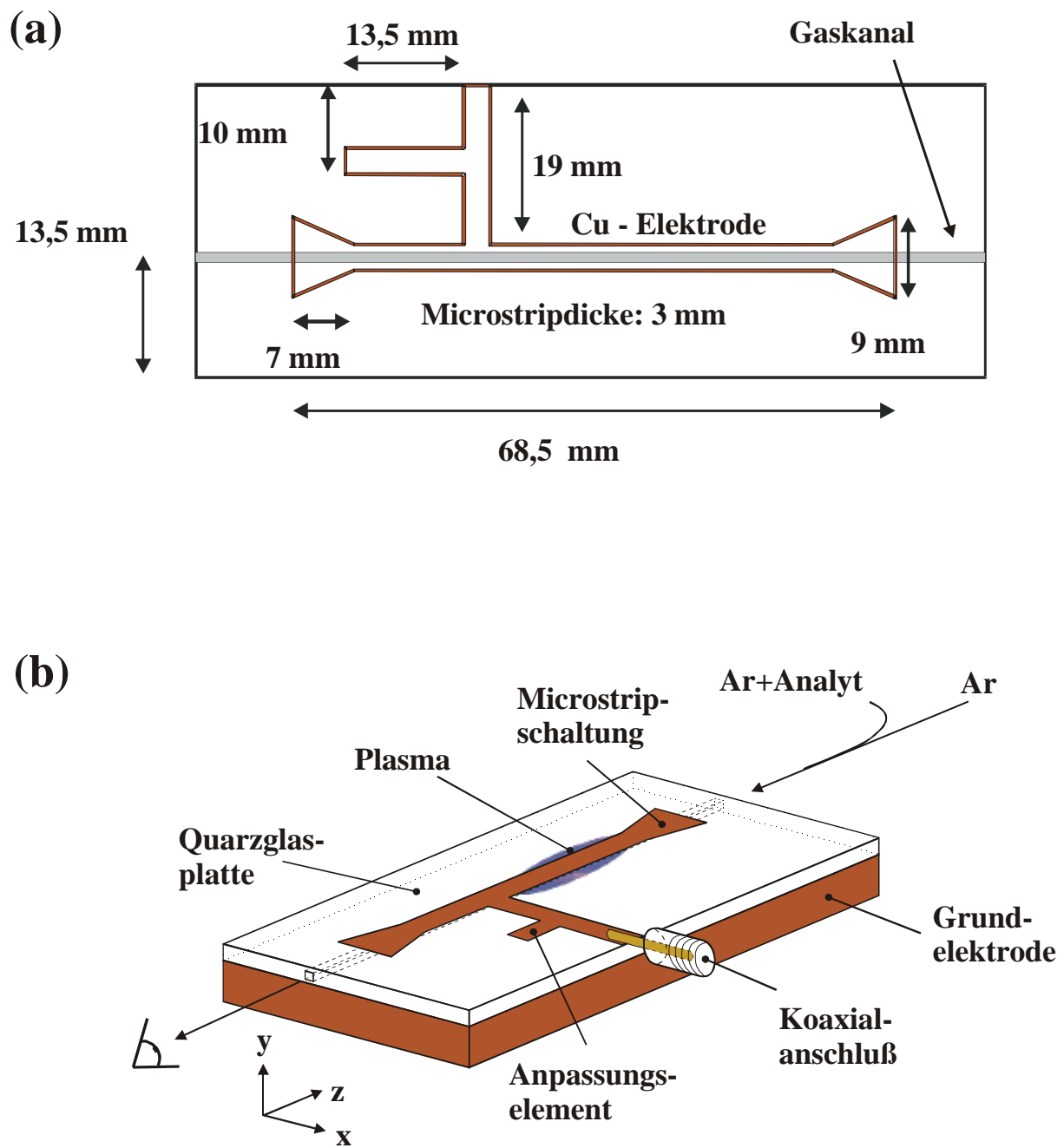
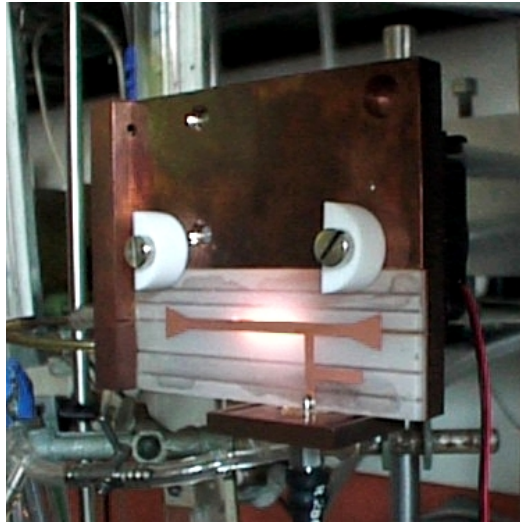


Abb. 59: (a) Abmessungen und (b) Aufbau der Resonanzstruktur für das MSP

In Abb. 60 ist eine Aufnahme eines elektrodenlosen Argonplasmas innerhalb des Quarzwafers bei 20 W und einem Argongasfluß von ca. 700 mL/min dargestellt. Die Entladung wird mit einem Hochspannungsfunken gezündet, hat eine Länge von 20 - 30 mm auf und kann bei Argongasflüssen von 50 - 1500 mL/min und Mikrowellenleistungen zwischen 10 und 40 W betrieben werden.



**Abb. 60:** Aufnahme des experimentellen Aufbaus mit einem Plasma in Ar bei 20 W

Mit Hilfe eines elektronischen spaltlosen Spektrographen (ESS) nach Olesik und Hieftje [157] konnte durch Engel et. al. [7, 8] anhand der Linie Hg I 235,7 nm festgestellt werden, daß bei einem Gasfluß von 700 mL/min Ar und einer eingekoppelten Mikrowellenleistung von 30 W das Plasma den Entladungskanal homogen ausfüllt. Nur im Zentrum des Gaskanals ist die Intensität der Linie Hg I 253,7 nm etwas geringer und das Plasma an den Seiten etwas eingeschnürt.

Für das MSP wurde bei einem Gasfluß von 500 mL/min an Ar und bei einer Mikrowellenleistung von 15 W eine Rotationstemperatur von  $650 \text{ K} \pm 30 \text{ K}$  gemessen [158-162]. Bei den gleichen Arbeitsbedingungen liegt die Anregungstemperatur bei  $8000 \text{ K} \pm 1600 \text{ K}$  [163, 164]. Die relativ niedrige  $T_{\text{rot}}$  könnte die geringe Toleranz des Plasmas im MSP gegenüber molekularen Gasen und gegen Wasserdampf erklären. Die hohe  $T_{\text{exc}}$  und die hohen Analytdichten im Gaskanal des MSPs erklären die gute Anregungskapazität des MSPs für Hg.

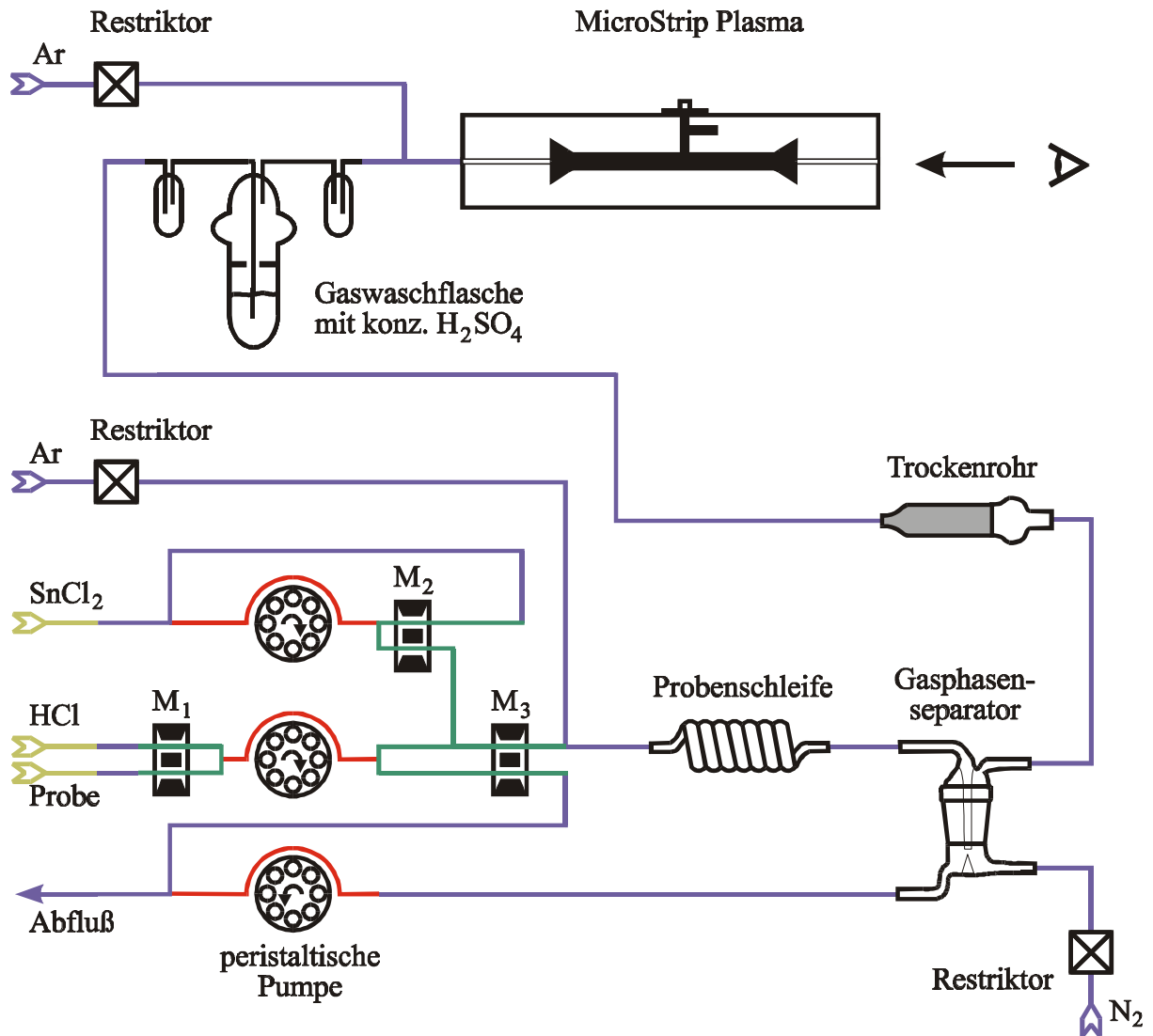
### 3.5.2 Aufbau der FI-CV/MSP-OES

Die Einheit für die AAS des in dieser Arbeit verwendeten Hg-Analysators wurde gegen das MSP in Verbindung mit einem 0,5 m Czerny-Turner-Monochromator ausgetauscht. Das MSP wird durch Verunreinigungen des Trägergases mit molekularen Gasen wie Wasserdampf in seiner Stabilität beeinträchtigt. Eine Trocknung des Trägergases mit Hilfe des  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  im Trockenrohr des FI-CV Systems erwies sich als nicht ausreichend. Deshalb wurde der Trägergasstrom in einem Gaswaschflaschensystem durch konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geleitet. Problematisch war hierbei das Auftreten einer starken Schaumbildung, wenn das Trägergas in kleinen Bläschen durch die hochviskose  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gepreßt wird. Die Geometrie dieses Gaswaschflaschensystems wurde im Hinblick auf Minimierung der Schaumbildung und auf die Vermeidung eines Überschäumens optimiert, bis schließlich ein stabiler Betrieb möglich war.

Statt des in der Grundkonfiguration der FI-CV AAS verwendeten  $\text{N}_2$  wurden alle Gaszuführungen des Hg-Analysators mit Ar versorgt. Das aus dem Hg-Analysator strömende Trägergas wird über ein T-Stück mit einem Plasmagasstrom gemischt und dem MSP zugeführt. In Abb. 61 ist der Aufbau der FI-CV MSP-OES schematisch dargestellt.

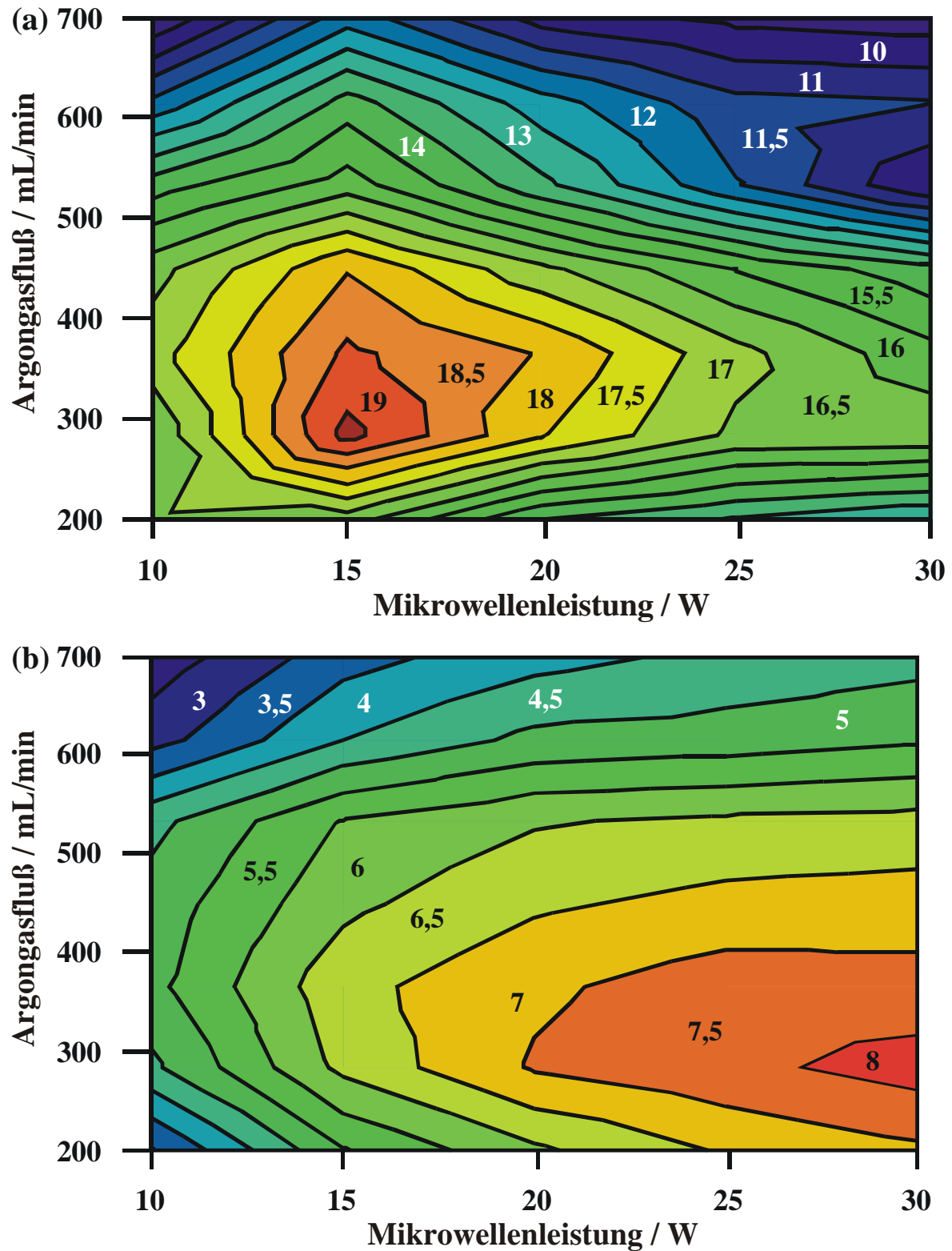
Im Unterschied zum konventionellen Betrieb des Hg-Analysators mit der AAS mußten die Spülzeiten zwischen den einzelnen Messungen für die OES erheblich verlängert werden. Außerdem mußten die Sequenzen so abgeändert werden, daß das Gasventil für die Zuleitung zum Gasphasenseparator immer geöffnet war, da ein Schließen dieses Ventils ein sofortiges Erlöschen des Plasmas zur Folge hat. Die entsprechend programmierten softwaregesteuerten Prozeduren werden im Anhang wiedergegeben.

Das Plasma des MSP wurde mit Hilfe einer Linse 1 : 1 auf dem Spalt des Monochromators abgebildet. Die Breite des Eintrittsspalt des Monochromators beträgt  $40 \mu\text{m}$ , die des Austrittsspalt  $70 \mu\text{m}$ . Als Mikrowellengenerator wurde ein kompakter Mikrowellenhalbleitersender verwendet, wobei die eingekoppelte und die reflektierte Leistung mit Mikrowellenleistungsmeßgeräten ermittelt wurden. Die Intensität der Linie Hg I 253,7 nm wurde mit einem SEV gemessen und die Signale über einen Strom/Spannungswandler mit Hilfe einer LabVIEW<sup>TM</sup>-Datenakquisitionskarte in einem Computer erfaßt. Die transienten Signale wurden über das LabVIEW 3.0-Programm [165, 166] und die Datenerfassungssoftware Grams 3.0 ausgewertet.



**Abb. 61:** Fließschema für die FI-CV MSP-OES beim Einsatz des Reduktanden  $\text{SnCl}_2$ : PTFE-Schläuche (—), Tygon-Pumpschläuche (—), Tygon-Schläuche (—), Siliconschläuche (—), C-Flex-Schläuche (—) und Magnetventile ( $M_1/M_2/M_3$ )

## 3.5.3 Optimierung der Betriebsparameter



**Abb. 62:** Einfluß von Argongasfluß und eingekoppelter Mikrowellenleistung (a) auf das Signal zu Untergrund (S/U)-Verhältnis und (b) auf die relative Intensität für die Hg I 253,7 nm Linie

Die Betriebsparameter des entwickelten Verfahrens wurden im Hinblick auf die analytischen Güteziffern optimiert. Besonders wurden der Einfluß des Arbeitsgasflusses und der eingekoppelten Mikrowellenleistung auf das Signal/Untergrund (S/U)-Verhältnis für die Hg I 253,7 nm Linie untersucht (Abb. 62 (a)). Eine analoge Optimierung im Hinblick auf die relative Intensität ist in Abb. 62 (b) wiedergegeben. Der Trägergasstrom von 400 mL/min an Ar wird durch den Hg-Analysator fest vorgegeben.

Für das Signal/Untergrund-Verhältnis wird bei einer Mikrowellenleistung von 15 W und einem Argongasfluß von etwa 300 mL/min ein Maximum erhalten. Auch ist die relative Intensität bei einem Argongasfluß von etwa 300 mL/min maximal, allerdings liegt das Maximum bei einer eingekoppelten Leistung von 30 W. Wegen der bei 30 W höheren Stabilität des Plasma wurde bei allen folgenden Messungen eine Mikrowellenleistung von 30 W und ein Argongasfluß von etwa 300 mL/min gewählt.

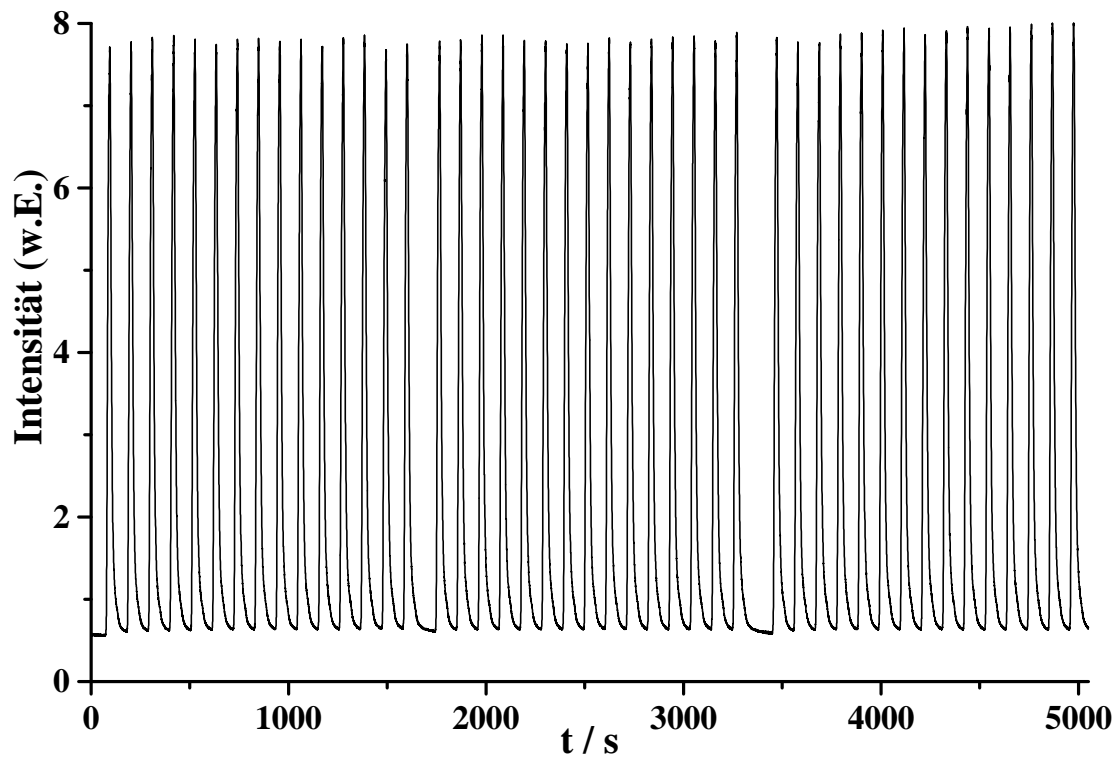
#### **3.5.4 Ermittlung der analytischen Güteziffern**

Die analytischen Güteziffern der FI-CV/MSP-OES wurden bei den optimierten Parametern ermittelt. Zunächst wurden die Stabilität und die Reproduzierbarkeit anhand von Wiederholungsmessungen ( $n = 45$ ) der Intensität über einen Zeitraum von etwa 80 min für eine Lösung mit einer Konzentration von 10 ng/mL an Hg untersucht. Der zeitliche Verlauf der hierbei beobachteten transienten Signale für die Intensität ist in Abb. 63 dargestellt. Die Standardabweichung für diese Intensitäten liegt bei 1,4 %. Dieser Wert ist nur etwas höher als die entsprechenden Standardabweichungen bei Einsatz der FI-CV AAS und zeigt, daß das MSP als Quelle für die OES eine für Routineanwendungen ausreichende Reproduzierbarkeit und Stabilität hat.

Bei dem beschriebenen Verfahren wurde die Nachweisgrenze für Hg aus einer Kalibrierung bestimmt. Hierzu wurden Lösungen mit 5 % (V/V) an HCl, 1 % (V/V) an Stabilisierungslösung (siehe Anhang) und Konzentrationen an Hg zwischen 0,5 und 10 ng/mL hergestellt und mit der FI-CV MSP-OES analysiert.

Die entsprechenden Signale und die Kalibrierkurve sind in Abb. 64 (a) bzw. (b) wiedergegeben. Es wurden für jede Konzentration an Hg jeweils drei Wiederholungsmessungen durchgeführt. Wird die Peakhöhe als analytisches Signal gewählt, liegen die Standardabweichungen zwischen 0,5 und 1,0 %.

Mit linearer Regression wurde eine Ausgleichsgerade mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,9998 erhalten. Die Nachweisgrenze beträgt 50 pg/mL an Hg und ist somit von der gleichen Größenordnung wie die Nachweisgrenze der konventionellen FI-CV AAS ohne Voranreicherung (25 pg/mL).



**Abb. 63:** *Stabilität der Signale für eine Lösung mit 10 ng/mL an Hg, n=45*



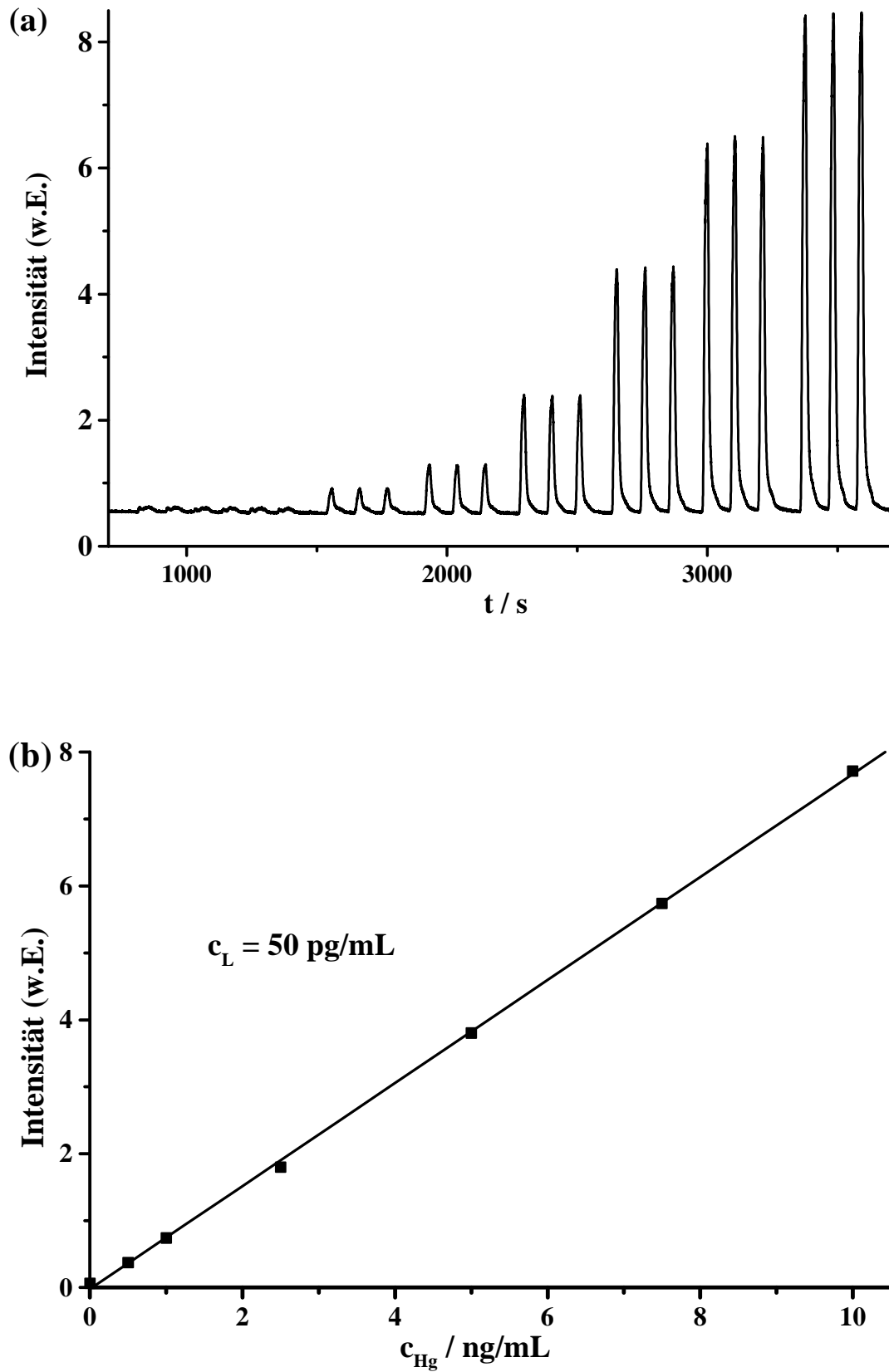


Abb. 64: (a) Signale und (b) Kalibrierkurve für Hg im Bereich zwischen 0 und 10 ng/mL. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

### 3.5.5 Analyse einer zertifizierten Bodenprobe

Anhand der Analyse eines zertifizierten Referenzmaterials konnte die Richtigkeit des entwickelten Verfahrens unter Beweis gestellt werden. Dazu wurde in einer aufgeschlossenen Bodenprobe „Stream Sediment 4“ („STSD-4“) Hg bestimmt. Diese Probe wurde bei der Firma Agrar- und Umweltanalytik (Jena) einem Königswasserauszug nach DIN 38414 S-7 [9] unterzogen und die Lösung anschließend nach DIN EN 1483 S-12 [1] stabilisiert. Die durch den Königswasserauszug erhaltene Lösung wurde durch die Aliquotierung bis in den unteren ng/mL Bereich für Hg verdünnt und mit der FI-CV/MSP-OES analysiert. Hierbei wurde nach dem Standardadditionsverfahren und mit Hilfe von synthetischen Lösungen kalibriert. Die so erhaltenen Ergebnisse und die Ergebnisse der FI-CV AAS werden in Tab. 10 wiedergegeben. Es stellte sich heraus, daß die für Hg ermittelten Konzentrationen im Standardreferenzmaterial STSD-4 sowohl bei einer Kalibrierung mit synthetischen Lösungen als auch bei der Standardaddition gut mit den Ergebnissen der FI-CV AAS und mit dem zertifizierten Wert übereinstimmen.

**Tab. 10:** Bestimmung von Hg in einer Auszugslösung der Bodenprobe „STSD-4“

	Kalibrierung mit synthetischen Lösungen	Kalibrierung nach dem Standardadditionsverfahren
<b>Zertifizierter Wert</b>	930 ± 76	
<b>FI-CV/MSP-OES</b>	1002 ± 40	890 ± 36
<b>FI-CV-AAS [2-5]</b>	1000 ± 11	913 ± 15

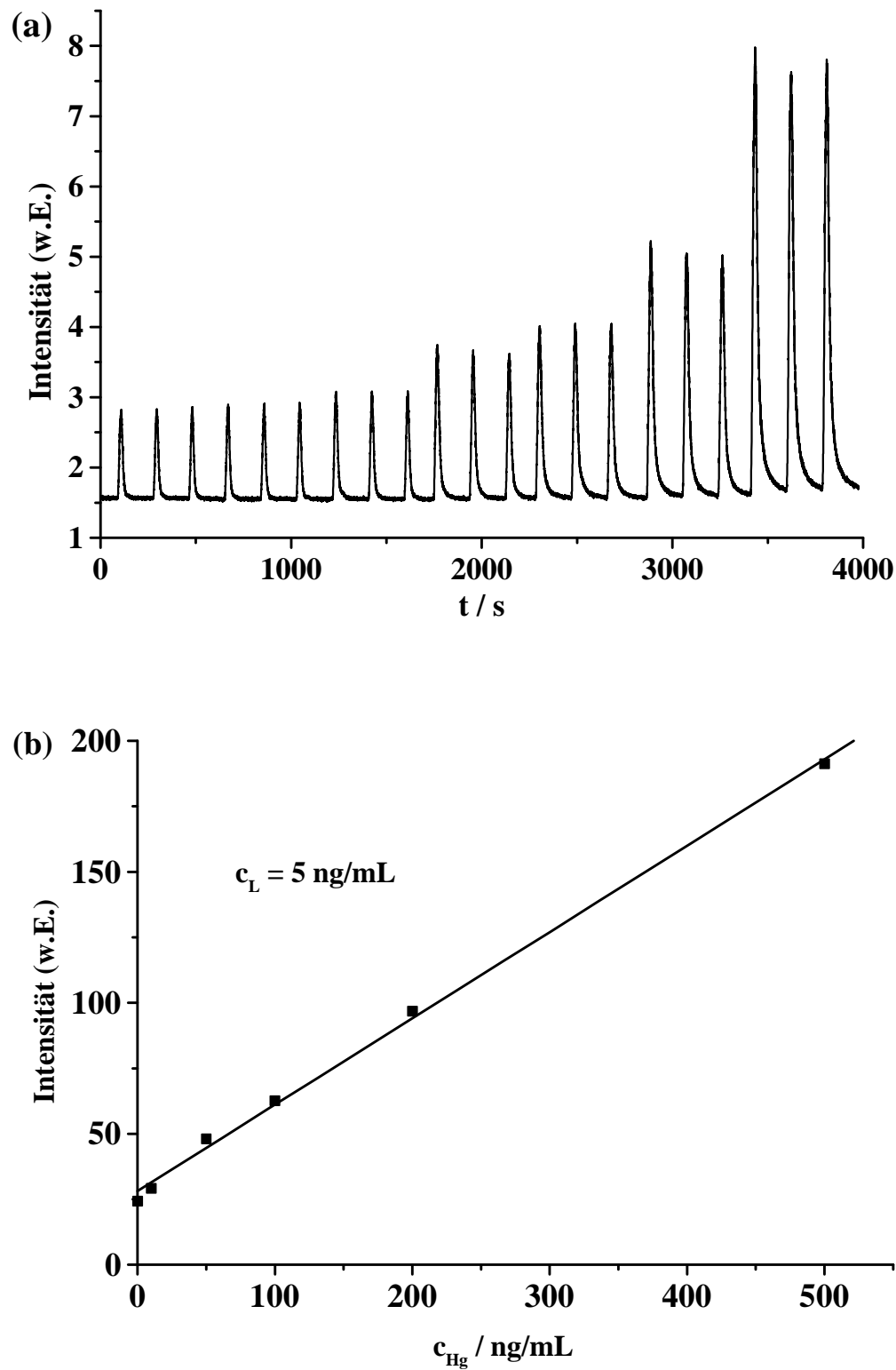
### 3.5.6 Orientierende Messungen mit NaBH<sub>4</sub> als Reduktand

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte FI-CV/MSP-OES kann bei entsprechender Überführung mehrerer Analyte in die Gasphase auch zu einer Multielementmethode weiterentwickelt werden. Diese kann zum Beispiel bei der Bestimmung flüchtiger Hydride

von As, Se, Pb, Sb realisiert werden. Statt des bisher bei der Bestimmung von Hg verwendeten Reduktionsmittels  $\text{SnCl}_2$  muß dann  $\text{NaBH}_4$  [167] oder eine elektrochemische Hydrierzeugung (EC - HG) [168] eingesetzt werden. Problematisch könnte sich dann der als Nebenprodukt im Überschuß auftretende molekulare  $\text{H}_2$  erweisen, da er die Stabilität des Plasmas beeinträchtigen kann. Wie es auch vom MIP nach Beenakker [131] bekannt ist, weisen MIPs mit niedriger Leistung häufig eine geringe Toleranz gegenüber einem Eintrag molekularer Gase auf. Auch im Rahmen dieser Arbeit (Kapitel 3.5.2), war es schon notwendig, das Trägergas vollständig zu trocknen. Daher wurde die Toleranz des Plasmas im MSP gegenüber  $\text{H}_2$  beim Einsatz der FI-CV Technik zur Bestimmung von Hg bei Verwendung des Reduktanden  $\text{NaBH}_4$  untersucht. Prinzipiell wurde hierfür der gleiche apparative Aufbau wie in Abb. 61 verwendet. Für den Betrieb mit dem Reduktionsmittel  $\text{NaBH}_4$  mußte der Hg-Analysator allerdings, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, umkonfiguriert werden.

Dann wurde die prinzipielle Durchführbarkeit der FI-CV MSP-OES unter Einsatz von  $\text{NaBH}_4$  untersucht und eine Nachweisgrenze abgeschätzt. Dazu wurde eine Kalibrierung unter den in Kapitel 3.5.3 optimierten Parametern durchgeführt, indem Lösungen mit Konzentrationen an Hg zwischen 0 und 500 ng/mL analysiert wurden, ohne eine weitere aufwendige Optimierung zu unternehmen. Der zeitliche Verlauf der Intensitäten bei diesen Untersuchungen ist in Abb. 65 (a) dargestellt. Die hieraus über die Peakfläche ermittelten Signale sind in Abb. 65 (b) gegen die Konzentration an Hg aufgetragen. Mit linearer Regression wurde eine Ausgleichsfunktion für diese Werte errechnet. Der Korrelationskoeffizient beträgt 0,998 und die Kalibrierkurve zeigt eine für routineanalytische Anwendungen ausreichende Linearität auf. Wie aus

Abb. 65 (a) ersichtlich ist, tritt beim Einsatz von  $\text{NaBH}_4$  als Reduktionsmittel wegen des entstehenden Wasserstoffs eine erhebliche Zunahme des spektralen Untergrundes auf. Deswegen ist die ermittelte Nachweisgrenze von 5 ng/mL um den Faktor 100 höher als die der FI-CV MSP-OES unter Einsatz von  $\text{SnCl}_2$  als Reduktionsmittel. Der beim Einsatz von  $\text{NaBH}_4$  als Reduktionsmittel entstehende  $\text{H}_2$  beeinflusst die Stabilität des Plasmas im MSP aber nur wenig und so konnte die FI-CV/MSP-OES mit dem Reduktionsmittel  $\text{NaBH}_4$  ohne weiteres durchgeführt werden. Eine Bestimmung der Hydridbildner mit diesem Aufbau oder unter Verwendung der elektrochemischen Hydrierzeugung in Kombination mit dem MSP also möglich sein.



**Abb. 65:** Kalibrierung für Hg bei Konzentrationen zwischen 0 und 500 ng/mL; (a) zeitlicher Verlauf der Signale und (b) Auftragung der unter der Peakfläche integrierten Signale gegen die Konzentration an Hg. Fehlerbalken für 3 Messungen sind kleiner als die Darstellungszeichen.

## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Interferenzen und Anwendungen der Fließinjektions-Kaltdampf Technik (FI-CV) zur Bestimmung von Hg und Iodid untersucht. Hierbei kamen sowohl atomabsorptions- (AAS) als auch emissionspektrometrische (OES) Methoden zum Einsatz. Ausgangspunkt war der in den vorangegangenen Arbeiten untersuchte Interferenzeffekt, den NaCl bei der Bestimmung von Hg mit der FI-CV AAS verursacht [2, 4].

**Im ersten Teil** der Arbeit wurde der Einfluß der übrigen Halogenide auf die analytischen Güteziiffern der FI-CV AAS studiert, um einen kompletten Überblick über Störungen durch Elemente der 7. Hauptgruppe des Periodensystems zu erhalten. Begonnen wurde mit der Untersuchung für NaF, das von allen Homologen die geringste Löslichkeit in Wasser aufweist. Bei Raumtemperatur sind nur 41 g an NaF in 1 L Wasser löslich, daher wurde der Bereich zwischen 0 und 35 g/L an NaF untersucht. Aus der Analyse von Lösungen mit 5 ng/mL an Hg und verschiedenen Konzentrationen an NaF zwischen 0 und 35 g/L konnte rückgeschlossen werden, daß diese Konzentrationen an NaF keinen signifikanten Einfluß auf die gemessenen Extinktionen haben. Die auf die Extinktion der Lösung ohne NaF normierte Extinktion variierte unsystematisch in einem Bereich von  $100 \pm 9$  %. Analoge Versuche wurden für die FI-CV AAS mit Voranreicherung durch Amalgamierung durchgeführt. Hierbei wurde eine Konzentration von 0,5 ng/mL an Hg verwendet. Auch beim Betrieb mit Voranreicherung konnte kein signifikanter Einfluß der Konzentration an NaF im Bereich zwischen 0 und 35 g/L auf die Signale für Hg festgestellt werden. Auf eine genaue Untersuchung des Einflusses von NaF auf Stabilität, Signalform, Empfindlichkeit und Nachweisgrenze konnte daher verzichtet werden.

Im Fall von NaBr wurde eine starke Interferenz bei der Bestimmung von Hg mit der FI-CV AAS festgestellt, die von der gleichen Größenordnung wie beim NaCl [2, 4] ist. Zunächst wurde ohne integrierte Voranreicherung gearbeitet. Aus Wiederholungsmessungen ( $n = 45$ ) der Extinktionen für Lösungen mit 5 ng/mL an Hg und verschiedenen Konzentrationen an NaBr konnte rückgeschlossen werden, daß eine ausreichende Stabilität für routineanalytische Anwendungen bis zu Konzentrationen von 40 g/L an NaBr gegeben ist. Bei größeren Zugaben an NaBr nimmt die RSD bis auf 7,2 % zu. Die in Abhängigkeit von der Zeit erhaltenen Signale für Hg werden bei einer Zugabe von NaBr etwas breiter und verschoben sich zu höheren Zeitwerten. Ein Einbrechen beim Maximum des Signals, wie es im Fall von

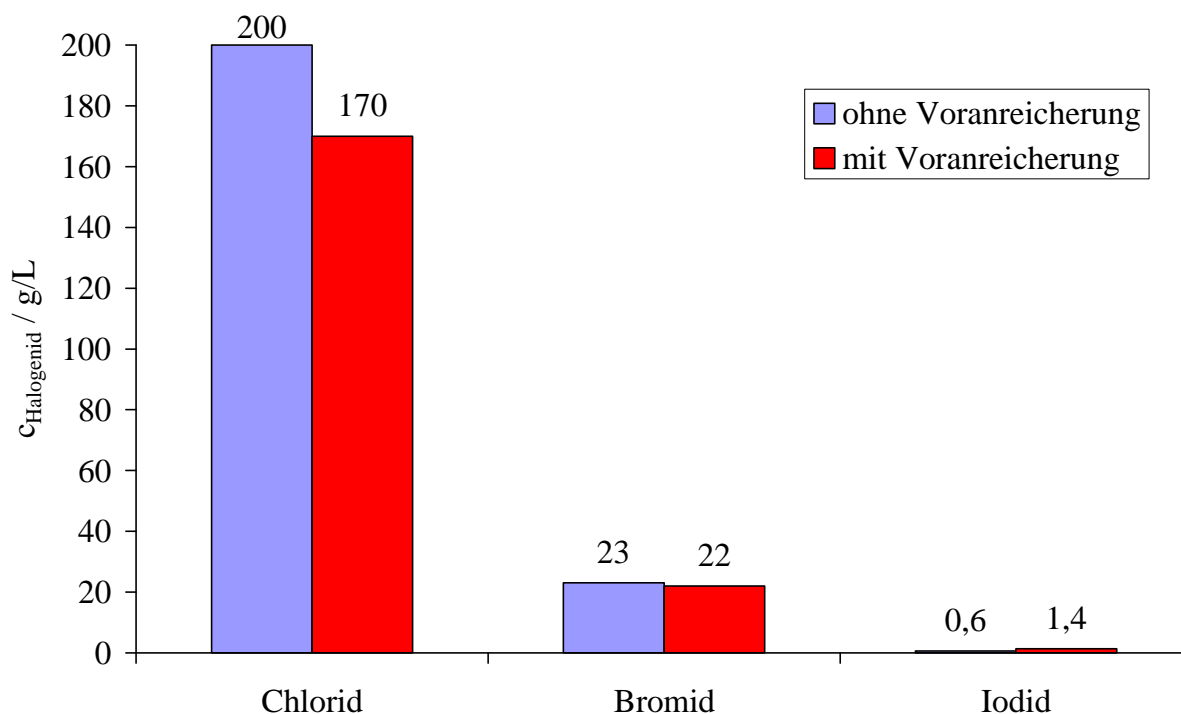
NaCl zwischen 160 und 200 g/L auftrat [2-5], wurde hier bei hohen Zugaben von NaBr nicht festgestellt. Es konnte aber kein systematischer Zusammenhang zwischen der Signaldepression für Hg und der anwesenden Konzentration an NaBr nachgewiesen werden. Daraufhin wurden Kalibrierkurven für Hg in Anwesenheit von Konzentrationen an NaBr bis zu 60 g/L aufgenommen. Die Korrelationskoeffizienten bei der entsprechenden linearen Regressionsrechnung nahmen bei Zugaben von bis zu 60 g/L an NaBr fast linear von 0,9999 auf 0,996 ab. Sie sind aber in allen Fällen besser als 0,995, so daß routineanalytische Anwendungen möglich bleiben. Die ermittelten Empfindlichkeiten hängen von der Konzentration an NaBr ab. Bis 20 g/L an NaBr nehmen sie fast linear auf etwa ein Drittel des Ursprungswertes ab und nähern sich bei höheren Zugaben asymptotisch dem Wert Null. Die Nachweisgrenze nimmt mit der Konzentration des Interferenten zu. Eine Zugabe von 60 g/L bewirkt eine Verschlechterung der Nachweisgrenze um fast einen Faktor 100 auf 2,2 ng/mL an Hg.

Analoge Untersuchungen wurden bei der FI-CV AAS mit Voranreicherung durch Amalgamierung durchgeführt. Aus Wiederholungsmessungen ( $n = 37$ ) der Extinktionen von Lösungen mit 0,5 ng/mL an Hg und verschiedenen Konzentrationen an NaBr in einem Bereich bis 40 g/L an NaBr konnte rückgeschlossen werden, daß eine ausreichende Reproduzierbarkeit für routineanalytische Anwendungen gegeben ist. Die Kalibrierkurven für Hg sind in Gegenwart der verschiedenen Konzentrationen an NaBr bis zu 60 g/L linear und die Korrelationskoeffizienten sind höher als 0,996. Die Empfindlichkeit ändert sich in Abhängigkeit von der Zugabe an NaBr ähnlich wie bei Messungen ohne Voranreicherung. Bei großen Zugaben an NaBr näherte sich die Extinktion asymptotisch einem Endwert von 3 % ihres ursprünglichen Wertes an. Zugaben an NaBr bis etwa 30 g/L beeinflussen die Nachweisgrenze kaum. Bei höheren Werten von bis zu 60 g/L steigt sie exponentiell auf etwa 1 pg/mL an.

Weiterhin wurde der Einfluß von KI auf die Bestimmung von Hg mit der FI-CV AAS untersucht. Auch hier konnte festgestellt werden, daß die zugegebenen Mengen an KI einen systematischen Einfluß auf die Extinktionen haben. Der Einfluß konnte durch eine  $1/x$ -Funktion beschrieben werden. Allerdings war die Interferenz hier um Größenordnungen stärker als beim NaBr. Schon bei der Zugabe von 600 µg/mL an KI nahm die Extinktion für Lösungen mit 5 ng/mL an Hg auf etwa 2 % des ursprünglichen Wertes ab. Die Signalform wurde in ähnlicher Weise wie bei NaBr nur geringfügig durch die Zugabe von KI beeinflusst und es konnte kein Einbrechen des Signals beim Maximum beobachtet werden. Der Einfluß der Zugabe an KI wurde auch beim Betrieb mit Voranreicherung untersucht. Wie beim

Betrieb ohne Goldfalle konnte die Abhängigkeit mit einer  $1/x$ -Funktion beschrieben werden. Die Interferenz war bei der eingesetzten Konzentration an Hg von 0,5 ng/mL allerdings schwächer als ohne Voranreicherung. In Gegenwart von 900  $\mu\text{g/mL}$  an KI fällt die Extinktion auf 7 % der Extinktion für die Lösung ohne KI ab.

Bei der Untersuchung der durch die Halogenide verursachten Interferenzen auf die Bestimmung von Hg mit der FI-CV AAS wurde festgestellt, daß diese von Fluorid bis Iodid anwachsen. Für das Chlorid, das Bromid und das Iodid wurde errechnet, welche Konzentration an Halogenid eine Signaldepression für Hg von 35 % verursacht. Diese Ergebnisse sind in Abb. 66 für den Betrieb mit Voranreicherung für Lösungen mit 5 ng/mL an Hg und für das Arbeiten ohne Voranreicherung für Lösungen mit 0,5 ng/mL dargestellt. Interessant ist ein Vergleich der Werte mit und ohne Voranreicherung für die einzelnen Halogenide. Im Falle des Chlorids ist beim Arbeiten ohne Goldfalle eine etwa 20 % höhere Konzentration an Chlorid erforderlich, um 35 % Signaldepression zu verursachen, als beim Betrieb mit einer Voranreicherung. Beim Bromid verringert sich die Differenz auf etwa 5 %, beim Iodid sind die Verhältnisse umgekehrt. Mit Voranreicherung ist mehr als die doppelte Konzentration an Iodid notwendig als ohne Voranreicherung, um das ursprüngliche Signal für Hg um 65 % herabzusetzen.



**Abb. 66:** Für eine Signaldepression von 35 % erforderliche Konzentrationen an Chlorid, Bromid und Iodid

**Im zweiten Teil** dieser Arbeit wurde die durch Iodid verursachte Interferenz bei der Bestimmung von Hg mit der FI-CV AAS ausgenutzt, um ein indirektes Verfahren zur Bestimmung von Iodid zu entwickeln. Das Prinzip besteht darin, daß bei Lösungen mit immer gleicher Konzentration an Hg unterschiedliche Konzentrationen an Iodid die Extinktionen für Hg beeinflussen. Bei einer Auftragung der für Hg erhaltenen Extinktionen gegen die Konzentration an Iodid wird eine Kalibrierkurve für Iodid mit negativer Steigung erhalten.

In einem ersten Schritt wurde ein „off-line“ Verfahren entwickelt, bei dem den Proben eine immer gleiche Menge an Hg zugesetzt wird und diese mit der FI-CV AAS analysiert werden. Hierbei traten allerdings große Schwierigkeiten auf. Eine Bestimmung von Iodid wurde direkt nach dem Ansetzen der Lösungen und am folgenden Tag durchgeführt. Dies führte zu Ergebnissen mit deutlichem Unterschied in Bezug auf Empfindlichkeit und Linearität. Nach einem Tag war die durch das Iodid verursachte Interferenz nicht mehr meßbar. Diese Beobachtung wurde durch systematische Untersuchungen der Langzeitstabilität bestätigt. Dazu wurde unmittelbar nach Herstellen einer Lösung mit Iodid und Hg begonnen, die Extinktionen aufzuzeichnen. Innerhalb von 95 min konnte ein Anstieg der Extinktion von etwa 20 % beobachtet werden.

In einem weiteren Schritt wurde daher ein „on-line“ Verfahren entwickelt. Eine Lösung mit immer gleicher Konzentration an Hg wurde in einem Fließinjektionssystem reproduzierbar mit Proben, die unterschiedliche Konzentrationen an Iodid enthielten, vermischt. Zu diesem Zweck wurde der freie vierte Kanal der peristaltischen Pumpe des Hg-Analysators verwendet und ein weiteres Magnetventil in das System integriert. Es wurden Softwareprozeduren für die Befüllung der unterschiedlichen Kreisläufe mit den Reagenzien und für den Meßbetrieb entwickelt. Das Verfahren wurde im Hinblick auf seine analytischen Güteziffern optimiert. Es stellte sich dabei eine Konzentration von 2,5 g/L an  $\text{SnCl}_2$  und 35 % (V/V) an  $\text{HNO}_3$  als optimal heraus. Der lineare Arbeitsbereich erstreckte sich von 0 bis 60 ng/mL an Iodid bei einem Korrelationskoeffizienten von 0,9959. Unter diesen Bedingungen wurde eine Nachweisgrenze für Hg von 3,6 ng/mL erhalten. Das Verfahren konnte erfolgreich zur Analyse einer Soleprobe unter Verwendung des Standardadditionsverfahren und mit Hilfe externer Kalibrierung eingesetzt werden.

Das Verfahren zur indirekten Bestimmung von Iodid wurde durch Einbeziehen der Möglichkeit zur Voranreicherung weiterentwickelt. Hierfür war eine Anpassung der Konzentration an Hg notwendig. Hinsichtlich der Linearität und der Empfindlichkeit erwies sich eine Konzentration an Hg von 5 ng/mL als optimal. Unter diesen Bedingungen wurde eine Nachweisgrenze für Iodid von 9,5 ng/mL erhalten. Durch Einsatz der Voranreicherung



konnte zwar die Empfindlichkeit für Iodid verbessert werden, es vergrößerte sich aber die Standardabweichung der Blindwerte in noch höherem Maße, so daß eine schlechtere Nachweisgrenze als bei dem Verfahren ohne Voranreicherung erhalten wurde. Abschließend wurde dieselbe Soleprobe wie bei dem Verfahren ohne Voranreicherung unter Kalibrierung nach dem Standardadditionsverfahren und mit Hilfe externer Kalibrierung analysiert. Die Ergebnisse stimmten innerhalb der Meßgenauigkeit überein.

**Im dritten Teil** der vorliegenden Arbeit wurde die FI-CV Technik als Probenzuführungssystem für ein neues miniaturisiertes Mikrowellenplasma, das MicroStrip Plasma (MSP) [7, 8] eingesetzt. Die FI-CV Einheit und das MSP wurden über ein Gaswaschflaschensystem mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Trocknung des Trägergasstromes miteinander verbunden. Die Geometrie dieses Systems mußte abgeändert werden, um ein Austreten der Säure durch Schäumen zu verhindern. Wiederholungsmessungen ( $n = 45$ ) mit einer Lösung von 10 ng/mL an Hg über einen Zeitraum von etwa 80 min zeigten, daß die relative Standardabweichung 1,4 % beträgt und somit eine gute Langzeitstabilität gegeben ist. Das entwickelte FI-CV MSP-OES Verfahren wurde hinsichtlich der eingekoppelten Mikrowellenleistung und des Arbeitsgasstromes optimiert. Es stellten sich eine Mikrowellenleistung von 30 W und ein Arbeitsgasstrom von 300 mL/min als optimal heraus. Unter den diesen Bedingungen wurde eine Nachweisgrenze für Hg von 50 pg/mL erhalten. Die Richtigkeit des entwickelten Verfahrens wurde anhand der Analyse einer zertifizierten und nach DIN 38414 - S7 [9] aufgeschlossenen Bodenprobe unter Beweis gestellt. Die mit einer Kalibrierung nach dem Standardadditionsverfahren und mit Hilfe einer Kalibrierung mit synthetischen Lösungen erhaltenen Ergebnisse stimmten im Rahmen der Meßgenauigkeit sowohl mit dem zertifizierten Wert, als auch mit dem durch die FI-CV AAS erhaltenen Wert überein. Abschließend wurden orientierende Messungen mit dem Reduktionsmittel  $\text{NaBH}_4$  durchgeführt, wobei ein Überschuß an  $\text{H}_2$  freigesetzt wird. Da die Entladungsstabilität des MSP hierunter nicht zu leiden schien, konnte die Einsatzfähigkeit des MSP für die Bestimmung mehrerer Hydridbildner als aussichtsreich herausgestellt werden. Auch wäre ein Einsatz der EC-HG als Probenzuführung für das MSP zu diesem Zweck denkbar. Unter Verwendung der für das Verfahren mit  $\text{SnCl}_2$  etablierten Parameter wurde eine Kalibrierkurve für Hg im Falle des Reduktanden  $\text{NaBH}_4$  erstellt. Ihre Linearität stellte sich als sehr gut heraus ( $R^2 = 0,998$ ) und es wurde eine Nachweisgrenze für Hg von 5 ng/mL erhalten. Sie ist aufgrund des beim Einsatz von  $\text{NaBH}_4$  höheren spektralen Untergrundes schlechter als bei Verwendung von  $\text{SnCl}_2$ .

## 5 Ausblick

Die Untersuchungen zu den Interferenzen der Halogenide bei der Bestimmung von Hg könnten im Rahmen weiterer Arbeiten auf das Pseudo-Halogenid  $\text{CN}^-$  ausgedehnt werden. Hier können aufgrund der in Tab. 1 wiedergegebenen Komplexbildungskonstanten noch größere Interferenzen als im Fall des Iodids erwartet werden. So könnte ein zur indirekten Bestimmung von Iodid analoges Verfahren entwickelt werden. Problematisch wäre in diesem Zusammenhang nur der pH-Wert. In Rahmen dieser Arbeit wurde nämlich festgestellt, daß eine sehr hohe Mineralsäurekonzentration notwendig ist, um eine starke Interferenz zu erhalten. Das  $\text{CN}^-$  würde aber bei niedrigem pH-Wert zu HCN umgewandelt, so daß im alkalischen Bereich gearbeitet werden müßte.

Das Verfahren zur indirekten Bestimmung von Iodid könnte sicherlich noch weiter verbessert werden. So sollte versucht werden, die im Kreislauf für Hg/ $\text{HNO}_3$  verwendete Säurekonzentration auf über 35 % (V/V) zu steigern. Allerdings müßten dann spezielle säureresistente Schlauchmaterialien eingesetzt werden, um einen stabilen und reproduzierbaren Betrieb zu gewährleisten. Vielversprechend ist aber vor allem das entwickelte „on-line“ Verfahren zur indirekten Bestimmung von Iodid mit Voranreicherung. Eine Verbesserung der analytischen Güteziffern könnte hier über eine Simplex-Optimierung der Konzentrationen an  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$  und Hg erreicht werden. Wie beim Betrieb ohne Voranreicherung könnten mit den oben angesprochenen säureresistenten Schläuchen höhere Konzentrationen an  $\text{HNO}_3$  untersucht werden.

Bei der FI-CV/MSP-OES konnte im Rahmen dieser Arbeit das Reduktionsmittel  $\text{NaBH}_4$  erfolgreich eingesetzt werden. Dabei wurde aufgezeigt, daß die Plasmastabilität des MSP durch freigesetztes  $\text{H}_2$  kaum beeinträchtigt wird. Im nächsten Schritt sollte die Multielementkapazität des MSP ausgenutzt werden. Die FI-CV Technik mit  $\text{NaBH}_4$  oder die elektrochemische Hydrierzeugung (EC - HG) könnten dann eine simultane Bestimmung der Elemente As und Se über ihre flüchtigen Hydride mit dem MSP ermöglichen. Unter Verwendung des MSP könnte ein kompaktes Analysensystem mit heute bereits erhältlichen miniaturisierten Spektrometern auf Computerkarten [170, 171] oder kleinen und kostengünstigen Echellespektrometern [172-174] betrieben werden.

## 6 Anhang

### 6.1 Geräte und Chemikalien

#### Chemikalien und Gase:

H <sub>2</sub> O	Für sämtliche Lösungen und Verdünnungen wurde deionisiertes Wasser aus einer Wasseraufbereitungsanlage Milli-Q Water System (Fa. Milli-Q) verwendet
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	z. A., 4865 (Fa. E. Merck)
NaF	z. A., 6450 (Fa. E. Merck)
NaCl	z. A., 6404 (Fa. E. Merck)
NaBr	z. A., 6360 (Fa. E. Merck)
KI	z. A., 5043 (Fa. E. Merck)
HONH <sub>3</sub> Cl	z. A., 4616 (Fa. E. Merck)
KMnO <sub>4</sub>	z. A., 60458 (Fa. E. Fluka)
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	z. A., 60487 (Fa. E. Fluka)
SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	z. A., 7814 (Fa. E. Merck)
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	z. A., 5874 (Fa. E. Merck)
NaBH <sub>4</sub>	z. A., 71320 (Fa. Fluka)
NaOH	z. A., 6495 (Fa. E. Merck)
Hg-Standardlösung	38571 (Fa. Riedel de Haen), als Chlorid
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	z. A., 9025 (Fa. E. Merck)
HNO <sub>3</sub>	sub-boiled
HCl	sub-boiled
Ar 4.8	99,998 % (Fa. Messer - Griesheim)
N <sub>2</sub> 4.6	99,996 % (Fa. Messer - Griesheim)

#### Geräte:

FI-CV-Atomabsorptionsspektrometer	SpectroMerc (Fa. Spectro)
Halbleitersender	2,45 GHz, 0 - 40 W (Fa. Dirk Fischer Elektronik)
„MicroStrip Plasma“	Werkstätten der Universität Dortmund [7, 8]
Mikrowellenleistungsmeßgeräte	432A PowerMeter, (Fa. Hewlett Packard)

---

Richtkoppler	Coaxial Directional Coupler FSN 5985-448-7026 Model Nr. 2301-30 und 3003-30, 30 dB Abschwächung, (Fa. Narda Microwave Corporation)
Abschwächer	40 dB Abschwächung, (Fa. Narda Microwave Corporation)
Zweistufen - Tuner	DS-109M (Fa. Weinschel Engineering)
Hohlleiterübergang	Werkstätten der Universität Dortmund [7, 8]
Mikrowellenisolator	D44S5 (Fa. Sperry Microwave Electronics Co.)
Monochromator	500 M, 0,5 m Czerny - Turner Monochromator, Gitterkonstante: 1/1200 mm (Fa. Spex Industries)
CCD - Kamera	ST-8 KAF 1600, 1530· 1020 Pixel, 9· 9 µm (Fa. St. Barbara Instruments Group)
SEV	1P28 (Fa. Hamamatsu)
Spannungsversorgung	Fa. Kontron
Linse	Suprasil, f = 70 mm, Ø = 30 mm (Fa. Beckmann)
Datenerfassungskarte	AT - MIO 16L - 9 (Fa. National Instruments)
Strom - Spannungswandler	564 current preamplifier (Fa. Ithaco)
Feinwaage	Model 2474, (Fa. Sartorius)
Grobwaage	Model 3716, (Göttingen)
Ausdämpfapparatur	Kürner Analysentechnik
Sub-Boiling-Destille	Kürner Analysentechnik
Ultraschallbad	Sonorex Super RK 510H (Fa. Bandelin) Frequenz: 35 kHz, Leistung: 450 W
<b>Software:</b>	
LabVIEW	Fa. National Instruments
Grams/386 3.0	Fa. Galactic Industries Corp.
Origin 5.0	Fa. Microcal Software Inc.
IDL (Interactive Data Language) 4.0	Fa. Creaso

Weiterhin wurden die üblichen, zur naßchemischen Analytik gebräuchlichen, Geräte benutzt. Hierzu zählen Quarzmeßkolben, PTFE-Probenbehälter (Einweg), Mikroliterpipetten (Fa. Brandt) und Variopipetten (Fa. Eppendorf).

## 6.2 Probenvorbereitung bei $\text{SnCl}_2$ als Reduktand

Reduktionsmittel (DIN EN 1483, Teil 12 [1]):

In einem ausgedämpften Quarzglaskolben (100 mL) werden 5 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 5 mL HCl (sub-boiled) gelöst und mit vollentsalztem Wasser auf 100 mL aufgefüllt.

Spüllösung:

In einem Behälter aus PTFE (2,5 L) werden 125 mL HCl (sub-boiled) mit VE-Wasser auf 2,5 L aufgefüllt.

Stabilisierungslösung (DIN EN 1483, Teil 12 [1]):

In einem ausgedämpften Quarzglaskolben (100 mL) werden 0,5 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in 50 mL  $\text{HNO}_3$  (sub-boiled) gelöst und mit vollentsalztem Wasser auf 100 mL aufgefüllt.

Proben:

Sämtliche Proben werden mit 1 % (V/V) Stabilisierungslösung und 5 % (V/V) HCl (sub-boiled) versetzt.

## 6.3 Probenvorbereitung bei $\text{NaBH}_4$ als Reduktand

Reduktionsmittel (DIN 38406 E-12):

In einem ausgedämpften Quarzglaskolben (100 mL) werden 1 g NaOH und 3 g  $\text{NaBH}_4$  mit vollentsalztem Wasser auf 100 mL aufgefüllt und durch einen Faltenfilter filtriert.

Spüllösung: vollentsalztes Wasser

Stabilisierungslösung: s.o.

Proben:

Sämtliche Proben werden mit 1 % (V/V) Stabilisierungslösung versetzt.

## 6.4 Entwickelte Softwareprozeduren und Methoden

### IOD001.met

„Methode“ zur indirekten Bestimmung von Iodid

```
S_141
mode 1
graphik 60 .1
use rack 0001
use sample 2605
set var9 con3                Anzahl der Messungen (3:con3)
#MESO45START
move next sample
if nosample then goto        #meso45exit
graphik 70 .1
S_205
bal -1
wait 45 +
S_141
wait 20 +
S_157
wait 5 +
S_133
wait 5 +
print calhead
set var10 con0
do var9
add var10 con1
gosub P_MO45
print calsing
loop
print calav
store
```

```
goto #meso45start
#meso45exit
move flush
call STANDBY
end
P_MO45
```

### **FILLHG.met**

„Methode“ zum Befüllen des Kreislaufes für Hg/HNO<sub>3</sub>

```
S_205                SN AC AB G1+2
wait 30
do 10
S_140                AC AC AB G1+2
wait 10
S_205                SN AC AB G1+2
wait 10
loop
msg 19 40 14 30      Fertig zum Messen
S_133
```

### **FILLHGSN.met**

„Methode“ zum Befüllen des Kreislaufes für Hg/HNO<sub>3</sub> und für SnCl<sub>2</sub>

```
S_213                SN AC AB G1+2
wait 30
do 10
S_140                AC AC AB G1+2
wait 10
S_213                SN AC AB G1+2
wait 10
loop
```

S\_133

'call check45

### **MSPMES.met**

„Methode“ für die FI-CV MSP-OES

S\_141

mode 1

graphik 60 .1

'use rack hep1

'use sample hep45

set var9 con3

Anzahl der Messungen (3:con3)

#MESO45START

move next sample

if nosample then goto #meso45exit

graphik 70 .1

S\_205

bal -1

wait 20 +

auf 20 reduziert (Standards)

S\_141

wait 20 +

S\_157

wait 5 +

S\_141

beide Ventile IMMER offen...

wait 5 +

print calhead

set var10 con0

do var9

add var10 con1

gosub P\_MSP04

Verweis auf msp-Prozedur

print calsing



```
loop
print calav
store
goto #meso45start
#meso45exit
end
P_MSP04
```

Verweis auf msp- Prozedur

### **MSP04.prc**

„Prozedur“ für die FI-CV MSP-OES

```
S_141
graphik 20 .1
bal -1
wait 5 +
```

S\_253

beide Gasventile offen

```
wait 6 +
graphik 100 .05
```

height 80 .5 10 s\_189

beide Gasventile offen (chem. 181)

S\_173

wait 10 +

S\_141

if var10=var9 then goto #MO45\_1

wait 120 +

größerer Abstand zw. Peaks

#MO45\_1

## 6.5 Programmierte Positionen des Probenwechslers

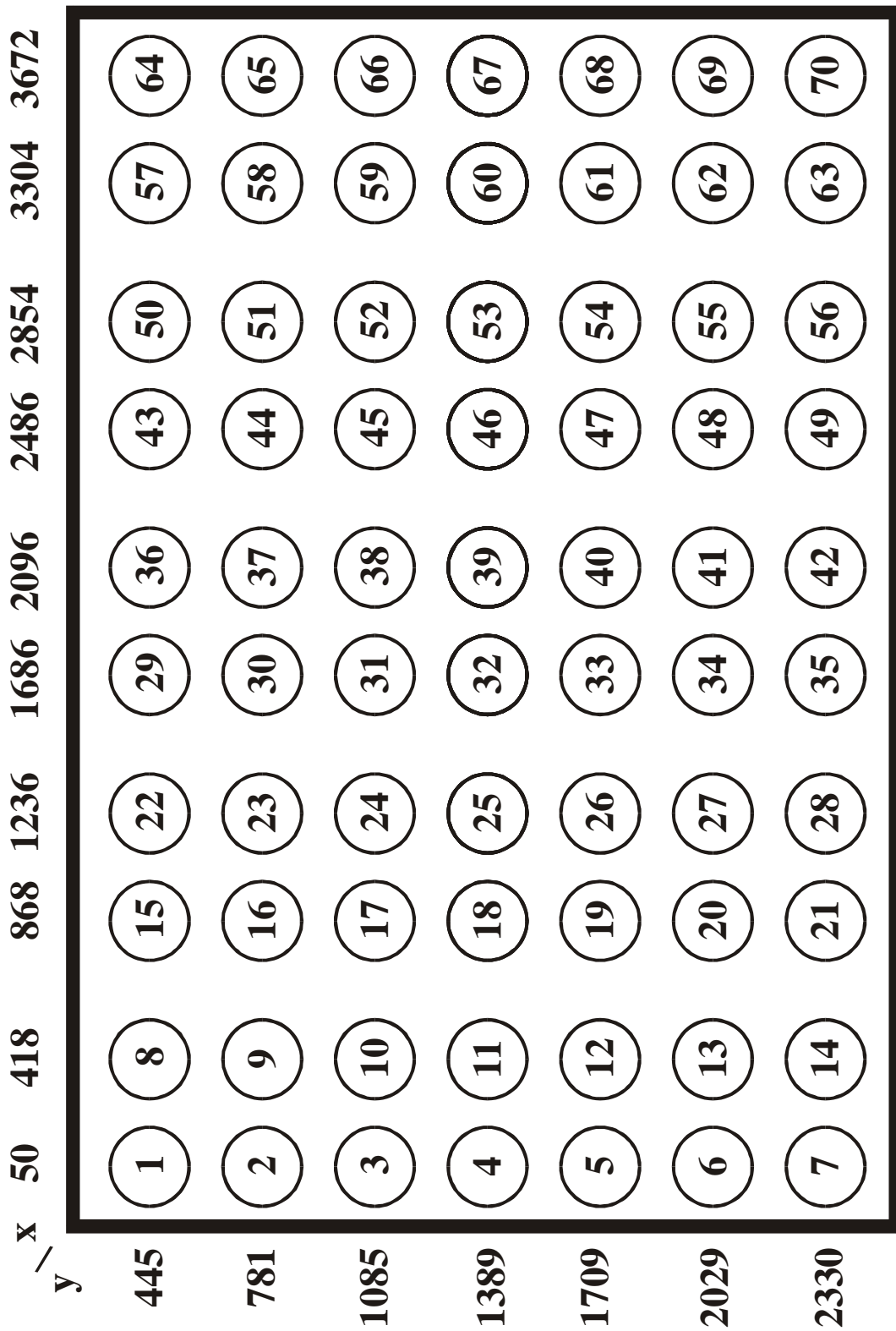


Abb. 67: Die programmierten Koordinaten im Probenwechslerrack werden durch die x/y-Positionen außen (in mm) wiedergegeben; Zahlen in den Kreisen Nummern der Positionen

## 7 Literatur

- [1] DIN EN 1483, Teil 12,  
„Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung  
(Kationen, Gruppe E); Bestimmung von Quecksilber mittels Atomabsorptionsspek-  
trometrie (AAS) (E12)“  
Verlag Chemie, Weinheim (1997)
- [2] O. HAASE,  
„Bestimmung von Hg im Spuren- und Ultraspurenbereich in Gegenwart hoher  
Salzfrachten mittels Fließinjektions-Kaltdampf Atomabsorptionsspektrometrie“,  
Diplomarbeit, Universität Dortmund, (1997)
- [3] O. HAASE, M. KLARE, K. KRENGEL-ROTHENSEE, W. BLÖDORN  
UND J. A. C. BROEKAERT,  
„Bestimmung von Hg im Spuren- und Ultraspurenbereich in Gegenwart hoher  
Salzfrachten mittels Fließinjektions-Kaltdampf Atomabsorptionsspektrometrie“,  
Posterbeitrag, Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Freiberg (1997)
- [4] O. HAASE, M. KLARE, K. KRENGEL-ROTHENSEE, W. BLÖDORN  
UND J. A. C. BROEKAERT,  
„Bestimmung von Hg im Spuren- und Ultraspurenbereich in Gegenwart hoher  
Salzfrachten mittels Fließinjektions-Kaltdampf Atomabsorptionsspektrometrie“,  
Posterbeitrag, CANAS '97, 611-615 (1998)
- [5] O. HAASE, M. KLARE, K. KRENGEL-ROTHENSEE UND J. A. C. BROEKAERT,  
„Evaluation of the determination of mercury at the trace and ultra-trace levels in the  
presence of high concentrations of NaCl by flow injection-cold vapour atomic  
absorption spectrometry using SnCl<sub>2</sub> and NaBH<sub>4</sub> as reductants“,  
Analyst **123**, 1219-1222 (1998)

- [6] U. ENGEL, A. M. BILGIÇ, O. HAASE, E. VOGES UND 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-  
Vapor Technique“,  
Anal. Chem. **72**, 193-197 (2000)
- [7] A. M. BILGIÇ, U. ENGEL, M. KÜCKELHEIM, E. VOGES, J. A. C. BROEKAERT,  
„A New Low Power Plasma Source using Microstrip Technology for Atomic  
Emission Spectrometry“,  
Plasma Sources Sci. Technol. **9**, 1-4 (2000)
- [8] U. ENGEL,  
„Anwendung und Entwicklung von mikrowelleninduzierten Plasmen für die  
Analytische Atomspektrometrie“  
Dissertation, Universität Dortmund, 2000
- [9] DIN 38414, Teil 7,  
„Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung,  
Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Aufschluß mit Königswasser zur nachfolgenden  
Bestimmung des säurelöslichen Anteils (S7)“,  
Verlag Chemie, Weinheim (1983)
- [10] A.F. HOLLEMANN UND N. WIBERG,  
„Lehrbuch der Anorganischen Chemie“,  
Walter de Gruyter, Berlin (1995)
- [11] N. N. GREENWOOD UND A. EARNSHAW,  
„Chemie der Elemente“,  
2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1990)
- [12] E. RIEDEL,  
„Anorganische Chemie“,  
2. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin (1990)
- [13] J. E. HUHEEY,  
„Anorganische Chemie“,  
Walter de Gruyter, Berlin (1988)

- [14] G. KAISER UND G. TÖLG,  
„Mercury“ in O. Hutzinger (Hrsg.): „The Handbook of Environmental Chemistry“,  
Vol. 3, Teil A, Springer Verlag, Heidelberg, 1-58 (1980)
- [15] P. J. CRAIG,  
„Organometallic Compounds in the Environment“,  
Longmans Harlow, 65-110 (1986)
- [16] G. TÖLG UND I. LORENZ,  
„Quecksilber – ein Problemelement für den Menschen?“,  
Chem. i. u. Zt. **11**, 150-156 (1977)
- [17] V. L. ST. LOUIS, J. W. M. RUDD, C. A. KELLY, K. G. BEATY, R. J. FLETT AND N.  
T.ROULET,  
„Production and Loss of Total Mercury from Boreal Forest Catchments Containing  
Different Types of Wetlands“,  
Environ. Sci. Technol. **30**, 2719-2729 (1996)
- [18] R. P. MASON, J. R. REINFELDER AND F. M. M. MOREL,  
„Uptake, Toxicity and Trophic Transfer of Mercury in a Coastal Diatom“,  
Environ. Sci. Technol. **30**, 1835-1845 (1996)
- [19] R. FALTER AND H. F. SCHÖLER,  
„Determination of Methyl-, Ethyl-, Phenyl- and Total Mercury in Neckar River Fish“,  
Chemosphere **29**, 1333-1338 (1994)
- [20] A. MUTH UND W. BAUMANN,  
„Abfallverhalten neuartiger Batterien“,  
UBA-Text 36/93, Berlin (1993)
- [21] P. KOPPE UND A. STOZEK,  
„Kommunales Abwasser“,  
2. Aufl., Vulkan Verlag, Essen (1990)
- [22] S. MITRA,  
„Mercury in the Ecosystem“,  
1. Aufl., Trans. Tech. Publications, Aedermannsdorf (1986)

- [23] K. C. GALBREATH AND C. J. ZYGARLICHE,  
„Mercury Speciation in Coal Combustion and Gasification Flue Gases“,  
Environ. Sci. Technol. **30**, 2421-2426 (1996)
- [24] M. D. KOSTER, D. P. RYCKMAN, D. V. C. WESELOH AND J. STRUNGER,  
„Mercury Levels in Great Lakes Herring Gull (*Larus Argentatus*) Eggs, 1972-1992“,  
Environ. Poll. **93**, 261-270 (1996)
- [25] E. EVE, E. F. OLIVEIRA AND C. EVE,  
„The Mercury Problem and Diets in the Brazilian Amazon: Planning a Solution“,  
Environ. Cons. **23**, 133-139 (1996)
- [26] I. WATANABE, H. I. ICHIHASHI, S. TANABE M. AMANO, N. MIYAZAKI, E. A. PETROV  
AND R. TATSUKAWA,  
„Trace Element Accumulation in Baikal Sea (*Phoca Sibirica*) from the Lake Baikal“,  
Environ. Poll. **94**, 169-178 (1996)
- [27] B. BHATTACHARYA AND S. K. SARAR,  
„Total Mercury Content in Marine Organisms of the Hooghly Estuary, West Bengal,  
India“,  
Chemosphere **33**, 147-158 (1996)
- [28] „M. S. ADAMS, H. KAUSCH, T. GAUMERT AND K.-E. KRÜGER“,  
„The Effect of Reunification of Germany on the Water Chemistry and Ecology of  
Selected Rivers“,  
Environ. Cons. **23**, 35-43 (1996)
- [29] C. NAMASIVAYAM AND S. SENTHILKUMAR,  
„Recycling of Industrial Solid Waste for the Removal of Mercury(II) by Absorption  
Process“,  
Chemosphere **2**, 357-375 (1997)
- [30] H.-J. PESCH, S. BLOß, J. SCHUBERT AND H. SEIBOLD,  
„The Mercury, Cadmium and Lead Content of Cigarette Tobacco: Comparative  
Analytical-Statistical Studies in 1987 and 1991 employing Zeeman-AAS“,  
Fresenius J. Anal. Chem. **343**, 152-153 (1992)

- [31] A. OSKARSSON, I. PALMINGER-HALLÉN AND J. SUNDBERG,  
„Exposure to Toxic Elements via Breast Milk“,  
Analyst **120**, 765-770 (1995)
- [32] Y.K. CHAU, B. J. DUTKA, R. MCINNIS, K. K. KWAN AND D. LIU,  
„Toxicity of Organomercury Compound: Bioassay Results as a Basis for Risk  
Assessment“,  
Analyst **120**, 721-724 (1995)
- [33] J. WIRZ UND D. IVANOVIC,  
„Quecksilberbelastung durch Amalgamfüllungen“,  
Zahnmed. **100**, 1292-1298 (1990)
- [34] P. STÖRTEBECKER,  
„Mercury poisoning from dental amalgam - a hazard to human brain“,  
Bioprobe Newslett. **4**, 2-10 (1987)
- [35] B. WELZ,  
„Atomabsorptionsspektrometrie“,  
3. Aufl, Verlag Chemie, Weinheim (1983)
- [36] P. TSCHÖPEL, L. KOTZ, W. SCHULZ, M. VEBER UND G. TÖLG,  
„Zur Ursache und Vermeidung systematischer Fehler bei Elementbestimmungen in  
wäßrigen Lösungen im ng/ml- und pg/ml-Bereich“,  
Fresenius Z. Anal. Chem. **302**, 1-14 (1980)
- [37] R. Litman, H. L. Finston and E. T. Williams,  
„Evaluation of Sample Pretreatments for Mercury Determination“,  
Anal. Chem. **47**, 2364-2369
- [38] G. SCHNITZER, A. SOUBELET, C. TESTU AND C. CHAFEY,  
„Comparison of Open and Closed Focussed Microwave Digestions in View of Total  
Mercury Determination by Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry“,  
Mikrochim. Acta **119**, 199-209 (1995)

- [39] D. D. COPELAND, M. FACER, R. NEWTON AND P. J. WALKER,  
„Use of Poly(ethylene terephthalate) Plastic Bottles for the Sampling, Transportation  
and Storage of Potable Water Prior to Mercury Determination“,  
*Analyst* **121**, 173-176 (1996)
- [40] C. FELDMAN,  
„Preservation of Dilute Mercury Solutions“,  
*Anal. Chem.* **46**, 99-102 (1974)
- [41] D. R. CHRISTMAN AND J. D. INGLE, JR.  
„Problems with sub-p.p.b. mercury determinations: preservation of standards and  
prevention of water mist interferences“,  
*Anal. Chim. Acta* **86**, 53-62 (1976)
- [42] W. RASEMAN, U. SELTMAN AND M. HEMPEL,  
„Statistical Evaluation of Several Sample Pretreatment Methods on the Mercury  
Content Detectable by Chemical Analysis of Contaminated Soil Samples under  
Practical Conditions.“,  
*Fresenius J. Anal. Chem.* **351**, 632-641 (1995)
- [43] A. WALSH,  
„Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis“,  
*Spectrochim. Acta* **7**, 108-117 (1955)
- [44] F. W. FIFIELD AND D. KEALY,  
„Principles and Practice of Analytical Chemistry“,  
3. Aufl., Blackie, Glasgow/London (1990)
- [45] J.A.C. BROEKAERT,  
„Atomic Spectroscopy“ in „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry“,  
**B5**, 559-652, Verlag Chemie, Weinheim (1994)
- [46] V. KRIVAN, P. BARTH AND C. SCHNÜRER-PATSCHAN,  
„An electrothermal atomic absorption spectrometer using semiconductor diode lasers  
and a tungsten coil atomizer: design and first applications“,  
*Anal. Chem.* **70**, 3525-3532 (1998)



- [47] A. ZYBIN, G. SCHALDACH, H. BERNDT AND K. NIEMAX,  
„Metal speciation in the ppt range by HPLC and diode laser atomic absorption spectrometry in a flame“,  
Anal. Chem. **70**, 5093-5096 (1998)
- [48] W. R. HATCH AND W. L. OTT,  
„Determination of Sub-Microgram Quantities of Mercury by Atomic Absorption Spectrophotometry“,  
Anal. Chem. **40**, 2085-2087 (1968)
- [49] B.V. L'VOV,  
„The analytical use of atomic absorption spectra“,  
Spectrochim. Acta **17**, 761-770 (1961)
- [50] H. MASSMANN,  
„Vergleich von Atomabsorption und Atomfluoreszenz in der Graphitküvette“,  
Spectrochim. Acta **23B**, 215-226 (1968)
- [51] Y. YAMAMOTO, T. KUMAMARU AND A. SHIRAKI,  
„Comparative Study of Sodium Borohydride Tablet and Tin(II) Chloride Reducing Systems in the Determination of Mercury by Atomic-Absorption Spectrophotometry“,  
Fresenius Z. Anal. Chem. **292**, 273-277 (1978)
- [52] H. MERTENS UND A. ALTHAUS,  
„Bestimmung von Quecksilber mit Hilfe der Amalgamtechnik unter Verwendung von Hydroxylammoniumchlorid und Natriumborhydrid oder Zinn(II)-chlorid“,  
Fresenius Z. Anal. Chem. **316**, 696-698 (1985)
- [53] L. LIANG AND N. S. BLOOM,  
„Determination of Total Mercury by Single-Stage Gold Amalgamation with Cold Vapour Atomic Spectrometric Detection“,  
J. Anal. Atom. Spectrom. **8**, 591-594 (1993)
- [54] G. A. ZACHARIADIS AND J. A. STRATIS,  
„Optimization of Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometric Determination of Mercury with and without Amalgamation by Subsequent Use of Complete and Fractional Factorial Designs with Univariate und Modified Simplex Methods“,  
J. Anal. Atom. Spectrom. **6**, 239-245 (1991)

- [55] S. MC INTOSH,  
„The Determination of Mercury at Ultratrace Levels Using an Automated Amalgamation Technique“,  
Atom. Spectrosc. **14**, 47-49 (1993)
- [56] R. C. ROONEY,  
„Use of Sodium Borohydride for Cold-vapour Atomic-absorption Determination of Trace Amounts of Inorganic Mercury“,  
Analyst **110**, 678-682 (1976)
- [57] B. WELZ AND M. SCHUBERT-JACOBS,  
„Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometric Determination of Mercury Using Sodium Tetrahydroborate Reduction and Collection on Gold“,  
Fresenius Z. Anal. Chem. **331**, 324-329 (1988)
- [58] E. BULSKA, W. KANDLER AND A. HULANICKI,  
„The Comparison of Reduction Agents for Mercury in Cold-Vapour Atomic Absorption Spectrometry Following Microwave Digestion“,  
(Hrsg. B. Welz) in CANAS '95 Colloquium Analytische Atomspektroskopie, 600-606 (1996)
- [59] S. ADELOJU AND T. MANN,  
„Acid Effects on the Measurement of Mercury by Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry“,  
Anal. Lett. **20**, 985-1000 (1987)
- [60] S. R. KOIRTYOHANN AND M. KHALIL,  
„Variables in the Determination of Mercury by Cold Vapor Atomic Absorption“,  
Anal. Chem. **48**, 136-139 (1976)
- [61] E. MUNAF, M. GOTO AND D. ISHII,  
„Matrix Effects in the determination of mercury by Continuous Micro Flow - Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry in Alkaline Medium“,  
Fresenius Z. Anal. Chem. **334**, 115-117 (1989)

- [62] I. ROKKJAER, B. HOYER AND N. JENSEN,  
„Interference by Volatile Nitrogen Oxides in the Determination of Mercury by Flow Injection Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry“,  
Talanta **40**, 729-735 (1993)
- [63] E. SZMYD AND I. BARANOWSKA,  
„Elimination of interferences from Cu, Pb, Ag, Au, Pt, Pd and Se in the determination of mercury by CVAAS using sodium tetrahydroborate(III) reduction in copper concentrates“,  
Fresenius J. Anal. Chem. **350**, 178-180 (1994)
- [64] L. K. PRATT AND K. A. ELRICK,  
„Interference effects of selenium on the determination of mercury in natural waters using cold vapor / atomic absorption spectrometry“,  
Atom. Spectrosc. **8**, 170-171 (1987)
- [65] I. BRINDLE AND S. ZHENG,  
„A comparison of gas-liquid separators for the determination of mercury by cold-vapour sequential injection atomic absorption spectrometry“,  
Spectrochim. Acta **51B**, 1777-1780 (1996)
- [66] C. P. HANNA, P. E. HAIGH AND J. F. TYSON,  
„Examination of Separation Effeciencies of Mercury Vapour for Different Gas-Liquid Separators in Flow Injection Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry with Amalgam Preconcentration“,  
J. Anal. Atom. Spectrom. **8**, 585-590 (1993)
- [67] D. COSSA, J. SANJUAN, J. CLOUD P. B. STOCKWELL AND W. T. CORNS,  
„Automated Technique for Mercury Determination at Sub-nanogram per Liter Levels in Natural Waters“,  
J. Anal. Atom. Spectrom. **10**, 287-291 (1995)
- [68] Z. FANG, S. XU AND G. TAO,  
„Developments and Trends in Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry“,  
J. Anal. Atom. Spectrom. **11**, 1-24 (1996)

- [69] E. YAMADA, T. YAMADA AND M. SATO,  
„Determination of Trace Mercury in the Environmental Water Containing Iodide by Using Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry“,  
Anal. Sci. **8**, 863-868 (1992)
- [70] P. FREIMANN AND D. SCHMIDT,  
„Determination of Mercury in Seawater by Cold Vapour Atomic Absorption Spectrophotometry“,  
Fresenius Z. Anal. Chem. **313**, 200-202 (1982)
- [71] R. AHMED, K. MAY AND M. STOEPLER,  
„Ultratrace analysis of mercury (MM) in rain water using cold vapour atomic absorption spectrometry“,  
Fresenius Z. Anal. Chem. **326**, 510-516 (1987)
- [72] H. AGEMIAN AND J. DASILVA,  
„Automatic Method for the Determination of Total Mercury in Fresh and Saline Waters and Sediments“,  
Anal. Chim. Acta **104**, 285-291 (1979)
- [73] H.-D. PROJAHN, B. POHL UND U. STEEG,  
„Bestimmung von Quecksilber in Wasser und Abwasser nach DIN 38406, Teil 12“,  
GIT Fachz. Lab. **2**, 115-119 (1992)
- [74] E. MUNAF, T. TAKEUCHI, D. ISHII AND H. HARAGUCHI,  
„A Continuous Monitoring System for Total Mercury in Waste Water by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry and Continuous Microflow Analysis“,  
Anal. Sci. **7**, 605-609 (1991)
- [75] D. C. BAXTER AND W. FRECH,  
„Critical comparison of two standard digestion procedures for the determination of total mercury in natural water samples by cold vapour atomic absorption spectrometry“,  
Anal. Chim. Acta **236**, 377-384 (1990)

- [76] M. HORVAT, V. LUPSINA AND B. PIHLAR,  
„Determination of total mercury in coal fly ash by gold amalgamation cold vapour atomic absorption spectrometry“,  
Anal. Chim. Acta **243**, 71-79 (1991)
- [77] T. GUO AND J. BAASNER,  
„Determination of mercury in urine by flow-injection cold vapour atomic absorption spectrometry“,  
Anal. Chim. Acta **278**, 189-196 (1993)
- [78] I. A. BERGDAHL, A. SCHÜTZ AND G.-A. HANSSON,  
„Automated Determination of Inorganic Mercury in Blood after Sulfuric Acid Treatment Using Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry and an Inductively Heated Gold Trap“,  
Analyst **120**, 1205-1209 (1995)
- [79] J. TOFFALETTI AND J. SAVORY,  
„Use of Sodium Borohydride for Determination of Total Mercury in Urine by Atomic Absorption Spectrometry“,  
Anal. Chem. **47**, 2091-2095
- [80] U. STEEG UND B. POHL,  
„Die Bestimmung von Quecksilber in Körperflüssigkeiten“,  
GIT Lab. Med. **3**, 110-112 (1996)
- [81] C. P. HANNA AND J. F. TYSON,  
„Determination of Total Mercury in Waters and Urine by Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry Procedures Involving On- and Off-Line Oxidation of Organomercury Species“,  
Anal. Chem. **65**, 653-656 (1993)
- [82] B. WELZ, D. L. TSALEV AND M. SPERLING,  
„On-line microwave sample pretreatment for the determination of mercury in water and urine by flow-injection cold-vapour atomic absorption spectrometry“,  
Anal. Chim. Acta **261**, 91-103 (1992)

- [83] J. F. McMULLIN, J. G. PRITCHARD AND A. H. SIKONDARI,  
„Accuracy and Precision of the Determination of Mercury in Human Scalp Hair by  
Cold-vapour Atomic-absorption Spectrophotometry“,  
*Analyst* **107**, 803-814 (1982)
- [84] F. G. SANCHEZ, M. H. LOPEZ AND A. A. RUIZ DE DULANTO,  
„Determination of Mercury in Industrial Workplaces by Collection on Activated  
Carbon, Solvent Extraction and Cold-Vapour Atomic Absorption Spectrometry“,  
*Mikrochim. Acta.* **110**, 167-172 (1993)
- [85] S. LANDI AND F. FAGIOLI,  
„The adaption of the dichromate digestion method for total mercury determination by  
cold-vapor atomic absorption spectrometry to the analysis of soils, sediments and  
sludges“,  
*Anal. Chim. Acta* **298**, 363-374 (1994)
- [86] E. BULSKA, W. KANDLER, P. PASLAWSKI AND A. HULANICKI,  
„Atomic Absorption Spectrometric determination of Mercury in Soil Standard  
Reference Material Following Microwave Sample Pretreatment“,  
*Mikrochim. Acta* **119**, 137-146 (1995)
- [87] H. TASCHE, M. OTTO, T. GRÜNBERG, C. AHLEMAYER UND K. VON MÜHLENDAL,  
„Quecksilberanalytik im unteren Nanogrammbereich“,  
*GIT Fachz. Lab.* **5**, 411-413 (1993)
- [88] H. SAKAMOTO, T. TOMIYASU AND N. YONEHARA,  
„Differential Determination of Organic Mercury, Mercury(II) Oxide and Mercury(II)  
Sulfide in Sediments by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry“,  
*Anal. Sci.* **8**, 35-39 (1992)
- [89] A. BORTOLI, M. GEROTTO, M. MARCHIORI, H. MUNTAU AND A. REHNERT,  
„Critical Comparison of Methods of Mercury Determination in Fish“,  
*Mikrochim. Acta* **119**, 305-310 (1995)
- [90] K. MATSUNAGA AND S. TAKAHASHI,  
„Cold-vapor atomic absorption spectrometric determination of nanogram amounts of  
organic mercury in sediments or aquatic organisms“,  
*Anal. Chim. Acta* **87**, 487-489 (1976)

- [91] L. ZHU, J. LU AND X. LE,  
„Determination of Mercury in Environmental and Biological Samples by Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry“,  
Mikrochim. Acta **111**, 207-213 (1993)
- [92] T. NAKAHARA AND T. WASA,  
„Prior-Oxidation Procedure for the Determination of Iodine by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry“,  
Appl. Spectrosc. **41**, 1238-1242 (1987)
- [93] T. NAKAHARA, S. YAMADA AND T. WASA,  
„Selective determination of iodide and iodate in brine waters by atmospheric pressure helium microwave induced plasma atomic emission spectrometry with continuous-flow generation of volatile iodine“,  
Chem. Exp. **6**, 5-8 (1991)
- [94] T. NAKAHARA AND T. WASA,  
„Prior-Oxidation Procedure for the Determination of Total Iodine in Brines and Seawaters by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry“,  
Anal. Scienc. **4**, 223-225 (1988)
- [95] T. NAKAHARA AND T. MORI,  
„Analyte Volatilization Procedure for the Determination of Low Concentrations of Iodine by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry“,  
J. Anal. Atom. Spectrom. **9**, 159-165 (1994)
- [96] T. NAKAHARA AND T. WASA,  
„Feasibility study of indirect determination of iodine by helium microwave induced plasma atomic emission spectrometry of mercury“,  
Chem. Exp. **4**, 495-498 (1989)
- [97] T. NAKAHARA, S. YAMADA AND T. WASA,  
„Determination of Total Iodine in Brines and Seawaters by Atmospheric-Pressure Helium Microwave-Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry with Continuous-Flow Gas-Phase Sample Introduction“,  
Appl. Spectrosc. **45**, 1561-1563 (1991)

- [98] T. NAKAHARA, S. YAMADA AND T. WASA,  
„Continuous-Flow Determination of Trace Iodine by Atmospheric-Pressure Helium Microwave-Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry Using Generation of Volatile Iodine from Iodide“,  
Appl. Spectrosc. **44**, 1673-1678 (1990)
- [99] T. NAKAHARA AND T. WASA,  
„Indirect Determination of Iodine in Seawater and Brine by Atmospheric Pressure Helium Microwave Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry Using Continuous-Flow Cold-Vapor Generation of Mercury“,  
Microchem. J. **41**, 148-155 (1990)
- [100] T. NAKAHARA AND T. WASA,  
„Effect of acidity and reductant concentration on the indirect determination of iodine by helium microwave induced plasma atomic emission spectrometry“,  
Chem. Exp. **5**, 121-124 (1990)
- [101] A.-M. WIFLADT AND W.LUND,  
„Determination of iodine in seaweed and table salt by an indirect atomic-absorption method“,  
Talanta **36**, 395-399 (1989)
- [102] F.-S. SUN AND K. JULSHAMN,  
„An indirect determination of iodine using HGI<sub>n</sub> complexes and cold vapour atomic absorption determination of mercury“,  
Spectrochim. Acta **42B**, 889-894 (1987)
- [103] A. KULDVERE,  
„Indirect Determination of Iodine by Cold Vapour Atomic-absorption Spectrophotometry Using the Interference Effect of Iodine Against Mercury“,  
Analyst **107**, 1343-1349 (1982)
- [104] Y. ZHI-HE AND H. HUI-MING,  
„Determination of iodine by molecular absorption spectrometry of thallium iodide in the graphite furnace“,  
Spectrochim. Acta **44B**, 617-623 (1989)



- [105] K. DITTRICH UND S. SCHNEIDER,  
„Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer Verdampfung in einer Graphitrohrküvette – V. Bestimmung von Iodidspuren durch TII-Molekülabsorption“,  
Anal. Chim. Acta **115**, 201-209 (1980)
- [106] K. DITTRICH,  
„Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer Verdampfung in einer Graphitrohrküvette – I. Grundlagen der Methode und Untersuchungen über die Molekülabsorption von Ga- und In-Halogeniden“,  
Anal. Chim. Acta **97**, 59-68 (1978)
- [107] D. CHAKRABORTY AND K. DAS,  
„Indirect determination of iodate by atomic-absorption spectrophotometry“,  
Talanta **36**, 669-671 (1989)
- [108] R. KELLER, J.M. MERMET, M. OTTO AND H.M. WIDMER,  
„Analytical Chemistry“,  
Wiley - Verlag Chemie, Weinheim (1998)
- [109] J. BÖCKER,  
„Spektroskopie“,  
Vogel Buchverlag, Würzburg (1997)
- [110] G. R. KIRCHHOFF AND R. BUNSEN,  
„Chemical Analysis by Spectrum Observation“,  
Phil. Mag. **20**, 89-98, 106-109 (1860)
- [111] D. A. SKOOG UND J.J. LEARY,  
„Instrumentelle Analytik“,  
Springer Verlag, Berlin (1996)
- [112] J. A. C. BROEKAERT,  
„Plasma optical emission and mass spectrometry“,  
in: Z.B. Alfassi (ed.), Determination of Trace Elements,  
Verlag Chemie, Weinheim (1994)

- [113] A. J. BADEN FULLER,  
„Mikrowellen“,  
Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig (1974)
- [114] R.C. CULP AND K.C. NG,  
„Recent developments in analytical microwave - induced plasmas“,  
in: J. Sneddon (ed.), *Advances in Atomic Spectrometry*, JAI Press, Greenwich (1995)
- [115] J. A. C. BROEKAERT AND U. ENGEL,  
„Microwave - induced plasma systems in atomic spectroscopy“,  
*Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York (2001)
- [116] J.P. MATOUSEK, B.J. ORR AND M. SELBY,  
„Microwave - induced plasmas: implementation and application“,  
*Prog. Anal. Atom. Spectrosc.* **7**, 275-314 (1984)
- [117] M. M. ABDILLAHI,  
„Microwave - induced plasmas for trace elemental analysis“,  
*Int. Lab.* **18**, 16-24 (1988)
- [118] 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)
- [119] S. R. GOODE AND K. W. BAUGHMANN,  
„Review of instrumentation used to generate microwave-induced plasmas“,  
*Appl. Spectrosc.* **38**, 755-763 (1984)
- [120] O. ZINKE UND H. L. HARTNAGEL,  
„Lehrbuch der Hochfrequenztechnik“,  
Springer, Berlin (1987)
- [121] J. D. WINEFORDNER, E. P. WAGNER AND B. W. SMITH,  
„Status of and perspectives on microwave and glow discharges for spectrochemical  
analysis“,  
Plenary lecture, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **11**, 689-702 (1996)

- [122] A. T. ZANDER AND G. M. HIEFTJE,  
„Microwave - supported discharges“,  
Appl. Spectrosc. **35**, 357-371 (1981)
- [123] J. A. C. BROEKAERT, C. SCHICKLING AND N. H. BINGS,  
„Microwave plasmas for atomic spectrometry - state of the art and analytical  
applications“,  
GIT Fachz. Lab. **40**, 323-327 (1996)
- [124] B. D. QUIMBY AND J. J. SULLIVAN,  
„Evaluation of a microwave cavity, discharge tube and gas flow system for combined  
gas chromatography - atomic emission detection“,  
Anal. Chem. **62**, 1027-1034 (1990)
- [125] R. L. FIROR,  
„Multi-element detection using GC - atomic - emission spectroscopy“,  
Int. Lab. **19**, 44-52 (1989)
- [126] T. BANDEMER,  
„Element - selective GC detection by AES“,  
Int. Lab. **20**, 28-35 (1990)
- [127] T.B. REED,  
„Induction-coupled plasma torch“,  
J. Appl. Phys. **32**, 821-824 (1961)
- [128] 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)
- [129] S. GREENFIELD, I.L. JONES AND C.T. BERRY,  
„High pressure plasma as spectroscopic emission sources“,  
Analyst **89**, 713-720 (1964)

- [130] 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)
- [131] C. I. M. BEENAKKER,  
„A cavity for microwave - induced plasmas operated in helium and argon at  
atmospheric pressure“,  
Spectrochim. Acta **31B**, 483-486 (1976)
- [132] A. DISAM, P. TSCHÖPEL UND G. TÖLG,  
„Emissionsspektrometrische Bestimmung von Elementspuren in wäßrigen Lösungen  
mit einem mantelgasstabilisierten, kapazitiv angekoppelten Mikrowellenplasma“,  
Fresenius Z. Anal. Chem. **310**, 131-143 (1982)
- [133] M. SELBY AND G. M. HIEFTJE,  
„Taming the surfatron“,  
Spectrochim. Acta **42B**, 285-298 (1987)
- [134] M. D. LUQUE DE CASTRO AND L. GÁMIZ-GARCIA,  
„Miniaturisation: a well - defined trend in separation and preconcentration  
techniques“,  
Anal. Chim. Acta **351**, 23-40 (1997)
- [135] S. C. JAKEWAY, A. J. DE MELLO AND E. L. RUSSEL,  
„Miniaturized total analysis systems for biological analysis“,  
Fresenius J. Anal. Chem. **366**, 525-539 (2000)
- [136] S. J. HASWELL,  
„Development and operating characteristics of micro flow injection analysis systems  
based on electroosmotic flow“,  
Analyst **122**, 1R-10R (1997)
- [137] A. MANZ, N. GRABER AND H. M. WIDMER,  
„Miniaturized total chemical analysis systems: a novel concept for chemical sensing“,  
Sensors and Actuators **B1**, 244-248 (1990)

- [138] H. T. G. VAN LINTEL, F. C. M. VAN DE POL AND S. BOUWSTRA,  
„A piezoelectric micropump based on micromachining of silicon“,  
Sensors and Actuators **15**, 153-167 (1988)
- [139] H. J. ACHE,  
„Chemical microanalytical systems: objectives and latest developments“,  
Fresenius J. Anal. Chem. **355**, 467-474 (1996)
- [140] M. MCENERY, A. TAN, J. ALDERMAN, J. PATTERSON, S. C. O'MATHUNA AND  
J.D. GLENNON,  
„Liquid chromatography on - chip: progression towards a  $\mu$ -total analysis system“,  
Analyst **125**, 25-27 (2000)
- [141] S. C. TERRY, J. H. JERMAN AND J. B. ANGELL,  
„A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer“,  
IEEE Trans. Electron Devices **ED-26**, 1880-1886 (1979)
- [142] J. D. HARISSON AND A. VAN DEN BERG (eds.),  
„Micro total analysis systems '98“,  
MESA, Kluwer Academics Publishers, Dordrecht (1998)
- [143] A. VAN DEN BERG AND P. BERGVELD (eds.),  
„Micro total analysis systems“,  
MESA, Kluwer Academics Publishers, Dordrecht (1994)
- [144] H. BECKER UND C. GÄRTNER,  
„Mikrosystemtechnik in den Life Sciences“,  
Phys. Blätter **55**, 51-53 (1999)
- [145] D.J. HARRISON, A. MANZ, Z. FAN, H. LÜDI AND H. M. WIDMER,  
„Capillary electrophoresis and sample injection systems integrated on a planar glass  
chip“,  
Anal. Chem. **64**, 1926-1932 (1992)
- [146] G. OCVIRK, E. VERPOORTE, A. MANZ, M. GRASSERBAUER AND H. M. WIDMER,  
„High performance liquid chromatography partially integrated onto a silicon chip“,  
Anal. Methods. Instrum. **2**, 74-82

- [147] J. FRANZKE, M.-T. BRATESCU, D. VEZA AND K. NIEMAX,  
„Impedance laser spectroscopy in a small RF - excited neon discharge“,  
Mikrochim. Acta. **113**, 349-355 (1994)
- [148] J. C. T. EIJKEL, H. STOERI AND A. MANZ,  
„A molecular emission detector on a chip employing a direct current microplasma“,  
Anal. Chem. **71**, 2600-2606 (1999)
- [149] A. M. BILGIÇ,  
„Microwave Induced Plasma Sources at Atmospheric Pressure and Atomic  
Spectroscopy“,  
Dissertation, Universität Dortmund (2000)
- [150] J. A. C. BROEKAERT,  
„Neue Impulse für die Atomspektrometrie durch Flugzeitmassenspektrometer und  
Mikroplasmen“,  
GIT Laborfachzeitschrift **43**, 1066-1069 (1999)
- [151] U. ENGEL, A. M. BILGIÇ, O. HAASE, E. VOGES AND J. A. C. BROEKAERT,  
„A new low - power microwave plasma source based on microchip technology for the  
optical emission spectrometric determination of mercury“,  
Posterbeitrag, XXXI. CSI, Ankara (1999)
- [152] A. M. BILGIÇ, U. ENGEL, E. VOGES AND J. A. C. BROEKAERT,  
„Recent developments of miniaturized microwave induced plasma sources -modelling  
and applications“,  
Book of Abstracts, 2000 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry,  
Fort Lauderdale, Florida (2000)
- [153] A.M. BILGIÇ, E. VOGES, U. ENGEL AND J.A.C. BROEKAERT,  
„A low - power 2.45 GHz microwave induced plasma source at atmospheric pressure  
based on microstrip technology“,  
J. Anal. Atom. Spectrom. **15**, 579-580 (2000)

- [154] DIN 38402, Teil 51:  
„Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Allgemeine Angaben (Gruppe A), Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A51)“  
Verlag Chemie, Weinheim (1973)
- [155] S. KROMIDAS,  
„Qualität im analytischen Labor“,  
Verlag Chemie, Weinheim (1995)
- [156] H. KAISER UND H. SPECKER,  
„Bewertung und Vergleich von Analyseverfahren“,  
Fresenius Z. Anal. Chem. **149**, 46-66 (1956)
- [157] J.W. OLESIK AND G.M. HIEFTJE,  
„Optical imaging spectrometers“,  
Anal. Chem. **57**, 2049-2055 (1985)
- [158] J.F. MERMET,  
„Spectroscopic diagnostics: basic concepts in inductively coupled plasma emission spectroscopy“,  
in ICP- AES, Part 2, P. W. J. M. Boumans (eds.), Wiley and Sons, New York (1987)
- [159] A. MONTASER AND D.W. GOLIGHTLY,  
„Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry“,  
Verlag Chemie, Weinheim (1992)
- [160] B.M. SPENCER, B.W. SMITH AND J.D. WINEFORDNER,  
„Diagnostics in a high - flow - rate ( $> 6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ) helium capacitively coupled microwave plasma: aqueous versus organic solution“,  
Appl. Spectrosc. **48**, 289-296 (1994)
- [161] I. ISHII, M. CAI, A. MONTASER, B.A. PALMER AND L.R. LAYMAN,  
„Rotational temperatures of argon - nitrogen ICP discharges measured by high - resolution Fourier transform spectrometry“,  
Spectrochim. Acta **49B**, 1111-1119 (1994)

- [162] G.H. DIEKE AND H.M. CROSSWHITE,  
„The ultraviolet bands of OH - fundamental data“,  
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **2**, 97-199 (1962)
- [163] M.M. RAHMAN AND M.W. BLADES,  
„Atmospheric pressure, radio frequency, parallel plate capacitively coupled plasma-  
excitation temperatures and analytical figures of merit“,  
Spectrochim. Acta **52B**, 1983-1993 (1997)
- [164] S. NAKAMURA,  
„Evidence for the distribution of iron atoms in argon inductively coupled plasmas  
according to the Boltzmann population“,  
J. Anal. Atom. Spectrom. **10**, 467-469 (1995)
- [165] C. DOUBRAVA AND M. KAY,  
„Advanced laboratory applications of PCs“,  
Int. Lab. **24**, 24-28 (1994)
- [166] A. KRAUß, U. WEIMAR AND W. GÖPEL,  
„LabView™ for sensor data acquisition“,  
Trends Anal. Chem. **18**, 312-318 (1999)
- [167] A.G. HOWARD,  
„(Boro)hydride techniques in trace element speciation“,  
J. Anal. Atom. Spectrom. **12**, 267-272 (1997)
- [168] V.I. RIGIN AND G.N. VERKHOTUROV,  
„Atomic absorption determination of arsenic using prior electrochemical reduction“,  
Zh. Anal. Khim. **32**, 1965-1968 (1977)
- [169] 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).



- [170] L.J. JERRELL, M.R. DUNN, J.E. ANDERSON AND H.B. FANNIN,  
„Low-power inductively coupled plasma source for element - selective atomic  
emission detection in gas chromatography“,  
Appl. Spectrosc. **53**, 245-248 (1999)
- [171] K.A. WAGNER, K.E. LEVINE AND B.T. JONES,  
„A simple, low cost, multielement atomic absorption spectrometer with a tungsten coil  
atomizer“,  
Spectrochim. Acta. **53B**, 1507-1516 (1998)
- [172] S. FLOREK, H. BECKER-ROß AND T. FLOREK,  
„Adaptation of an echelle spectrograph to a large CCD detector“,  
Fresenius J. Anal. Chem. **355**, 269-271 (1996)
- [173] H. BECKER-ROß AND S.V. FLOREK,  
„Echelle spectrometers and charge-coupled devices“,  
Spectrochim. Acta. **52B**, 1367-1375 (1997).
- [174] H. BECKER-ROß,  
„Auf Spurensuche mit der elektronischen Photoplatte“,  
Uni Report - Forschung der Universität Dortmund **28**, 38-39 (1998).

## Lebenslauf

Name: Oliver Haase  
Geburtsdatum: 15.10.1969  
Geburtsort: Dortmund  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: verheiratet

## Schulbildung

07.1976 – 06.1980 Dudenroth Grundschule, Holzwickede  
07.1980 – 08.1986 Pestalozzi Gymnasium, Unna  
09.1986 – 12.1986 Highschool in Birmingham, Alabama, USA  
01.1987 – 05.1989 Pestalozzi Gymnasium, Unna

## Grundwehrdienst

06.1989 – 08.1990 Heeresflugplatzkommandantur 102, Bückeburg

## Hochschulstudium

09.1990 – 10.1992 Universität Dortmund: Grundstudium der Chemie  
11.1992 – 08.1996 Universität Dortmund: Hauptstudium der Chemie  
09.1996 – 03.1997 Universität Dortmund: Diplomarbeit im AK Analytische Chemie  
Thema: „Bestimmung von Hg im Spuren- und Ultraspurenbereich in Gegenwart hoher Salzfrachten mittels Fließinjektions-Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (FI-CV AAS)“  
04.1997 – 04.2000 Promotion im AK Analytische Chemie der Universität Dortmund  
Thema: „Anwendung und Interferenzen der Fließinjektions-Kaltdampftechnik zur Bestimmung von Quecksilber und Iodid“  
Experimenteller Teil  
12.2000 – 01.2001 Promotion im AK Analytische Chemie der Universität Dortmund  
Schriftlicher Teil

## Berufserfahrung

05.1997 – 11.1999 Universität Dortmund, wissenschaftliche Hilfskraft  
05.2000 – 11.2000 Texas Environmental Analytical Laboratories, Freeport, Texas, USA  
Forschungstätigkeit in analytischer Chemie im Auftrag der Dow Deutschland Inc., Stade  
Seit 02.2001 Accenture GmbH, Düsseldorf  
Unternehmensberater im Bereich Chemie / Ressourcen