

Entwicklung von Analysenverfahren zur Bestimmung von Antimonspezies

mit

EC-HG-LT-GC-AAS

und

HG-CT-GC-MIP-AES

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Maik Cordes

geboren am 02.05.1969 in Nienburg/Weser

2001

Referent: P. D. Dr. N. Ulrich

Korreferent: Prof. Dr. G. Wunsch

Tag der Promotion: 27.04.2001

Veröffentlichung: Mai 2001

Rien ne sert de courir,
mieux vaut partir à point.

(Es nützt nichts zu rennen,
es ist besser,
rechtzeitig aufzubrechen)

Französisches Sprichwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1996 bis März 2001 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter der Anleitung von Frau Priv.-Doz. Dr. N. Ulrich durchgeführt.

Frau Priv.-Doz. Dr. N. Ulrich möchte ich für die vielen Anregungen zu dieser Arbeit, ihr fortwährendes starkes Interesse, ihre Unterstützung und ihre stete Diskussionsbereitschaft sowie die gute Zusammenarbeit danken.

Herrn Prof. Wünsch danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Allen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises danke ich für die gute Zusammenarbeit, das angenehme Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft zur Lösung aller Probleme.

Der mechanischen und elektrischen Werkstatt sowie der ehemaligen Glasbläserei gilt mein Dank für die Anfertigung vieler Spezialteile und die Reparatur von defekten Bauteilen.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, denn ohne Ihre Unterstützung wären weder das Studium noch diese Arbeit zustande gekommen.

Kurzzusammenfassung

Die Speziesanalytik hat in der letzten Zeit zunehmend an Bedeutung gewonnen. Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, das von Antimonspezies ausgehende Gefährdungspotential in der Umwelt abzuschätzen, sowie vorhandene Theorien zu überprüfen.

Es werden Verfahren für die Antimonspeziesanalytik vorgestellt, die es erlauben, organische und anorganische Spezies zu trennen und zu detektieren. Diese beruhen auf der Reduktion von Antimonspezies in einem Batchreaktor und der anschließenden gaschromatographischen Trennung. Weiterhin werden Spezies, die nicht käuflich zu erwerben sind, synthetisiert und charakterisiert.

Bei den vorgestellten Verfahren handelt es sich um die elektrochemische Reduktion mit Tieftemperatur Gaschromatographie und Atomabsorptionsspektrometrie (EC-HG-LT-GC-AAS) und die Reduktion mit Natriumborhydrid, Cryofokussierung mit gaschromatographischer Trennung und Detektion mit mikrowelleninduziertem Plasma Atomemissionsspektrometrie (HG-CF-GC-MIP-AES). Die Ergebnisse zeigen, dass diese Systeme für die Speziesanalytik von Antimon geeignet sind.

Antimon, Speziesanalytik, Gaschromatographie,

Abstract

In the past the speciation analysis has become more and more important. This work helps to estimate the possible risks for the environment and verify the existing theories.

Methods are introduced, which allow to separate and detect the organic and inorganic species of antimony by reduction of the antimony species in a batch reactor followed by gas chromatographic separation. Those species, which are not commercially available, are synthesised and characterised.

The methods are Electrochemical Hydride Generation-Low Temperature Gas Chromatography-Atomic Absorption Spectrometry (EC-HG-LT-GC-AAS) and Hydride Generation-Cryo Focussation-Gas Chromatography-Microwave Induced Plasma-Atomic Emission Spectrometry (HG-CF-GC-MIP-AES). As the results show, these methods are suitable for the speciation analysis of antimony.

antimony, speciation, gas chromatography

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
CE	Kapillar-Elektrophorese (Capillar Eletrophoreses)
CT	Cryo-Fokussierung (Cryo-Trapping)
DIN	Deutsches Institut für Normung
EC	Elektrochemisch (Electro Chemical)
FIAS	Fließinjektionsanalyse-System
GC	Gaschromatographie
HG-AAS	Hydridbildungs-AAS (Hydridgeneration-AAS)
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie (High Performance Liquid Chromatography)
IC	Ionenchromatographie
ICP-AES	Induktiv gekoppelte Plasma-Atomemissionsspektrometrie (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spetrometry)
ICP-MS	Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie
LT	Tieftemperatur (Low Temperature)
MIP	Mikrowelleninduziertes Plasma
MIP-AES	Mikrowelleninduziertes Plasma-Atomemissionsspektrometrie
MIP-MS	Mikrowelleninduziertes Plasma-Massenspektrometrie
MS	Massenspektrometrie
NWG	Nachweisgrenze

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Speziesanalytik	2
1.2 Antimon in der Umwelt	3
2 Grundlagen	10
2.1 Grundlagen der Atomabsorptionsspektrometrie	10
2.1.1 Atomspektren	10
2.1.2 Beziehung zwischen Linienintensität, Absorption und der Stoffmenge	12
2.1.3 Anregungstechniken für die Atomabsorptionsspektrometrie	15
2.2 Plasmen	20
2.2.1 Theoretische Grundlagen	20
2.2.2 Temperaturbegriffe und -bestimmung im Plasma	24
2.2.3 Laborplasmen	27
2.2.4 Mikrowellenplasmen	30
2.2.5 Ausbreitung von Welle	31
2.2.6 Mikrowelleninduzierte Plasmen (MIP)	35
2.2.7 Mikrowellen Plasma Torch (MPT)	38
2.3 Gaschromatographie	45
2.3.1 Grundlagen der Gaschromatographie	45
2.3.2 Verteilungs-Gaschromatographie	46
2.3.3 Das Chromatogramm	47
2.3.4 Theoretisches Trennstufenmodell (Plate Theorie)	50
3 Experimentelle Ergebnisse	56
3.1 Synthese organischer Antimonverbindungen	56
3.1.1 Darstellung von Trimethylantimondibromid (CH₃)₃SbBr₂	58
3.2 Herstellung von gepackten Säulen	65
3.2.1 Träger und Adsorptionsmittel	65
3.2.2 Trennflüssigkeit	67
3.3 Determination von Antimon mit Hydrid-AAS	69
3.3.1 Auswahl eines für die Problemstellung geeigneten Analysesystems	70
3.3.2 Charakterisierung der Antimonbestimmung mit Hydrid-AAS	79
3.3.3 Zusammenfassung	99

3.4 Elektrochemische Hydrierung	101
3.4.1 Entwicklung eines Batchreaktors	101
3.5.2 Wahl einer geeigneten Kathode	105
3.4.3 Zusammenfassung	115
3.5 Mikrowelleninduziertes Plasma Atomemissionsspektrometrie	117
3.5.1 MIP-AES	117
3.5.2 HG-GC-MIP-AES	126
3.5.3 Qualitative Beschreibung des Analysystems	130
3.5.4 Speziierung von Antimon mit HG-CT-GC-MIP-AES	133
3.5.5 Einfluss des Packungsmaterials	136
3.5.6 Quantitative Beschreibung des Analysystems	138
3.5.7 Zusammenfassung	141
3.6 Mikrowelleninduziertes Plasma-Massenspektrometrie	143
3.6.1 Umbau des ICP-MS für den Betrieb mit einem Mikrowellenplasma	143
3.6.2 Argonmikrowellenplasma	146
3.6.3 Helium Mikrowellenplasma	147
3.6.4 Zusammenfassung	148
4 Zusammenfassung	150
Anhang	154
Alphabetisches Literaturverzeichnis	157

1 Einleitung

1.1 Speziesanalytik

Es hat sich in der Vergangenheit bei Untersuchungen immer wieder gezeigt, dass die Kenntnis der Gesamtgehalte von z.B. Schwermetallen nicht ausreicht, um deren Mobilität und Verfügbarkeit sowie die möglichen Effekte dieser Elemente auf biologische Systeme zu erklären. Das wesentliche Problem stellt dabei die hohe Komplexität realer Matrizen dar. Die Anwendung spektroskopischer Methoden allein reicht im allgemeinen nicht aus, um solche Fragestellungen zu lösen, die zusätzliche Anwendung von Trennmethoden ist unabdingbar.

Nach der Trennung bieten sich prinzipiell zwei Wege zur Bestimmung und Charakterisierung der Spezies an; das Sammeln von Fraktionen mit anschließender Detektion, die Off-Line-Kopplung, und die direkt der Trennung nachgeschaltete Detektion, die On-Line-Kopplung. On-Line-Kopplungen führen in vergleichsweise kurzer Zeit zu Ergebnissen und bieten sich für kleine Analytmengen und für empfindliche Elementspezies an.

Als geeignete Trennmethoden haben sich sowohl gas- und flüssigchromatographische als auch kapillarelektrophoretische Verfahren erwiesen. Als Detektionsmethoden sind sowohl atomspektrometrische Methoden als auch kontinuierliche photo- und fluorimetrische Durchflussverfahren zu nennen.

Bei der Speziesanalytik, genauer der Elementspeziesanalytik unterscheidet man zwischen vier verschiedenen Arten von Spezies.

Als erstes sind die Oxidationsstufen-Spezies zu nennen. Diese sind die einfachste und bekannteste Form der Spezies, die nach den Oxidationsstufen eines Elementes in Abhängigkeit von Umgebungsbedingungen unterschieden werden. Ein Beispiel hierzu ist die Unterscheidung von Chrom in den Oxidationsstufen Cr(III) und Cr(VI). Das dreiwertige Chrom ist ein essentielles Spurenelement, während das sechswertige als toxisch gilt.

Die physikalisch gebundenen Spezies bezeichnen Elemente, die durch Adsorption an festen Oberflächen oder Inklusion in feste oder flüssige Strukturen zu Spezies werden. Der Einschluss von Schwermetallen in Kristallstrukturen ist ein Beispiel dafür.

Höhermolekulare Spezies sind Metalloporphyrine, Metalloproteine und Metallothioneine. Diese besitzen ein Molekulargewicht zwischen 1000 g/mol und 10.000 g/mol und sind in der Lage, Schwermetalle in vivo zu binden und übernehmen damit unter anderem Entgiftungsfunktionen.

Die letzte Gruppe sind die niedermolekularen Spezies. Die wichtigste Gruppe in Umweltmatrices und biologischen Proben sind Alkylverbindungen der Elemente Blei, Arsen, Antimon, Zinn und Quecksilber. Die Eigenschaften der Elemente können sich durch eine oder mehrere Alkylgruppen stark verändern. Die Bioverfügbarkeit der Spezies ändert sich beim Übergang vom ionischen in den alkylierten Zustand drastisch, da sich damit die Hydrophilie, die Transporteigenschaften, die Löslichkeit und das Redoxverhalten ändern. Gleichzeitig ändert sich auch die Toxizität der Spezies, so ist z.B. die Toxizität von Methylquecksilber deutlich höher als die Toxizität eines hydratisierten Hg(II)-Ions. Bekanntestes Beispiel für das Element Quecksilber ist die sogenannte Minamata-Krankheit [1]. Diese trat 1956 erstmals in der japanischen Stadt Minamata auf, und ist auf die Vergiftung mit Fischfleisch, das einen hohen Gehalt an Methylquecksilber hatten, zurückzuführen. Das Quecksilber gelangte über das Abwasser einer Fabrik in die Bucht von Minamata, wurde dort von Bakterien methyliert und gelangte in die Nahrungskette. Aufgrund einer höheren Lipidlöslichkeit von Methylquecksilber konnte sich dieses im Fettgewebe der Fische anreichern und führte beim Verzehr der Fische zur Vergiftung.

Im Gegensatz dazu sind die anorganischen Arsenverbindungen, besonders die dreiwertigen deutlich toxischer als die Methylarsonsäuren; dem Arsenobetain, das hauptsächlich in Fischen vorkommt, wird sogar praktisch keine Toxizität mehr zugeschrieben.

Bei dem Element Antimon ist die Toxizität wie für das Element Arsen bei dem dreiwertigen Ion höher als bei dem fünfwertigen, die methylierten Spezies sollen dagegen weniger toxisch sein.

[1] D'Itri, F.M., Environ. Monitor Assessm., 19, 1991, S.165

1.2 Antimon in der Umwelt

Antimon befindet sich in der 5. Hauptgruppe zwischen den Elementen Arsen und Bismut. Es bildet die Oxidationsstufen +5, +3, 0 und -3 und wird als Halbmetall bezeichnet. Es besitzt zwei stabile Isotope mit den Massen 121 (57,25%) und 123 (42,75%), die relative Atommasse beträgt 121,76. Reines Antimon ist eine silbrig weiße, grobkristalline und spröde Substanz mit einer Dichte von 6,69 g/cm³. Es ist ein guter elektrischer Leiter, schmilzt bei 630,5°C und siedet bei 1635°C.

Schon 3000 Jahre v. Chr. kannten die Chinesen das Metall, Antimonbronzen wurden bereits im Alten Ägypten verwendet. Die Darstellung des reinen Metalls gelang jedoch erst im Jahr 1780.

Verbindungen wie das Antimonit und andere Antimonverbindungen wurden im Mittelalter als Schönheits- und Arzneimittel verwendet. Heute wird metallisches Antimon als Zugabe von Legierungen verwendet, um eine größere Härte und Korrosionsfestigkeit zu erreichen. Antimontrioxid weist hingegen feuerhemmende Eigenschaften auf und wird Lacken, Kunststoffen, Gummi, Textilien und Papier zugesetzt.

Antimon kommt in der Natur in Form von Antimonsulfiden (vor allem dem Antimonglanz), Metallantimoniden und Antimonoxiden vor. Der Anteil an Antimon in der Erdkruste wird mit 0,2 g/t [1], 0,3 g/t [2] und 0,65 g/t [3] angegeben. Die wichtigsten Lagerstätten liegen in Südchina, Bolivien, Südafrika, Russland sowie Mexiko und werden auf 4,5 bis 6 Millionen Tonnen geschätzt, wobei allein das Vorkommen in China 3,5 bis 4 Millionen Tonnen beträgt. Die Weltjahresproduktion lag in den 80ern bei ca. 70.000 t/Jahr [4], ist aber in den letzten Jahren auf ca. 33.000 t/Jahr gesunken [5]. Dies ist zum Teil auf die gestiegene Recycling-Rate zurückzuführen, so wurden 1990 z. B. in den Niederlanden ca. 30 % [6] und in den USA ca. 50 % [4] des Antimonbedarfs über Recycling abgedeckt.

Die Antimonprodukte kann man in drei große Gruppen einteilen; hierbei handelt es sich um die metallischen Produkte, die nichtmetallischen Produkte und feuerhemmende Produkte.

Zur ersten Gruppe zählen die Legierungen, hier vor allem Legierungen aus Blei und Antimon mit Antimonkonzentrationen bis 25 %. Die wichtigsten Anwendungen sind Batterien und Munition.

Zu der Gruppe der nichtmetallischen Produkte gehören Katalysatoren, Halbleiter, Entfärbungs- und Trübungsmittel für Spezialgläser sowie Farbstoffe.

Die wichtigste Applikation für Antimon mit einem Anteil von über 50 % sind feuerhemmende Produkte, denen Antimon als Antimontrioxid zugesetzt wird. Dieses wird Kunststoffen, Gummi, Elastomeren, Textilien und Papieren beigemischt, um die Entflammbarkeit zu verringern. Erstaunlicherweise besitzt Antimontrioxid keine feuerhemmende Wirkung, lediglich in Verbindung mit anderen, vor allem halogenierten organischen Verbindungen, kann es die Entflammbarkeit deutlich senken.

Der wachsende Verbrauch von Antimon im Bereich der schwer entflammaren Stoffe führt zu einem Anstieg der Antimonkonzentration im Hausmüll, wobei man davon ausgeht, dass 80 % des Antimons im Hausmüll durch den Einsatz als feuerhemmende Substanz dorthin gelangt ist [7]. Untersuchungen in den Niederlanden haben ergeben, dass sich im Hausmüll 5,2 mg Antimon pro kg Trockenmüll befinden [8].

Deutlich höhere Antimongehalte findet man bei der Untersuchung von gemischtem Müll, wie er in Müllverbrennungsanlagen vorliegt. Bei einer Studie über das Müllheizkraftwerk in Bamberg wurden durchschnittliche Antimonkonzentrationen von über 40 mg/kg gemessen [9, 10]. Der Müll dieser Anlage setzt sich zu 43 % aus Industrieabfällen, zu 44 % aus städtischen Abfällen und zu 13 % aus Schlacken zusammen.

Ein weiterer Eintrag von Antimon in die Umwelt geschieht über den Abbau von Stoffen mit einer größeren wirtschaftlichen Bedeutung. So kommt Antimon als beibrechendes Mineral in Blei-, Kupfer- und Silbererzen vor. Bei einer Biomonitoring-Untersuchung im Pfälzer Bergland wurden Bodenproben mit deutlich erhöhten Gehalten an Quecksilber, Arsen und Antimon gefunden, wobei der Antimongehalt zwischen $< 0,1$ mg/kg und 776 mg/kg schwankte [11]. In dieser Region wurde vom 15. bis teilweise ins 20. Jahrhundert Quecksilber abgebaut. Neben Zinnober und Quecksilberamalgamen wurden auch sulfidische Minerale von Arsen und Antimon sowie Fahlerze gefunden.

Eine weitere wichtige Quelle für den Eintrag von Antimon in die Umwelt ist die Verbrennung fossiler Brennstoffe [12, 13, 14].

Zusätzlich zu dem von Menschen verursachten Eintrag von Antimon gelangt Antimon durch den Ausbruch von Vulkanen [15], Gesteinsverwitterungen sowie durch Erosion [16] in die Umwelt.

Da man nun herausgefunden hatte, dass und in welchen Mengen Antimon in die Umwelt gelangt, stellte sich die Frage, was mit dem Antimon geschieht. Wird es im Boden immobilisiert, ist es bioverfügbar, wird es dabei umgewandelt, oder bleibt es in der Form, in der es in die Biosphäre gelangt ist?

Untersuchungen an Huminsäuren haben gezeigt, dass Antimon an diesen immobilisiert werden kann, jedoch nur eine Affinität von Antimon(III) an Huminsäuren existiert [17].

Hierbei können bis zu 10 nmol Antimon pro g Huminsäure gebunden werden.

Eine weitere Möglichkeit, mehr über den Weg des Antimon zu erfahren, bietet sich beim Austritt des radioaktiven Antimonisotopes ^{125}Sb aus Kernkraftwerken. Hierbei konnte die Spur des Antimon über den Boden [18], Pflanzen [19] bis hin in kleine Säugetiere [20, 21] nachvollzogen werden.

Es hatte sich jedoch auch gezeigt, dass Transport, Akkumulation und Umwandlung von Antimon in der Umwelt sehr gering sind im Vergleich zu anderen Elementen wie z.B. dem Arsen. Es kann daher davon ausgegangen werden kann, dass die gefundenen Ergebnisse eher auf eine unabhängige Aufnahme von Antimon durch Inhalation und Absorption, als durch eine Aufnahme über die Nahrungskette zurückzuführen sind [22].

Trotz dieser Tatsache wurden bei Untersuchungen von Seewasser im Golf von Mexiko [23, 24] von Wasserproben aus der Ostsee [25], von Sedimenten aus deutschen Häfen und Flüssen [26] und von Bodenproben stark kontaminierter Böden [27] neben den anorganischen Antimonspezies auch organische Spezies von Antimon gefunden.

Dazu zählten die Mono-, Di- und Trimethylantimonverbindungen. Diese Tatsache sowie die 1997 im Labor durchgeführte biologische Methylierung von Antimonverbindungen mit Hilfe ausgewählter Bakterienstämme [28] erbrachten den Beweis für die 1976 aufgestellte Theorie von Parris und Brinkmann [29] über die biologische Mobilität von Antimon und Antimonverbindungen.

Das in Abbildung 1 dargestellte Schema zeigt den damals für Arsen bekannten und für Antimon postulierten Verlauf der Umwandlung von einer anorganischen Chemikalie zur bioverfügbaren Substanz.

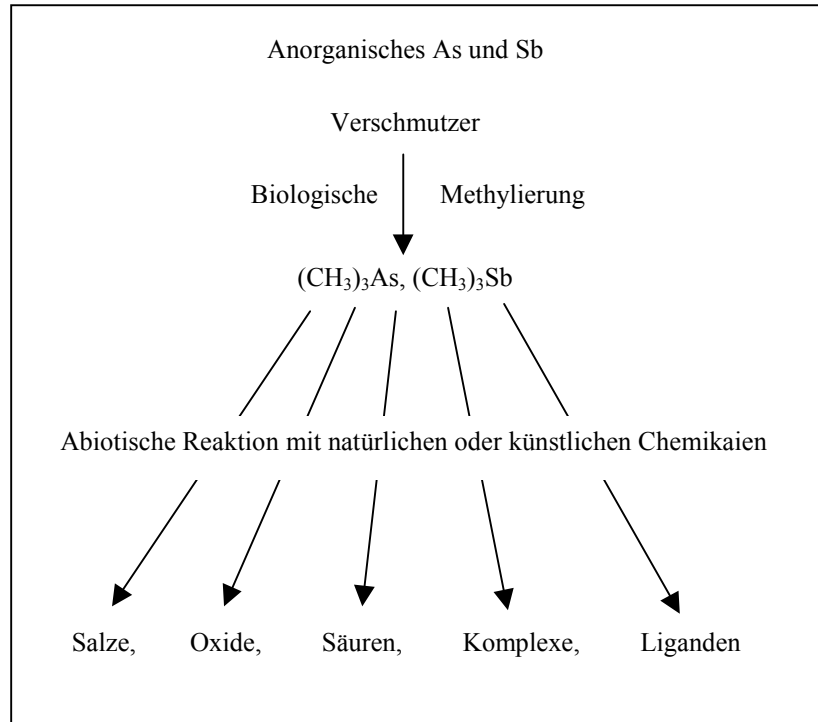


Abb. 1: Schema zur biologischen Verfügbarkeit von Arsen und Antimon

Da das Vorhandensein von alkylierten Antimonverbindungen in der Natur nachgewiesen wurde und so der Nachweis für die biologische Alkylierung erbracht ist, soll in dieser Arbeit dazu beigetragen werden, die Theorien zu überprüfen und das Gefährdungspotential besser abzuschätzen.

Für diese Untersuchungen bieten sich verschiedene Analysemethoden an. In Tabelle 1 ist eine Zusammenstellung von analytischen Methoden für die Speziierung von organischen und anorganischen Antimonspezies dargestellt.

Tabelle 1: Bisher untersuchte Kopplungen für die Antimonspeziesanalytik

Trennung	Detektion
GC	ICP-MS [30]
HPLC	ICP-MS [31]
IC	ICP-MS [32]
IC	ICP-AES [27]
CE	ICP-MS [33]
GC	HG-AAS [23]

Bei diesen Methoden wurde die chromatographische Trennung mit einem elementspezifischen Detektor gekoppelt.

In dieser Arbeit sollte ein Analyseverfahren entwickelt werden, welches die Trennung von anorganischen und organischen Antimonspezies ermöglicht, es sollte eine gute Nachweisgrenze durch Anreicherung der Analyten erreicht werden und evtl. bei flüssigen Proben auf eine weitere Probenvorbereitung verzichtet werden können.

-
- [1] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Volume 3, pp.367-407, John Wiley & Sons, New York 1992
- [2] Ullmans Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 8, "Antimon und Antimonverbindungen", pp. 1-17, Verlag Chemie, Weinheim 1974
- [3] Metallische Rohstoffe von Antimon bis Zirkonium, pp. 91-94, R. Saager, Bank Vontobel Verlag, Zürich 1984
- [4] P. Crowson, "Minerals Handbook 1992-1993", Stockton Press, New York 1992
- [5] Metals and Minerals Annual Review - 1994, The Mining Journal Ltd, London 1994, pp 76-77
- [6] Sloof, W., Bont, P.F.H., Hesse, J.M., Loos, B., "Exploratory Report Antimony and Antimony Compounds", Dutch National Institute of Public Health and Environmental Protection (R.I.V.M.), Report No. 710401020, October 1992

- [7] Nakamura, K., Kinishita, S., Takatuki, H., "The origin and behaviour of lead, cadmium and antimony in MSW incinerators, Seminar on cycle and stabilization technologies of MSW incineration residues", 5-8 March 1996, Kyoto Research Park, Japan
- [8] van de Beck, A.I.M., Cornelissen, A.A.J., Aalders, T.G., Dutch National Institute of Public Health and Environmental Protection (R.I.V.M.), Report No738505007, 1989
- [9] Reimann, D.O., "Heavy metals in domestic refuse and their distribution in incinerator residues", *Waste Management and Research* 7, 57-62, 1989
- [10] Reimann, D.O., "Antimon (Sb) - im Abfall sowie quantitativer Vergleich zu weiteren Restabfallinhaltsstoffen" Kurzbericht UO1/539A/AM, Dezember 1995
- [11] Gebel, T. Schäfer, J., Beuermann, I., von Platen, H., Dunkelberg, H., Biomonitoring-Untersuchungen bei Personen in Wohngebieten mit erhöhten Bodenwerten an Quecksilber, Arsen und Antimon, *Forum Städte - Hygiene*, 46, 1995, S. 211-215
- [12] Bettineli, M., Baroni, U., Pastorelli, N., *J. Anal. Atom. Spec.*, 3, 1998, S. 1005
- [13] Austin, L.S., Millward, G.E., *Atmosph. Environ.*, 22, 1988, S. 1395
- [14] Cullen, G.V., Siviour, N.G., *Water Res.*, 16, 1982, S. 1357
- [15] Bichler, M., Platschka, R., Polijanc, K., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 165, 1992, S. 61
- [16] Chen, S.L., Yeh, S.J., Lin, T.H., *Biol. Trace Elem. Res.*, 48, 1995, S.263
- [17] Pilarski, J., Waller, P., Pickering, W.F., *Water Air and Soil Pollut.*, 84, 1995, S.51
- [18] Ghuman, G.S., Motes, B.G., Fernandez, S.J., *J. Environ. Radioact.*, 21, 1993, S.161
- [19] Eckl, P., Hofmann, W., Turk, R., *Rad. Environ. Biophys.*, 25, 1986, S.43
- [20] Ainsworth, N., Cooke, J.A., Johnson, M.S., *Environ. Pollut.*, 65, 1990, S.65
- [21] Ainsworth, N., Cooke, J.A., Johnson, M.S., *Environ. Pollut.*, 65, 1990, S.79
- [22] Ainsworth, N., Cooke, J.A., Johnson, M.S., *Water Air and Soil Pollut.*, 57-58, 1990, S.193
- [23] Andreae, M.O., Asmode, J.-F., Foster, P., Van't dack, L., *Anal Chem*, 53, 1981, S.1766
- [24] Andreae, M.O., S. 1-19
- [25] Andreae, M.O., Froehlich, P.N., *Tellus*, 36B, 1984, S.101-117
- [26] Krupp, E.M., Grümping, R., Furchtbar, U.R.R., Hirner, A.V., *Fresenius J Anal Chem*, 354, 1996, S.546-549
- [27] Ulrich, N., *Analytica Chimica Acta*, 359, 1998, S.245-253
- [28] Gürleyük, H., Van Fleet-Stalder, V., Chasteen, T.G., *Applied organometallic Chemistry*, Vol 11, 1997, S.471-483

-
- [29] Parris; G.E., Brinckmann, F.E., Environmental Science and Technology, 1976, S.1128-1134
- [30] Feldmann, J., Hirner, A.V., Environ. Anal. Chem., Vol 60, 1995, S. 339
- [31] Lintschinger, J., Schramel, O., Kettrup, A., Fresenius J Anal Chem, 361, 1998, S. 96
- [32] Ulrich, N., Fresenius J Anal Chem, 360, 1998, S. 797
- [33] Michalke, B., Schramel, P., J of Chromatography A, 834, 1999, S. 341

2 Grundlagen

2.1 Grundlagen der Atomabsorptionsspektrometrie

Das Prinzip der Atomabsorptionsspektrometrie beruht auf der Tatsache, dass Atome in der Lage sind, Photonen bestimmter Energie, d.h. das Licht einer bestimmten Wellenlänge, zu absorbieren. Diese Energie, die für den Übergang eines niedrigen Energieniveaus des Atoms in ein höheres Energieniveau gebraucht wird, ist charakteristisch für jedes Atom. Der Zusammenhang zwischen der Atomart und der Wellenlänge des Lichts wurde bereits 1860 von Kirchhoff und Bunsen entdeckt [1, 2, 3]. Somit war die Nutzung des Effektes für die qualitative Analyse möglich geworden.

Die Intensität der Energie ist abhängig von der Anzahl der Atome und somit von der Konzentration. Diese Tatsache wurde 1939 von Woodson [4] für die Bestimmung von Quecksilber mittels einer Quecksilber-Dampfentladungslampe als Lichtquelle ausgenutzt und später mit der Verwendung einer Hohlkathodenlampe als Lichtquelle in der Analytik etabliert [5].

2.1.1 Atomspektren

Bei der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit freien Atomen erhält man sowohl in Absorption als auch in Emission nach spektraler Auflösung des Lichtes Linienspektren.

Abbildung 1 zeigt ein einfaches Energieniveauschema.

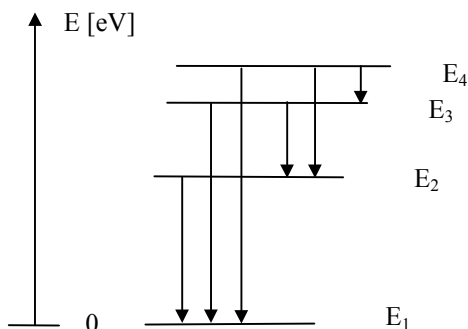


Abb. 1: Energieniveauschema eines Atoms; ein Pfeil entspricht dabei einer bestimmten Spektrallinie, die beim Übergang von einem höheren Energiezustand in einen tieferen entstehen.

Betrachtet man die Ursachen der Spektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich, so sind diese Spektren auf unterschiedliche Energiezustände der Valenzelektronen zurückzuführen. Die einzelnen Linien dieser Spektren entsprechen den Energiedifferenzen von zwei definierten Energiezuständen der entsprechenden Atome. Dies hat Planck in folgender Gleichung dargestellt:

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad \text{Gleichung 2.1.1}$$

Dabei sind E_1 und E_2 die Energiezustände, h das Plancksche Wirkungsquantum, λ die Wellenlänge, ν die Frequenz und c die Lichtgeschwindigkeit.

Im Fall der Atomabsorption wird ein Photon mit dem entsprechenden Energiewert vom freien Atom aufgenommen. Dabei geht dieses Atom vom Grund- oder einem niedrigen angeregten Zustand in einen höheren angeregten Zustand über. Dieser Zustand ist jedoch nur sehr kurzlebig. Die aufgenommene Energie wird schnell durch Emission oder strahlungslos durch Stoß mit einem anderen Teilchen wieder abgegeben.

Die Arbeiten von Rutherford, Bohr, Planck und Sommerfeld führten zur Aufklärung der Struktur von Linienspektren einfacher Atome. Durch die Verbindung des Atommodells von Rutherford mit der Quantentheorie von Planck konnte Bohr den von Balmer empirisch ermittelten Seriencharakter der Spektren des Wasserstoffatoms erklären.

$$\bar{\nu} = R \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{Gleichung 2.1.2}$$

Gleichung 2.1.1 gibt den Zusammenhang zwischen der Wellenzahl $\bar{\nu}$ eines emittierten Photons und den Hauptquantenzahlen n an. Dabei ist n_2 die Hauptquantenzahl des höheren angeregten Zustandes und n_1 die Hauptquantenzahl des niedrigen angeregten Zustandes bzw. des Grundzustandes. R ist der Proportionalitätsfaktor und wird Rydberg-Konstante genannt. Erhöht sich nur die Kernladungszahl (z.B. He^+ , Li^{2+}), so wird Gleichung 2.1.1 mit dem Quadrat der Ordnungszahl Z erweitert.

$$\bar{\nu} = Z^2 \cdot R \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{Gleichung 2.1.3}$$

Diese Erweiterung berücksichtigt die stärkere Kernanziehung durch die höhere Ladung. Die sich hieraus ergebenden Spektren sind denen des Wasserstoffatoms sehr ähnlich. Dies führte Sommerfeld und Kossel dazu, den spektroskopischen Verschiebungssatz zu formulieren,

wonach die Spektren von einfach geladenen Ionen denen des im Periodensystem vor ihnen stehenden Atoms ähnlich sind. Die Energie dieses Zustandes beträgt:

$$E = -Z^2 \cdot \frac{R \cdot h \cdot c}{n^2} \quad \text{Gleichung 2.1.4}$$

Das Auftreten von mehreren Spektralserien (bei Mehrelektronensystemen mit einem Außenelektron) führt dazu, dass neben der Hauptquantenzahl auch die Nebenquantenzahl l und die Spinquantenzahl s berücksichtigt werden müssen. Bei Mehrelektronensystemen, die auch mehrere Valenzelektronen besitzen, kommt es zur Kopplung zwischen den einzelnen Elektronen, so dass ein Gesamtenergiezustand für das Atom beschrieben werden kann. Dabei setzen sich die Nebenquantenzahlen zu einer Gesamtnebenquantenzahl und die Spinquantenzahlen zu einer Gesamtspinquantenzahl zusammen. Diese Kopplungsmöglichkeiten können zu komplizierten Spektren führen, bei denen der Seriencharakter nur schwer zu erkennen ist. Trotzdem ist hiermit die Grundlage für die Anwendung der Atomspektroskopie für die Stoffidentifizierung gegeben.

2.1.2 Beziehung zwischen Linienintensität, Absorption und der Stoffmenge

Aus Abschnitt 2.1.1 geht hervor, dass eine Vielzahl von Linien absorbiert oder emittiert werden kann. Bei der Auswahl einer Linie für die Gewinnung quantitativer Informationen sollte zum einen die Intensität dieser Linie, d.h. das Nachweisvermögen, und zum anderen spektrale Selektivität wichtig sein. Da in der Atomabsorptionsspektrometrie mit relativ geringen Anregungstemperaturen gearbeitet wird (Flamme bis ca. 3000 °C, Graphitofen bis ca. 3300 °C und der Quarzofen für die Hydridtechnik bis zu 900 °C), befindet sich die Mehrzahl der Atome im Grundzustand. Das Verhältnis der Anzahl zwischen angeregten und nicht angeregten Atomen ist durch die Boltzmann-Verteilung gegeben.

$$\frac{N^*}{N_g} = \frac{g^*}{g_g} \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad \text{Gleichung 2.1.5}$$

Hierin sind N^* die Teilchenzahl im angeregten Zustand, N_g die Teilchenzahl im Grundzustand, g^* und g_g die statistischen Gewichte der entsprechenden Zustände, E_a die Anregungsenergie, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Die Fixierung des

Grundzustandes als Hauptzustand ergibt eine hohe Absorptionsrate für den Grundzustand und somit eine hohe analytische Empfindlichkeit, es werden nur Absorptionslinien vom Grundzustand in nennenswerter Stärke beobachtet, dadurch entsteht ein linienarmes Spektrum und somit eine gute spektrale Selektivität. Weiterhin ist aus Gleichung 2.1.5 ersichtlich, dass der Absorptionsprozess nahezu temperaturunabhängig ist. Eine starke Temperaturerhöhung führt zwar zum starken Anwachsen des N^*/N_g – Verhältnisses, die N_g - Teilchenzahl bleibt jedoch fast konstant.

2.1.2.1 Lambert-Beersches Gesetz

Gelangt ein Lichtstrahl in einen Probenraum mit einem beliebigen absorbierenden Medium, so findet Transmission, Absorption und Reflektion von Licht statt [6]. Diese von Bouguer gemachte Beobachtung und die Tatsache, dass das Verhältnis von eingestrahltm Licht I_0 zu durchgehendem Licht I von der Schichtdicke d des durchstrahlten Mediums abhängt, veranlasste Lambert 1760 [7] zu folgender Gleichung,

$$I = I_0 \cdot e^{-x \cdot d} \quad \text{Gleichung 2.1.6}$$

wobei bei Lösungen der Proportionalitätsfaktor x von der Konzentration abhängt.

$$x = \kappa \cdot c \quad \text{Gleichung 2.1.7}$$

κ ist der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient. Beer [8] erweiterte dieses Gesetz mit dem Begriff der Absorption A , sodass man heute allgemein für das Lambert-Beersche Gesetz schreibt:

$$A \equiv \lg \frac{I_0}{I} = \kappa(\lambda) \cdot c \cdot d \quad \text{Gleichung 2.1.8}$$

Das Gesetz besagt, dass der Logarithmus des Verhältnisses von Anfangs- und durchgelassener Intensität, als Absorption bezeichnet, der Konzentration proportional ist. Es wurde für die Spektralphotometrie als Gesetz für verdünnte Lösungen und monochromatisches Licht aufgestellt. In der Atomabsorptionsspektrometrie sind die freien Atome im Grundzustand das absorbierende Medium.

2.1.2.2 Funktionsprinzip der Atomabsorptionsspektrometer

Das Funktionsprinzip der Atomabsorptionsspektrometer ist am Beispiel eines Flammen-AAS in Abbildung 2 dargestellt.

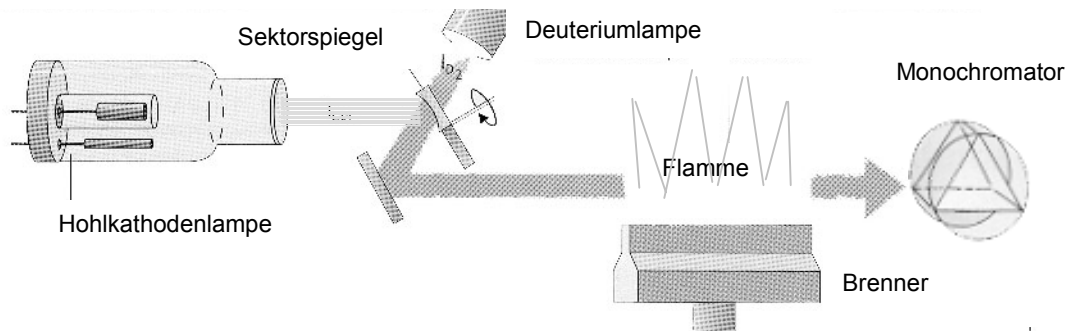


Abb. 2: Aufbau eines Flammen-AAS mit Deuterium-Untergrundkompensation

Die zu untersuchende Probe gelangt in den Atomizer, welcher aus einer Flamme, einem Ofen oder einer Quarzküvette besteht und zur Atomisierung der Probe dient. In dem Atomizer wird die zu untersuchende Probe mit einer Hohlkathodenlampe bestrahlt, deren Kathode mit dem zu untersuchenden Analyten beschichtet ist. Dadurch sendet die Hohlkathodenlampe ein durch elektrische Glimmentladung erzeugtes Emissionsspektrum des Analyten aus. Die Lichtintensitäten sind demnach auf den Wellenlängen besonders groß, die von dem Analyten absorbiert werden können. Um das Verhältnis der Lichtintensitäten bestimmen zu können, wird der Lichtstrahl vor dem Probenraum geteilt. Dies geschieht mit einem halbdurchlässigen oder rotierenden Spiegel. Gleichzeitig gelangt über diesen Spiegel das Licht einer Deuteriumlampe in den Lichtweg und kann zur Untergrundkompensation genutzt werden. Hinter dem Probenraum gelangt das Licht durch einen Monochromator in den Detektor.

2.1.3 Anregungstechniken für die Atomabsorptionsspektrometrie

Man unterscheidet die verschiedenen Arten der Atomabsorptionsspektrometrie nach der Art des Atomizers. Hierbei handelt es sich um Flammen-AAS, Graphitofen-AAS und Hydrid-AAS.

2.1.3.1 Flammenatomabsorptionsspektrometrie

Bei der Flammenatomabsorptionsspektrometrie wird die Analyse in flüssiger oder gelöster Form benötigt. Mit Hilfe eines Zerstäubers wird die Probe in ein Flüssig-Gas-Aerosol überführt. Dieses Aerosol wird in die Flamme transportiert, dort verdampft und atomisiert. Durch den Einsatz von unterschiedlichen Brenngasgemischen werden Temperaturen von 2000 bis 2700 K erreicht. Als Brenner werden häufig Schlitzbrenner verwendet, bei denen der Lichtweg in Längsrichtung der Flamme verläuft. Die Länge des Brennerschlitzes entspricht dabei der Schichtdicke d des Lambert-Beerschen Gesetzes.

2.1.3.2 Graphitofen Atomabsorptionsspektrometrie

Die Graphitrohr AAS wurde 1959 von L'vov entwickelt [9, 10, 11]. Die Probe wurde auf einer Elektroden spitze in das Graphitrohr gegeben und dort mit einem Gleichstrombogen atomisiert. Später wurde das Graphitrohr selber als Elektrode genutzt [12]. Massmann entwickelte dann einen Graphitofen, der über eine Widerstandsschaltung geheizt wurde und damit die Probe atomisierte [13, 14]. Dieses Prinzip wird auch heute noch für den Graphitofen verwendet. Ein Heizprogramm heizt den Ofen in einzelnen Schritten auf. Dieses bietet die Möglichkeit, niedrig siedende Matrixbestandteile abzutrennen und eine Anreicherung der Analyten durchzuführen.

Der Einsatz des Graphitofens in der Atomabsorptionsspektrometrie führte zu einer Verbesserung der Nachweisgrenzen gegenüber der Flammentechnik um einen Faktor von 100 bis 1000.

2.1.3.3 Kaltdampftechnik

Bei der Kaltdampftechnik handelt es sich um einen Spezialfall der AAS für das Element Quecksilber. Die relativ schlechte Nachweisgrenze für Quecksilber bei der Flammen-AAS und die Notwendigkeit, Quecksilber im Spurenbereich nachzuweisen, führten schon früh zu der Suche nach Alternativen für die Quecksilberbestimmung.

Quecksilber besitzt schon bei Raumtemperatur einen sehr hohen Dampfdruck, sodass es auch ohne Atomisierung in der AAS detektiert werden kann. Es muss lediglich eine Reduktion zu elementarem Quecksilber erfolgen und in die Gasphase überführt werden.

Bereits 1939 wurde von Walsh und Woodson [4] eine Methode vorgestellt, um Quecksilber in Luft zu detektieren. Später stellten Poluektov und Vitkun [15, 16] fest, dass in der Flammen-AAS ein deutlich größeres Signal erhalten wird, wenn man Zinn(II)chlorid der Probe zugibt. Da dieses nur auf die Reduktion von Quecksilberverbindungen zu elementarem Quecksilber zurückzuführen war, wurde der Versuch ohne Zerstäuber und Flamme wiederholt und damit eine Menge von 0,5 ng Quecksilber nachgewiesen.

Dies führte dazu, dass die Bestimmung von Quecksilber analog der Hydrid-AAS (vgl. Kapitel 2.1.3.4) durchgeführt wird. Eine weitere Verbesserung erhält diese Technik durch die Anreicherung von elementarem Quecksilber auf der Oberfläche von edlen Metallen. Diese bilden mit Quecksilber Amalgame, die nur durch das Erhitzen auf 500 - 700 °C wieder zerlegt werden.

Da diese Technik nur für Quecksilber anwendbar ist, handelt es sich um eine hervorragende Spuren-Matrix-Trennung mit sehr guter Anreicherungs-möglichkeit. Dies ist jedoch gleichzeitig der Nachteil der Technik, da keine Multielementfähigkeit gegeben ist. Ein weiterer Nachteil dieser Technik ist die fehlende Möglichkeit der Speziesanalytik. Da nur metallisches Quecksilber angereichert wird, ist keine Möglichkeit zur Unterscheidung der Spezies gegeben.

2.1.3.4 Hydrid-Atomabsorptionsspektrometrie

Eine weitere häufig eingesetzte Technik in der Atomabsorptionsspektrometrie ist die Hydrid-Atomabsorptionsspektrometrie. Bei dieser Methode macht man sich die Tatsache zunutze, dass einige Elemente der IV., V. oder VI. Hauptgruppe (wie z.B. das Antimon) mit

naszierendem Wasserstoff gasförmige Hydride bilden. Bekannt ist diese Tatsache schon seit Anfang des 19. Jahrhunderts und wurde für die Arsenbestimmung bei der Marsh'schen Probe oder der Gutzeit Probe ausgenutzt und gehört inzwischen auch für Antimon zur Routineanalytik.

In der Atomabsorptionsspektrometrie wurde die Hydridbildung erstmals 1969 von Holak für die Arsenbestimmung benutzt [17]. Er setzte seiner Probe Zink zu und säuerte dann mit Salzsäure an. Das entstehende gasförmige Arsan wurde in einer Kühlfalle aufgefangen und gesammelt. Nach dem Ende der Reaktion wurde die Falle aufgeheizt und das Arsan mit einem Stickstoffstrom in die Flamme einer Flammen-AAS überführt und dort atomisiert.

In der Folgezeit wurden einige Versuche unternommen, durch die Reaktion von einem Metall mit Säure, den naszierenden Wasserstoff herzustellen. Jedoch zeigten sich bald die Nachteile dieser Methode. Die verwendeten granulierten Metalle waren oft nicht in einer ausreichenden Reinheit zu bekommen. Weiterhin liegt die Wasserstoffausbeute bei der Verwendung von Zink bei lediglich 8 % [18].

Dies führte schließlich zum Einsatz von Natriumborhydrid als Reduktionsmittel. Dadurch wurde es möglich, zusätzlich zu Arsen, Antimon und Selen auch Bismuth [19], Germanium [20], Tellur und Zinn [21] zu bestimmen. Der Einsatz von Natriumborhydridlösungen, die mit Natriumhydroxid stabilisiert wurden, und das Durchleiten eines Inertgasstromes [22] führten zur Hydridtechnik in der heutigen Form.

Der Aufbau eines typischen Hydridsystemes im Batch-Betrieb ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Probe wird in dem Reaktor in angesäuerter Form vorgelegt und die Borhydridlösung zugegeben.

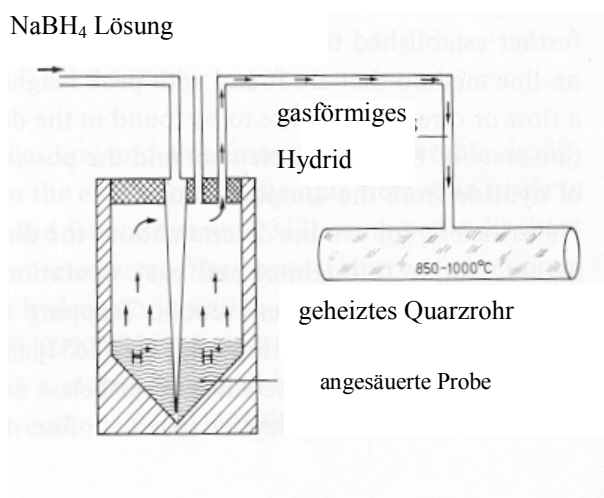


Abb. 3: Schematischer Aufbau eines typischen Hydridsystemes

Mit Hilfe des Inertgasstromes wird das gebildete Hydrid dann in die Atomisierungseinheit überführt.

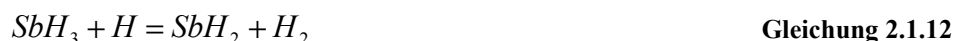
Die von Holak genutzte Anreicherung der Hydride in einer Kühlfalle [17] wurde erst später von anderen wieder aufgenommen. Der Vorteil dieser Anreicherung liegt in einer höheren Sensitivität durch ein schmaleres und höheres Signal und in geringeren Interferenzen. Die Nachteile dieser Anreicherung liegen in dem größeren Zeitaufwand und der schwierigeren Automatisierung.

Die Atomisierung der Hydride erfolgte zuerst in einer Flamme, später ging man jedoch dazu über, eine geheizte Quarzküvette zu benutzen [23, 21].

Dedina und Rubeska [24] haben herausgefunden, dass die Dissoziation der Hydride in der Quarzküvette nicht auf thermischen Wege erfolgt, sondern vielmehr Radikalreaktionen dafür verantwortlich sind. Die Radikale entstehen bei der thermischen Dissoziation von Sauerstoffspuren im Trägergas bzw. von mitgerissenem Wasser in der Quarzküvette. Dies ist in den Gleichungen 2.1.8 bis 2.1.13 dargestellt.



Die entstehenden Wasserstoffradikale reagieren dann mit den Hydriden unter Wasserstoffentwicklung.



Versuche mit Küvettentemperaturen von 1000 °C haben gezeigt, dass auch dann keine direkte Dissoziation der Hydride stattfindet und somit geringe Mengen Sauerstoff oder Wasser für die Hydridtechnik benötigt werden.

Die Hydridtechnik besitzt, da nur wenige Elemente gasförmige Hydride bilden, eine gute Möglichkeit zur Spuren-Matrix-Trennung und hat nur geringe spektrale Störungen, so dass sie für die detektierbaren Elemente eine gute Selektivität besitzt.

-
- [1] Kirchhoff, G., *Phil.Mag.*, 4, 20,1860, S. 1
 - [2] Kirchhoff, G., Bunsen, R., *Phil.Mag.*, 4, 20,1860, S. 89
 - [3] Kirchhoff, G., Bunsen, R., *Phil.Mag.*, 4, 22,1861, S. 329
 - [4] Woodson, T.T., *Rev. Sci. Instrum.*, 10, 1939, S. 308
 - [5] Walsh, A., *Spectrochim. Acta*, 17, 1955, S. 108
 - [6] Bouguer, P., *Essai d'Optiquesur la gradiation de la lumière*, Paris, 1729
 - [7] Lambert, H., *Photometria, sive de mensurae et gradibus luminiscolorum et umbrae*, 1760
 - [8] Beer, A., *Ann. Physik*, 86, 1852, S. 78
 - [9] L'vov, B.V., *Ing. Fiz. Zhur.*, 11, 2, 1959, S. 44
 - [10] L'vov, B.V., *Ing. Fiz. Zhur.*, 11, 11, 1959, S. 56
 - [11] L'vov, B.V., *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, S. 761
 - [12] L'vov, B.V., *Spectrochim. Acta, Part B*, 24, 1969, S. 53
 - [13] Massmann, H., *Spectrochim. Acta, Part B*, 23, 1968, S. 215
 - [14] Massmann, H., *Méthodes Physiques d'Analyse*, 4, 1968, S. 193
 - [15] Poluektov, N.S., Vitkun, R.A., *Zh. Anal. Khim.*, 18, 1963, S. 33
 - [16] Poluektov, N.S., Vitkun, R.A., Zelyukova, Y.V., *Zh. Anal. Khim.*, 19, 1964, S. 873
 - [17] Holak, W., *Anal. Chem.*, 41, 1969, S. 1712
 - [18] McDaniel, M., Shendrikar, A.D., Reiszner, K.D., West, P.W., *Anal. Chem.*, 48, 1976, S. 2240
 - [19] Schmidt, F.J., Royer, J.L., *Anal. Letters*, 6, 1973, S. 17
 - [20] Pullock, E.N., West, S.J., *At. Absorption Newslett.*, 12, 1973, S. 6
 - [21] Thompson, K.C., Thomerson, D.R., *Analyst*, 99, 1974, S. 595
 - [22] Corbin, D.R., Barnard, W.M., *At. Absorption Newslett.*, 15, 1976, S. 116
 - [23] Chu, R.C., Barrons, G.P., Baumgardner, P.A.W., *Anal. Chem.*, 44, 1972, S. 1476
 - [24] Dedina, J., Rubesca, I., *Spectrochim. Acta*, 35 B, 1992, S.689

2.2 Plasmen

2.2.1 Theoretische Grundlagen

Wird ausreichend hohe Energie einem Festkörper, einer Flüssigkeit oder einem Gas zugeführt, so werden die Elektronen von den Neutralatomen abgetrennt, die Materie wird ionisiert. In einem abgegrenzten Volumenbereich sind bestimmte Anzahldichten von Atomen, Ionen und Elektronen mit bestimmten Energiegehalt vorhanden. Es kann sich Quasi-Neutralität einstellen, das heißt, es treten keine Raumladungen in diesem Bereich auf. Ionisierte Materie im Zustand der Quasi-Neutralität wird Plasma genannt.

Abhängig vom Energiegehalt der Teilchen im Plasma kann einfache oder mehrfache Ionisation bis hin zur völligen Abstraktion der Elektronen vom Atom auftreten. Um Materie zu ionisieren werden sehr unterschiedliche Methoden der Leistungszufuhr benutzt, so kann die Zufuhr der Energie in Form von Strom, Hochfrequenz-, Mikrowellenstrahlung, Kompression, chemische Reaktion und Kernreaktion erfolgen. In vielen Fällen ist die Ionisierung mit einer Aufheizung zu hohen Temperaturen verbunden, jedoch dürfen die hohen Temperaturen nicht als typische Eigenschaft eines Plasmas angesehen werden. Außerdem ist der Begriff der Temperatur nicht ohne weitere Untersuchungen für ein Plasma anwendbar. Plasmen besitzen aufgrund der Existenz freier Ladungsträger und ihres hohen Energiegehalts Eigenschaften, die stark von den Eigenschaften anderer Zustandsformen der Materie abweichen, man bezeichnet das Plasma daher auch als 4. Aggregatzustand.

Die Eigenschaften des Plasmas sind abhängig von der Anzahldichte der Teilchen (Elektronen, Ionen, Atomen) und, sofern diese definiert ist, von der Temperatur (vgl. Kapitel 2.2.2).

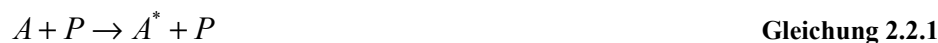
Bei den im Labor verwendeten Plasmen handelt es sich um ein heißes Gas. Der Übergang vom Gas zum Plasma tritt dabei bei Temperaturen von 10^3 bis 10^4 K ein. Die Plasmen dienen zur Anregung und Ionisierung von Analyten, um Signale für die optische Emissionsspektrometrie oder die Massenspektrometrie zu liefern.

Betrachtet man nun die Elementarprozesse, die in einem Plasma stattfinden, so findet man verschiedene Wechselwirkungsprozesse, bei denen es sich um Stoßprozesse handelt. Hierbei unterscheidet man zwischen elastischen und unelastischen Stößen. Die elastischen Stöße

beschreiben einen Vorgang, bei dem lediglich der Austausch an Translationsenergie stattfindet, der „innere“ Energiezustand der Stoßpartner ändert sich dabei nicht. Bei Neutralatomen findet der Stoß im allgemeinen zwischen 2 Stoßpartnern statt, bei geladenen Teilchen können aufgrund der weitreichenden Coulomb-Felder mehrere Ladungsträger gleichzeitig an einem Stoß beteiligt sein. Die unelastischen Stöße bezeichnen Vorgänge, bei denen Atome angeregt oder ionisiert werden (Stoßanregung oder Stoßionisation). Es wird dabei Translationsenergie in Anregungsenergie oder Ionisationsenergie umgewandelt. Ebenso zu den unelastischen Stößen zählen die Umkehrprozesse, die Umwandlung von Anregungsenergie oder Ionisationsenergie in Translationsenergie.

Die Veränderung der Translationsenergie eines Analytteilchens durch einen elastischen Stoß ist nicht messbar und somit für die analytische Chemie uninteressant.

Interessant für die analytische Chemie sind die unelastischen Stöße, da bei diesen Vorgänge stattfinden können, die messbare Signale liefern. Dazu gehören die Anregung des Analyten A durch Plasmateilchen P (Atome, Ionen, Elektronen),



die Ionisierung,



sowie Rekombinationsprozesse, die ebenfalls zur Anregung führen können



Die Anregung liefert ein in der optischen Emissionsspektrometrie genutztes Linienspektrum im Bereich von 150 - 800 nm. Der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der emittierten Linie und der Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen wird durch das Plancksche Gesetz beschrieben:

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad \text{Gleichung 2.2.4}$$

Die Ionisierung wird in der Massenspektrometrie genutzt. Dabei werden die Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung getrennt.

Plasmaeigenschaften werden oft als Temperaturfunktionen dargestellt. Dazu ist es jedoch wichtig, zuerst die Eigenschaften eines Plasmas im thermodynamischen Gleichgewicht zu betrachten. Ein vollständiges thermodynamische Gleichgewicht bildet sich in einem

abgeschlossenen System aus. Es gelangt keine Energie aus dem Plasma nach draußen und keine Energie von außen in das Plasma. Im Innern des Plasmas sind jedoch Energieaustauschprozesse durch Stöße und Strahlung möglich. Die Temperatur im Plasma ist eine Zustandsgröße, der Temperaturgradient ist gleich Null. Zusammen mit anderen Zustandsgrößen (Druck, Konzentration) lässt sich das Plasma im thermodynamischen Gleichgewicht beschreiben. Es gilt hierbei eine Temperatur- und Druckabhängigkeit der Anzahldichten der Elektronen $N_e(T,p)$, der Ionen $N_i(T,p)$ und der Atome $N_a(T,p)$ (Ionisationszustand) und der Energieverteilung der Strahlung (Translations- und Anregungsenergie).

Diese Anzahldichten sind durch ein System gegeben, das die Saha-Gleichung [1] (Gl. 2.2.5),

$$\frac{N_e \cdot N_i^+}{N_a} = 2 \frac{Z_i(T)}{Z_a(T)} \frac{(2\pi m_e k)^{3/2}}{h^3} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_i - \Delta E_i}{kT}\right) \quad \text{Gleichung 2.2.5}$$

das Dalton-Gesetz (Gl. 2.2.6)

$$p = (N_a + N_i^+ + N_e)kT \quad \text{Gleichung 2.2.6}$$

und die Bedingung für Quasi-Neutralität (Gl. 2.2.7) enthält.

$$N_e = N_i^+ \quad \text{Gleichung 2.2.7}$$

Es bedeuten:

Z_i, Z_a : Zustandssumme der Ionen und Atome

m_e : Masse des Elektrons

k : Boltzmann-Konstante

h : Planck-Konstante

E_i : Ionisierungsenergie

ΔE_i : Erniedrigung der Ionisierungsenergie eines Atoms im Plasma

Hierbei wird das Ionisierungsgleichgewicht wesentlich durch die Größe der Ionisierungsenergie bestimmt.

Sind die Anzahldichten der Plasmateilchen bekannt, so interessiert der Energiegehalt. Bei vollständigem thermodynamischen Gleichgewicht besitzen die gemäß der Saha-Gleichung vorliegenden Teilchenarten Translationsgeschwindigkeiten, die durch die Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung (Gl. 2.2.9) bestimmt sind.

Von der gesamten Anzahldichte N einer Teilchenart der Masse m befindet sich im Geschwindigkeitsintervall zwischen v und $v+dv$ der Anteil dN (Gl. 2.2.8):

$$\frac{dN}{N} = f^M(v, T) dv \quad \text{Gleichung 2.2.8}$$

$$f^M(v, T) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m}{2} \frac{v^2}{kT}\right) \quad \text{Gleichung 2.2.9}$$

Neben der Translationsenergie besitzen die Atome und Ionen Anregungsenergien. In welchem Maße die Energieniveaus im Termschema der Atome und Ionen als Funktion der Temperatur besetzt sind, bestimmt die Boltzmann-Verteilung (Gl. 2.2.10). Für eine bestimmte Teilchenart sei N die Anzahldichte. Für den Bruchteil der Teilchen (Anzahldichte N_m ; Besetzungszahl), für den das Energieniveau besetzt ist, gilt:

$$\frac{N_m}{N} = \frac{g_m}{Z} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad \text{Gleichung 2.2.10}$$

Z ist die Zustandssumme und g_m das statistische Gewicht für das betrachtete Termsystem. Weiterhin ist die Betrachtung der Energieverteilung der Strahlung wichtig. Für ein Plasma im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht ist die Strahlung im Innern des Plasmas Hohlraumstrahlung und nur eine Funktion der Wellenlänge und der Temperatur. Die Strahlung ist insbesondere unabhängig von individuellen Eigenschaften der Atome und Ionen, die im Plasma enthalten sind, und weist keine charakteristische Kontinuums- und Spektrallinienemission auf. Die spektrale Hohlraumstrahldichte L_ν^H ist durch das Planck-Gesetz gegeben:

$$L_\nu^H(T) = \frac{2h}{c^2} \nu^3 \left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1\right]^{-1} \quad \text{Gleichung 2.2.11}$$

ν : Frequenz

c : Lichtgeschwindigkeit

Zusammengefasst ergeben sich somit für ein Plasma im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht der Temperatur T die folgenden temperaturabhängigen Eigenschaften: Der Ionisationszustand ist durch die Saha-Gleichung bestimmt, die Teilchenarten besitzen Maxwell-Geschwindigkeitsverteilungen, die Atom- und Ionenterme sind gemäß der Boltzmann-Verteilung besetzt und die Strahlung durch das Planck-Gesetz gegeben.

Wenn nun für ein unbekanntes Plasma nachgewiesen wird, dass die genannten Temperaturabhängigkeiten gültig sind, so ist nachgewiesen, dass das Plasma sich im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Für Laborplasmen hohen Energiegehalts ist die Bedingung des vollständigen thermodynamischen Gleichgewichts jedoch nicht zu verwirklichen.

Wegen des hohen Energiegehalts im Plasmaminnern existieren im allgemeinen infolge von Strahlung, Wärmeleitung, Diffusion und Konvektion starke Energieströmungen nach außen. Um einen stationären Plasmazustand zu erreichen, muss der Energieverlust durch einen Aufheizprozeß kompensiert werden. Dieser führt zu einer starken Anisotropie des Plasmas und zu einem Konzentrations- und Temperaturgradienten, der Transportvorgänge innerhalb des Plasmas begünstigt. Das Plasma befindet sich im thermodynamischen Nichtgleichgewicht.

Bei einem realen Plasma betrachtet man ein hinreichend kleines Volumenelement und spricht von einem lokalen thermischen Gleichgewicht, in dem sich die Temperatur über eine kleine Wegstrecke nur wenig im Vergleich zur Temperatur selbst ändert.

Der Temperaturbegriff ist jedoch nicht mehr definiert. Dies führt dazu, dass zur Beschreibung des Plasmas unterschiedliche Temperaturbegriffe definiert werden, die im Folgenden genauer erläutert werden sollen. Hierbei handelt es sich um die Elektronentemperatur (T_e), die Gastemperatur (T_{tran}), die Rotationstemperatur (T_{rot}), die Anregungstemperatur (T_{exc}) und die Ionisationstemperatur (T_{ion}).

2.2.2 Temperaturbegriffe und -bestimmung im Plasma

Die Elektronentemperatur macht eine Aussage über die kinetische Energie der Elektronen. Sie setzt sich aus der Anzahldichte der Elektronen (Elektronendichte) und der Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen zusammen und kann über die Intensität auf einer Wellenlänge der Kontinuumstrahlung, in die die Bremsstrahlung und die Rekombinationsstrahlung eingehen, bestimmt werden. Bedingung für die Existenz der Elektronentemperatur ist ein Ionisierungsgrad von ca. 0,1 bis 1 %, da ab diesem

Ionisationsgrad eine ausreichend hohe Stoßrate zwischen den Teilchen vorhanden ist, die eine ausreichende Aussendung von Strahlung ermöglicht.

Die Plasmatemperaturen, die sich aus der Bestimmung der Elektronentemperatur für ein Mikrowellenplasma ergeben, liegen bei einem Energieeintrag von 350 W bei einem Argonplasma zwischen 13.000 – 21.000 K und bei einem Heliumplasma zwischen 3.500 - 7.000 K [2, 3]. Interessanter Weise finden sich in der Literatur extrem hohe Werte für die Elektronentemperatur von Niederdruckplasmen ($1,2 \cdot 10^5$ K) [4, 5], wobei die Elektronentemperatur mit steigendem Druck deutlich abfällt [6, 7].

Die Gastemperatur oder auch Translationstemperatur beinhaltet die Translationsenergie der schweren Teilchen (Atome, Moleküle und Ionen). Diese kann über die Doppler-Verbreiterung einer Spektrallinie aus der Wellenlänge der Spektrallinie λ und der Halbwertsbreite dieser Linie $\Delta\lambda$ bestimmt werden (Gl. 2.2.12).

$$\Delta\lambda = 2\lambda \sqrt{\frac{1}{m} \cdot 2 \cdot \ln 2 \cdot RT_{Trans}} \quad \text{Gleichung 2.2.12}$$

Dabei ist R die Gaskonstante und m die Masse des strahlenden Teilchens.

Die Gastemperatur für Mikrowellenplasmen ist schwierig zu bestimmen und schlecht charakterisiert [4]. Zur Temperaturbestimmung wurden 3 Methoden verwendet, die Doppler-Verbreiterung [8, 9, 10], Druckanstieg im Verhältnis zum Temperaturanstieg im isolierten System [11, 12] und die laserinduzierte Rayleigh-Streuung [13], wobei die Gastemperaturen für Heliumplasmen höher waren als für Argonplasmen.

Die Rotations- und Schwingungstemperatur wird aus der Intensitätsverteilung über die Rotationslinien in einer Molekülbande bestimmt. Diese wurde für die Mikrowellenplasmen mehrfach untersucht [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23]. Dieke und Crosswhite haben vorgeschlagen, die Rotationstemperatur über die Emissionsintensität I der Linien zu bestimmen (Gl. 2.2.13)[24]:

$$\ln\left(\frac{I}{S \cdot \nu^4}\right) = K - \frac{E}{kT_{rot}} \quad \text{Gleichung 2.2.13}$$

S ist hierbei die Übergangswahrscheinlichkeit, ν die Übergangsfrequenz und E die Energie des höheren Energiezustandes.

Die Rotationstemperatur wird oft als Abschätzung für die Gastemperatur verwendet. Sie steigt mit steigendem Druck und größerem Leistungseintrag an und sinkt mit steigenden Flussraten

des Plasmagases, da die geringere Verweilzeit im Plasma zu einer geringeren Effizienz beim Energietransfer über Elektronenstoß führt [11]. Beim Vergleich von Rotationstemperaturen in Mikrowellenplasmen erhält man höhere Temperaturen für Heliumplasmen. Untersuchungen über feuchte Plasmen haben ergeben, dass diese deutlich höhere Rotationstemperaturen haben als trockene Plasmen [25].

Die Anregungstemperatur wird über die relativen Intensitäten einer Reihe von Linien einer bestimmten Ionisierungsstufe eines Elements ermittelt. Es wird die Energiedichte eines Energieniveaus für ein Element bestimmt. Als Standardmethode für die Bestimmung der Anregungstemperatur in einem Mikrowellenplasma hat sich der sogenannte Boltzmann-Plot herausgestellt [15, 16, 17, 18, 26, 27, 28, 29, 30]. Die Anzahldichte N_m eines Energieniveaus E_m ergibt sich aus der Boltzmann-Verteilung (Gl. 2.2.10). Die Linienintensität I_{nm} für den Übergang vom Niveau m zum Niveau n kann dann beschrieben werden mit:

$$I_{nm} = \left(\frac{hc}{4\pi\lambda_{nm}} \right) \cdot g_m \cdot A_{nm} \frac{N}{Z(T)} \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{kT_{exc}}\right) \quad \text{Gleichung 2.2.14}$$

wobei A_{mn} die Übergangswahrscheinlichkeit für die spontane Emission auf einer Linie ist. Ein Spezialfall des Boltzmann-Plots stellt die Linienpaar-Methode dar [24, 29]. Bei dieser Methode wird die Anregungstemperatur aus dem Vergleich von 2 Linien bestimmt.

$$T_{exc} = \frac{E_n - E_q}{k \ln(I_{pq} g_p A_{pq} \lambda_{pq} / I_{nm} g_m A_{nm} \lambda_{nm})} \quad \text{Gleichung 2.2.15}$$

Dabei bezeichnen n und q höhere Energielevel und m und p niedrigere Energielevel.

Verglichen mit der Boltzmann-Plot Methode ist diese Methode ungenauer und benötigt eine große Energiedifferenz zwischen den Anregungsenergien der oberen Energieniveaus.

In der Praxis stößt man bei der Messung der Anregungstemperaturen auf sehr unterschiedliche Messergebnisse, so ergibt sich für ein Helium-Mikrowellenplasma eine Temperatur von 5490 K, wenn man auf einer Chrom-Linie misst, und für das gleiche Plasma 2200 K auf einer Helium-Linie [31].

Die Ionisationstemperatur bezieht sich auf Emissionsintensitäten von Spektrallinien, die aus dem Übergang von einem Energiezustand in einen anderen, im allgemeinen vom atomaren in den ersten ionisierten Zustand resultieren [30]. Die Methode beruht auf der Annahme eines lokalen thermodynamischen Gleichgewichts, bei dem die Anzahldichte über die Saha-Gleichung (Gl. 2.2.5) beschrieben wird. Die Kombination der Gleichungen von Saha und

Boltzmann (Gl. 2.2.10) liefert mit Gleichung 2.2.16 die Beziehung der Anzahldichten des atomaren Zustandes m und des ersten ionisierten Zustandes n.

$$\frac{N_e \cdot N_{i,n}^+}{N_{a,m}} = 2 \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{g_{i,n}}{g_{a,m}} \cdot \exp\left(-\frac{E_i + E_n - E_m}{kT}\right) \quad \text{Gleichung 2.2.16}$$

$N_{a,m}$ ist die Atomdichte im atomaren Zustand, $N_{i,n}^+$ die Ionendichte im ersten angeregten Zustand, $g_{a,m}$ und $g_{i,n}$ sind die statistischen Gewichte dieser Zustände.

Beim Vergleich der unterschiedlichen Literaturdaten für die Plasmatemperaturen zeigt sich die folgende Abstufung:

$$T_e \gg T_{\text{ion}} \approx T_{\text{exc}} > T_{\text{rot}} \approx T_{\text{tran}} \quad \text{Gleichung 2.2.17}$$

2.2.3 Laborplasmen

Die in der analytischen Chemie verwendeten Plasmen sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

2.2.3.1 Gleichstromplasmen (DCP: direct current plasma)

Das Gleichstromplasma wurde erstmals 1959 für die Untersuchung von flüssigen Proben verwendet [32]. Als Probenzuführungstechnik diente die pneumatische Zerstäubung.

Heute versteht man unter dem Gleichstromplasma ein stromführendes 3-Elektroden-Plasma, mit zwei Graphitanoden und einer Wolframkathode. Dieses Plasma wird mit Argon betrieben und erreicht ein lokales thermisches Gleichgewicht mit einer Temperatur von 6000 K [33].

Der Aufbau des Plasmas ist in Abbildung 1 dargestellt.

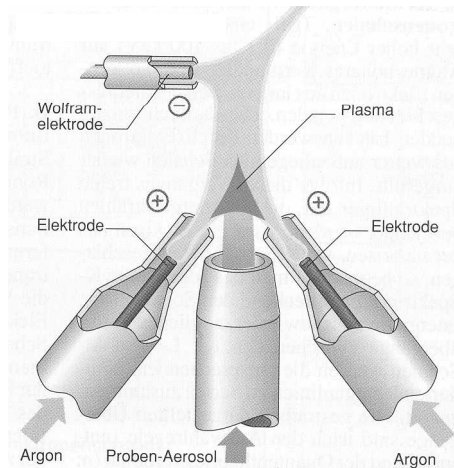


Abb. 1: Dreielektroden-Gleichstromplasma (DCP) [34]

Das Plasma entsteht in der Zone zwischen den Anoden und der Kathode und wird über einen konstanten Argonfluss aufrechterhalten. Das Proben-aerosol gelangt ebenfalls mit Hilfe eines Argonstromes in die heiße Zone des Plasmas und wird dort atomisiert und ionisiert. Die Leistung an den Anoden beträgt dabei zwei mal 10 A bei einer Spannung von 60 V. Es wurden Nachweisgrenzen für die meisten Analyten im Bereich von 5 - 100 ng/mL gefunden [35], die relativen Standardabweichungen des Dreielektroden-Gleichstromplasmas liegen dabei unter 1% [36]. Für einige Elemente können mit der DCP-AES bessere Nachweisgrenzen gefunden werden (As, P, B) als mit der ICP-AES, wobei die simultane Bestimmung Probleme macht, da die optimalen Anregungszonen von Element zu Element verschieden sind. Die Hauptanwendungen des Gleichstromplasmas liegen in der Untersuchung flüssiger Proben mit pneumatischer Zerstäubung, dabei vor allem bei der Untersuchung von Stählen, Wolfram und Molybdän. Die Speziation von Metallproteinen mit dem Dreielektroden-Gleichstromplasma gelang durch eine vorgeschaltete Trennung mittels Flüssigchromatographie [37].

2.2.3.2 Induktiv gekoppelte Plasmen (ICP: inductively coupled plasma)

Im Gegensatz zum Gleichstromplasma handelt es sich bei dem induktiv gekoppelten Plasma um ein elektrodenloses Plasma. Es wurde erstmals 1964 von Greenfield et al. [38] und Wendt et al. [39] eingesetzt. Die Vorteile des ICP liegen in der Langzeitstabilität und der hohen Effektivität bei der Verdampfung.

Das ICP wird über einen Hochfrequenzgenerator mit 6 - 100 MHz und einer Leistung zwischen 1 und 3 kW betrieben, dabei können Temperaturen von bis zu 8000 K erreicht werden. Abbildung 2 zeigt den Aufbau eines Induktiv gekoppelten Plasmas.

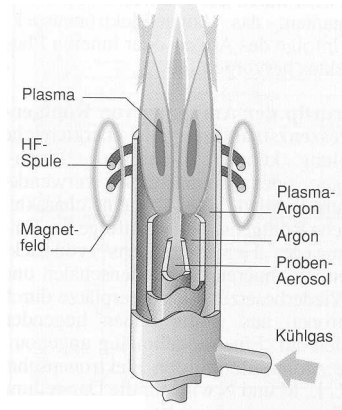


Abb. 2: Induktiv gekoppeltes Hochfrequenzplasma [34]

Für das Plasma wird Argon bei atmosphärischem Druck verwendet. Der sogenannte Plasmabrenner besteht aus drei konzentrischen Quarzrohren (Torch), die von einer Hochfrequenzspule umgeben sind. Im inneren Rohr erfolgt der Transport des Probenaerosols im Argonstrom in das Plasma, im mittleren Rohr wird Argon als Hilfsgas und im äußeren Rohr das Plasmaargon mit einem Fluss von 6 - 10 L/min zugeführt.

Die für das induktiv gekoppelte Plasma gebräuchliche Probenzufuhr ist die pneumatische Zerstäubung. In Kombination mit der Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES) können Nachweisgrenzen von 1 ng/mL erreicht werden, bei einer Standardabweichung von 1 % [40]. Die ICP-AES ist heute eine weitverbreitete Technik zur Bestimmung von Spurenelementen, die Anwendungen finden sich in den Bereichen der Umweltanalytik [41], der klinischen Chemie [42], der Geologie [43, 44] und der Metallanalytik [45].

1980 wurde das ICP erstmals als Ionenquelle für die Massenspektrometrie von Grey und Houk eingesetzt [46, 47]. Die Nachweisgrenzen liegen bei der ICP-MS um einen Faktor von 100 - 1000 niedriger als bei der ICP-AES, mit Ausnahme einiger Elemente, die aufgrund spektraler Interferenzen nicht oder nur sehr schwer bestimmt werden können.

Das induktiv gekoppelte Plasma wurde in Zusammenhang mit dem Massenspektrometer benutzt, um Vergleichsmessungen zum Atomabsorptionsspektrometer durchzuführen. Weiterhin wurde es benutzt, wenn eine gute Nachweisgrenze gefordert war oder eine Multielementfragestellung geklärt werden sollte.

2.2.4 Mikrowellenplasmen

Die Entwicklung von Mikrowellenplasmen begann bereits in den 40er Jahren, wobei die physikalischen Eigenschaften von Mikrowellenplasmen untersucht wurden. 1951 wurde für die Spektroskopie ein Mikrowellenplasma auf einer Elektrodenspitze (später als CMP bezeichnet) entwickelt [48] und 1959 von Schmidt modifiziert [49]. Anwendung in der Analytik von Lösungen fand dieses Plasma jedoch erst 1963 bei Mavrodineanu und Hughes [50]. Die meisten Untersuchungen und Verbesserungen für das kapazitive Mikrowellenplasma fanden in den 60ern und 70ern vorwiegend von westeuropäischen [51] und japanischen [52] Wissenschaftlern statt. Da das kapazitive Mikrowellenplasma jedoch anfällig gegen Inter-elementstörungen ist [53, 54] und für die Analytik schlechter geeignet ist als das induktiv gekoppelte Plasma [55, 56], wurde es in den letzten Jahren von diesem ersetzt.

Ein Mikrowellenplasma im Entladungsrohr eines Resonanz-Zylinders, später als Mikrowellen induziertes Plasma (MIP) bekannt geworden, wurde erstmals 1952 zur Bestimmung eines Wasserstoff-Deuterium Gemisches [57] und 1958 zur Untersuchung von Stickstoffisotopen eingesetzt [58]. Cooke und Mitarbeiter entwickelten 1965 den ersten elementspezifischen Detektor für die Gaschromatographie, basierend auf einem mikrowelleninduzierten Plasma mit Atomemissionsspektrometer als Detektor [59]. Die Mikrowellenplasmen im Entladungsrohr erlaubten den Einsatz von Helium und Argon als Plasmagas bei reduziertem Druck und den Einsatz von Argon bei Atmosphärendruck. Durch den Einsatz eines neuen Resonators vom Typ TM_{010} mit einer verbesserten Energieübertragung gelang es 1976 Beenakker, ein Heliumplasma bei Atmosphärendruck aufrechtzuerhalten. Dieser Resonator wurde später in der Gaschromatographie-Atomemissionsspektrometrie (GC-AES) [60, 61] als Emissionsquelle für die Untersuchung von Gasen oder Lösungen [62] und als Ionisierungsquelle für die MIP Massenspektrometrie [63] eingesetzt.

Der besondere Vorteil von Helium als Plasmagas ist die hohe Ionisierungsenergie von Helium mit 24,6 eV (Ionisierungsenergie Argon: 15,75 eV). Dadurch wird es möglich, nahezu alle Elemente in einem Heliumplasma zu ionisieren

Ein anderes Mikrowellenplasma wurde 1975 von Moisan et al. entwickelt und basiert auf der Ausbreitung von Wellen auf der Oberfläche eines Leiters (surface waves). Dieses hat dem Plasma den Namen Surfatron gegeben. Auch das Surfatron erlaubt den Betrieb mit Argon und

Helium bei Atmosphärendruck [64, 65]. Das Surfatron wurde für die Bestimmung von Gasen [14] und Lösungen [66] eingesetzt, als Atomemissionsdetektor in der Gaschromatographie [67], als Atomisierungsquelle in der Atomabsorptionsspektrometrie [68] und als Ionisierungsquelle in der Massenspektrometrie [69]. Die letzte Neuerung im Bereich der Mikrowellenplamen fand 1985 mit Entwicklung der Mikrowellen Plasma Torch (MPT) von Jin et al. statt [70]. Die Mikrowellen Plasma Torch ist besonders für den Eintrag von wässrigen Lösungen und molekularen Spezies geeignet [71]. Sie kann mit Helium und Argon als Plasmagas betrieben werden und hat sich als gute Ionisierungsquelle für die Massenspektrometrie erwiesen [72].

Die Mikrowellenplasmen zeigen gegenüber dem Eintrag von Matrix in das Plasma eine sehr geringe Toleranz, sodass den Probenzuführungssystemen für das Mikrowellenplasma vermehrt Aufmerksamkeit geschenkt wurde [73]. Dazu gehören die elektrothermale Verdampfung (ETV) [74], Fließinjektionssysteme (FIA) [75], Laserverdampfung [76] und Gasentwicklungsverfahren [77, 78].

2.2.4.1 Ausbreitung von Wellen

Um das Prinzip der Mikrowellenstrahlung zu verstehen, muss man sich die Besonderheiten der Mikrowellen klar machen.

Die Ausbreitung von elektromagnetischer Strahlung kann prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen. Zum einen durch Raumwellen ohne materiellen Träger (z.B. sichtbares Licht), lediglich mit elektrischer und magnetischer Feldstärke als Schwingungsgrößen. Zum anderen durch Leitungswellen (bei niedrigen Frequenzen, z.B. Radiowellen). Diese werden durch die Induktivität, Kapazität und Widerstand charakterisiert und können über zwei Bilder beschrieben werden, dem Leitungsbild und dem Wellenbild. Im Leitungsbild ist die Impedanz längs der Leitung ein Begriff, Leitungsstücke werden als Impedanzen behandelt. Das Wellenbild arbeitet dagegen mit einer Spannungsverteilung durch hinlaufende und reflektierte Wellenzüge.

Betrachtet man nun das Spektrum der elektromagnetischen Wellen, dieses ist in Abbildung 3 dargestellt, so erkennt man, dass die Mikrowellen zwischen diesen Bereichen liegen.

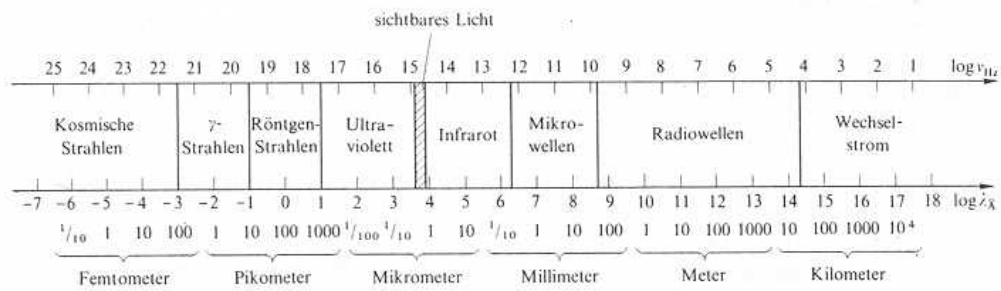


Abb. 3: Spektrum der elektromagnetischen Wellen

Man kann sich dem Bereich der Mikrowellen von beiden Seiten aus nähern und findet dabei, dass beide Ausbreitungsmöglichkeiten in dem Bereich der Mikrowellen gegeben sind. Der Übergang von den geleiteten zu den freien Wellen wird mit dem Begriff Hohlrohrwellen beschrieben.

Die Ausbreitung von Hohlrohrwellen findet durch die Reflexion von Wellen an 2 gegenüberliegenden Metallplatten (ideal mit unendlicher Leitfähigkeit) statt.

2.2.4.2 Kapazitive Mikrowellenplasmen (CMP: capacitively coupled microwave plasma)

Das kapazitiv gekoppelte ein Elektroden Mikrowellenplasma arbeitet in einem Leistungsbereich von 200 W bis hin zu 1500 W bei dem Eintrag von feuchten Aerosolen. Durch diesen hohen Energieeintrag erhält man ein sehr stabiles Plasma. Als Arbeitsgase können Ar, He, N₂, O₂, H₂ und Luft bei einem Gasfluss von 2-3 L/min verwendet werden [79, 80, 81]. Der Gebrauch von Helium als Plasmagas eignet sich besonders für die Detektion von Halogenen, wie die Untersuchungen von Winefordner zeigten [82, 83]. Der besondere Vorteil des luftbetriebenen Plasmas liegt in den sehr geringen Betriebskosten. Abbildung 4 zeigt den Aufbau des kapazitiven Mikrowellenplasmas. Die Probe gelangt nach der Zerstäubung als Aerosol mit dem Plasmagas in die Torch aus Quarzglas, an deren Ende eine Kupferelektrode sitzt. Die Energiezufuhr erfolgt durch ein Magnetron, welches die Mikrowellenleistung in den Wellenleiter einbringt und an das Plasmagas weitergibt. Nach dem Zünden ‚brennt‘ das Plasma auf der Spitze der Elektrode, wo die Anregung der Analyten stattfindet. Als Gegenelektrode zur Kupferelektrode dient das Gehäuse.

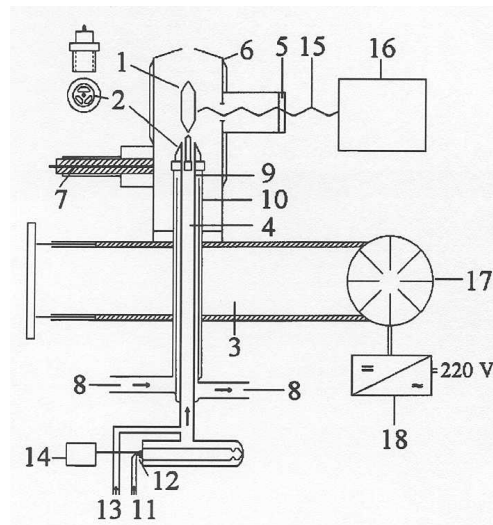


Abb. 4: Torch und Zerstäubersystem des Kapazitiven Mikrowellenplasmas 1. Plasmafackel, 2. Kupferelektrode, 3. koaxialer Wellenleiter, 4. Aerosolzuführung, 5. Ausgangsspalt, 6. Brennergehäuse mit Wasserkühlung, 7. Ignition, 8. Wasserkühlung, 9. innerer Leiter, 10. äußerer Leiter, 11. Zerstäubergas, 12. Zerstäuber, 13. Hilfsgas, 14. Pumpe, 15. optischer Leiter, 16. Monochromator, 17. Magnetron, 18. Stromversorgung [81]

Die Nachteile des CMP liegen in dem hohen Untergrund und spektralen Interferenzen durch Elektrodenabtrag, weiterhin zeigt sich ein starker Matrixeinfluß, der eine Optimierung für jedes Element nötig macht.

Das Plasma liegt nicht im thermischen Gleichgewicht vor, dabei werden Gastemperaturen zwischen 3000 und 5700 K gemessen.

2.2.4.3 Surfatron

Wie bereits in Kapitel 2.2.6. beschrieben, gibt es zwei Möglichkeiten für die Ausbreitung von elektromagnetischer Strahlung. Das Surfatron nutzt im Gegensatz zu den mikrowelleninduzierten Plasmen nicht die Ausbreitung im Raum (im Resonator), sondern die Ausbreitung entlang eines Leiters. Die Energie wird dabei durch einen Spalt entlang der Oberfläche des Plasmas eingekoppelt. Dies ist in Abbildung 5 dargestellt.

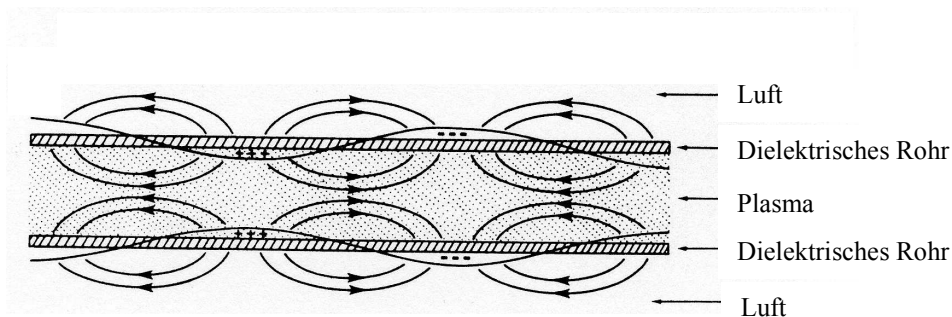


Abb. 5: Elektrische Feldverteilung und resultierende Ladungsverteilung einer Oberflächenwelle entlang eines mit Plasma gefüllten dielektrischen Rohres [84]

Das Surfatron besteht aus zwei Bereichen, die in Abbildung 6 dargestellt sind, zum einen dem Eingangs- und Kopplungsbereich mit Justierschraube und Einkopplungsplatte und zum anderen einem Koaxialzylinder.

Sowohl im Bereich der Einkopplung als auch beim Brennerrohr besteht die Möglichkeit zur Justierung, die Justierschraube der Einkopplungsplatte sorgt für eine Abstimmung der Impedanz auf das Anschlusskabel und den Generator, die Abstimm-schrauben dienen zur Einstellung der inneren Kammerlänge sowie zur Abstimmung der Spaltbreite.

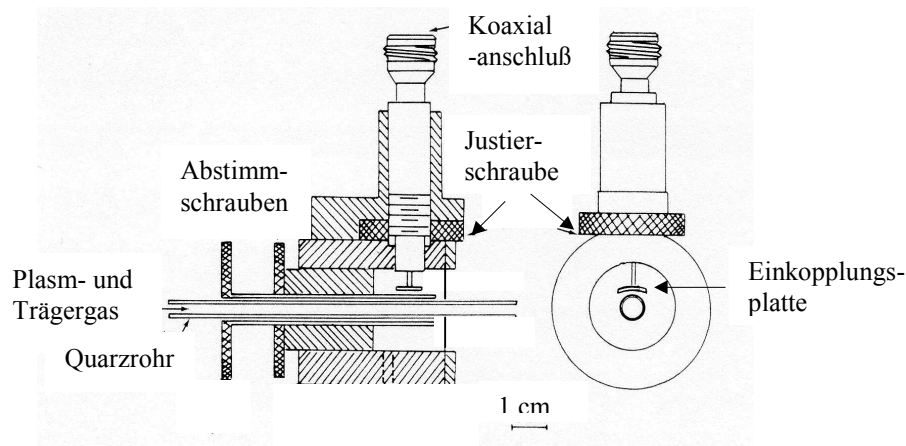


Abb. 6: Schematische Darstellung des Surftrons

Ein Vorteil des Surfatron ist sein unkritischer Impedanzbereich im Vergleich zu den Hohlraumresonatoren, dadurch hat es eine größere Robustheit gegenüber der Veränderung der Betriebsparameter, wie z. B. dem Gasfluss, was zu einer verbesserten Nachweisgrenze führt. Das Surfatron besitzt einen größeren linearen Bereich als TM_{010} . Im Vergleich zum TE_{101} zeigt sich eine schlechtere Stabilität gegenüber dem Eintrag von Wasserstoff [85]. Es arbeitet mit Leistungen von 50 - 200 W bei einem Betrieb mit Argon und Helium als Plasmagas, wobei das He-Plasma besonders für Elemente mit hohen Anregungsenergien geeignet ist.

2.2.5 Mikrowelleninduzierte Plasmen (MIP)

Die mikrowelleninduzierten Plasmen werden nach der Bauform des Resonators bezeichnet. Hierbei unterscheidet man zwei verschiedenen Resonatorformen, die Resonatortypen TE_{mnp} und TM_{mnp} . Die Resonatoren vom Typ TE, auch als H – Wellen bezeichnet, besitzen keine Längskomponente der elektrischen Feldstärke, die Resonatoren vom Typ TM, als E - Wellen bezeichnet, besitzen keine Längskomponente der magnetischen Feldstärke, sie haben ein gleiches Potential überall in der Rohrwand (vergl. den Leitungswellen).

Die Indizes dienen zur weiteren Beschreibung, m und n dienen zur Beschreibung des Wellentyps, p gibt die Anzahl der halben Wellenlängen pro Zylinderhöhe an.

2.2.5.1 TE_{013} Resonator

Bei diesem Resonatortyp handelt es sich um einen der ersten Resonatoren, die für die Spektrometrie eingesetzt wurden. Er wurde 1950 von Broida entwickelt [86]. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 7 dargestellt. Auffällig ist hier der Resonatorraum, der auf der einen Seite deutlich breiter ist als auf der anderen Seite. Die Einkopplung der Mikrowellen findet auf der breiten Seite statt, während das Plasma im Entladungsrohr auf der schmalen Seite sitzt. Dieses Plasma arbeitet am besten bei reduziertem Druck des Trägergases.

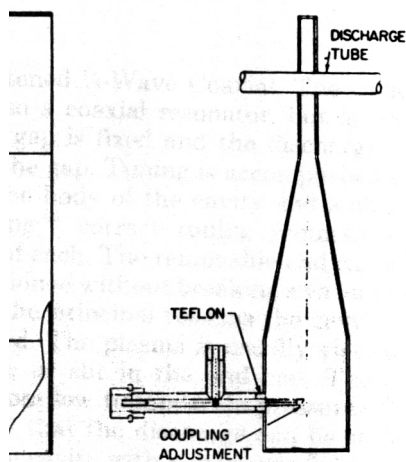


Abb. 7: Darstellung des TE_{013} Resonators [87]

2.2.5.2 TM_{010} Resonator

Der TM_{010} Resonator wurde für den Betrieb von Helium- und Argonplasmen bei Atmosphärendruck entwickelt. Es handelt sich um einen zylindrischen Resonator mit einem für die Resonanzfrequenz von 2450 MHz berechneten Innendurchmesser von 93,7 mm.

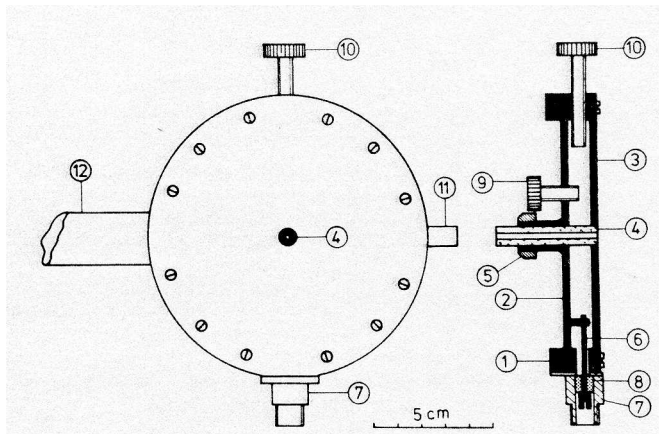


Abb. 8: Darstellung des TM_{010} Resonators, 4 Torch, 7,8 Anschlüsse, 10 Abstimmerschraube

Das Entladungsrohr befindet sich in der Mitte des Resonator, wie in Abbildung 8 dargestellt. Der Arbeitsbereich des Resonators liegt zwischen 20 und 200 W bei einem Gasfluss von 30 bis 500 mL/min.

Das Plasma ist besonders für trockene Aerosole geeignet, da bei nassen Aerosolen das Plasma aufgrund geringer kinetischer Temperaturen leicht instabil wird.

Durch Verwendung von Helium als Plasmagas können auch Elemente mit hohen Anregungsenergien, wie z.B. Phosphor bestimmt werden [88]. Ebenso konnten Schwefel, Bor, Iod, Brom und Chlor mit dem Helium MIP [89] bestimmt werden.

Für die GC-MIP-AES wird hauptsächlich der TM_{010} Resonator mit Helium als Plasmagas als Elementspezifischer Detektor verwendet [90, 91, 92, 93, 94]. Dadurch gelang z.B. die Trennung und Bestimmung von chlorierten Kohlenwasserstoffen [95, 96, 97] oder die Speziation von Organometallverbindungen wie Organo-Zinn [98], Organo-Quecksilber [99] oder Organo-Arsen [100].

Nimmt man Veränderungen an der Plasmageometrie vor, man erhält z.B. ein ringförmiges Plasma durch das tangentielle Einleiten des Arbeitsgases, so ermöglicht dieses auch die Zufuhr von feuchten Aerosolen und vergrößert so den Einsatzbereich des MIP.

2.2.5.3 TE₁₀₂ Resonator

Dieser Resonatortyp wurde von Leis und Laqua 1978 erstmals beschrieben und eingesetzt [101] und dann von Leis und Broekaert weiterentwickelt [102]. Hierbei handelt es sich um ein speziell für einen hohen Leistungseintrag konstruiertes Mikrowellenplasma. Der Leistungseintrag kann bei diesem Plasmotyp bis zu 1000 Watt betragen. Betrieben wird dieses Plasma mit Argon oder Stickstoff als Plasmagas bei einem Gasfluss von 1,3 L/min. Der Aufbau des TE₁₀₂ Resonators ist in Abbildung 9 dargestellt.

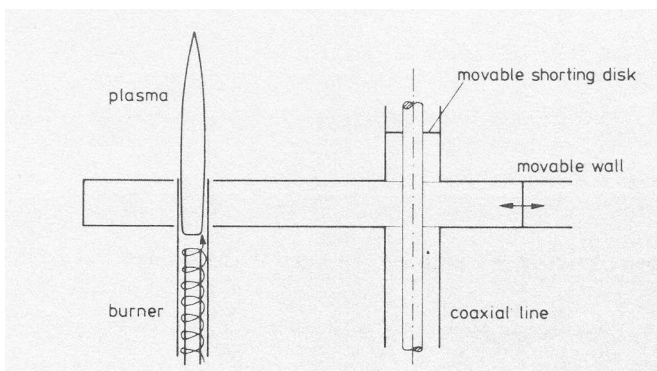


Abb. 9: Schematische Darstellung des TE₁₀₂ Resonators und der Plasmatorch

2.2.5.4 TE₁₀₁ Resonator

Ein weiterer Resonator vom Typ TE₁₀₁ wurde 1992 von Matuszewicz [103] entwickelt. Abbildung 10 zeigt eine Darstellung des Resonators. Er hat eine rechteckige Form mit einer Innenhöhe von 18 mm im Resonanzraum. Der Resonanzraum ist durch ein Induktionsfenster, einem sogenannten Iris, Tuner vom Einkopplungsraum getrennt. Durch den Iris Tuner kann die Impedanz optimal auf die Einkopplung abgestimmt werden. Die Resonanzabstimmung erfolgt über eine verstellbare Wand im Resonanzraum.

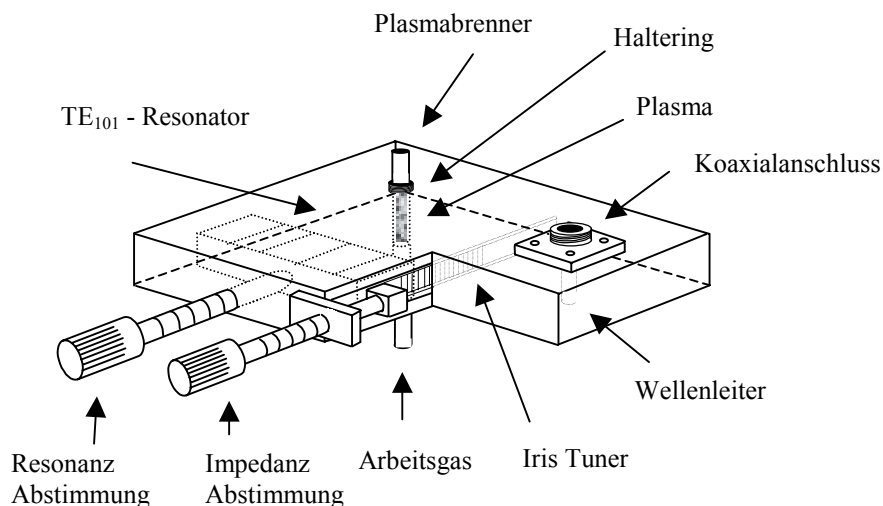


Abb. 10: Schematische Darstellung des TE_{101} Resonators

Die für diesen Resonator verwendeten Brennerrohre bestehen aus Aluminiumoxid, bei einem größeren Leistungseintrag können jedoch auch aus Stabilitätsgründen Bornitrid [104] oder mit Öl gekühlte Quarzrohre verwendet werden [105]. Das Plasma kann mit Argon, Helium, Stickstoff, Sauerstoff oder Luft stabil betrieben werden. Die Gasflüsse können dabei zwischen 0,4 und 1,8 L/min bei einem Leistungseintrag zwischen 100 und 400 W liegen. Bei hohen Leistungen ist das Einleiten feuchter Aerosole möglich, sodass dieses MIP auch einem Zerstäuber nachgeschaltet werden kann. Bei der direkten Zerstäubung wurden pneumatische Zerstäuber [102], ein Hildebrand-Grid-Zerstäuber [106] und ein Babington-Zerstäuber [107] eingesetzt.

2.2.6 Mikrowellen Plasma Torch (MPT)

Die Mikrowellen Plasma Torch wurde von Jin et al. 1985 entwickelt [108] und später auf die Verwendbarkeit für die Atomemissionsspektrometrie hin untersucht. Die MPT erzeugt ein robustes elektrodenloses Plasma, welches mit Argon und Helium betrieben werden kann. Die MPT ist aus 3 konzentrischen Rohren aufgebaut, vergleichbar mit dem Aufbau eines ICP. Der Aufbau der MPT ist in Abbildung 11 dargestellt.

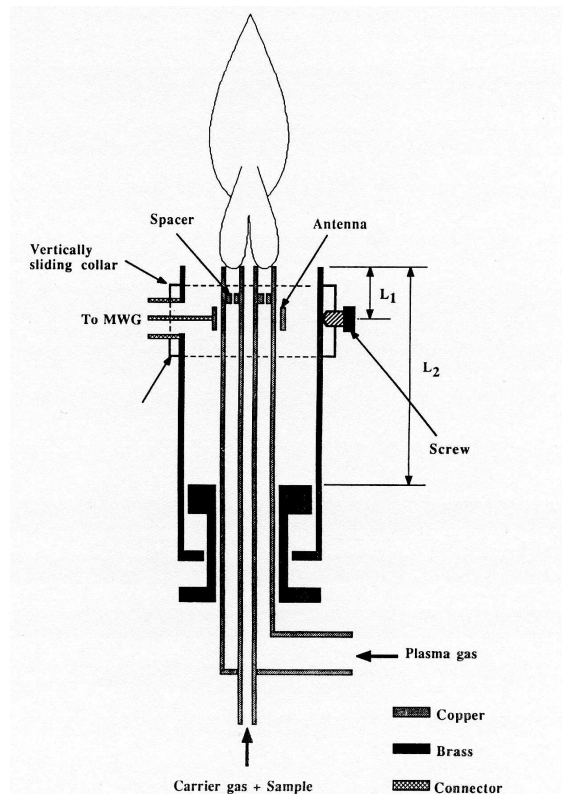


Abb. 11: Darstellung der Mikrowellen Plasma Torch [109]

Ein flammenähnliches Plasma wird zwischen dem mittleren und dem inneren Rohr an der Spitze der Torch ausgebildet. Die Probenezufuhr geschieht über das innere Rohr mit Hilfe eines Zusatzgastromes. Dieses ermöglicht den Eintrag von feuchten Aerosolen direkt in das Plasma und erhöht so die Interaktionszeit zwischen Probe und Plasma. Das Plasmagas gelangt über das mittlere Rohr in das Plasma.

Die Einkopplung der Mikrowellenleistung geschieht über einen Ring am Ende einer Antenne, der das mittlere Rohr umgibt und mit Hilfe einer Justierschraube einfach abgestimmt werden kann. Gezündet wird das Plasma mit einem Teslafunken oder durch das Kratzen an der Spitze des inneren Rohres.

Die Mikrowellen Plasma Torch kann mit sehr geringen Leistungen bei Atmosphärendruck betrieben werden, so reichen für ein Argonplasma bereits 40 W Forward Power bei einem Gasfluss von unter 0,01 L/min. Es kann jedoch auch mit Leistungen über 200 W und Gasflüssen über 2 L/min betrieben werden.

Die Vorteile der Mikrowellen Plasma Torch liegen vor allem in einer höheren Stabilität gegenüber Fremdmaterialien als dieses bei den Mikrowellen induzierten Plasmen der Fall ist, so ist die MPT besonders stabil bei dem Einbringen feuchter Aerosole und molekularer Gase (z.B. Kohlendioxid) und ist direkt mit kontinuierlicher Hydridtechnik koppelbar, da ein Eintrag von einem Wasserstoffgehalt von bis zu 30 % möglich ist.

Die Nachweisgrenze mit pneumatischer Zerstäubung liegt im ng/mL-Bereich, kann durch Desolvatisierung aber noch deutlich weiter gesenkt werden.

Weiterhin findet keine Kontamination durch Brenneinsätze statt, wie dies bei den kapazitiven Mikrowellenplasmen der Fall ist. Die Kombination Mikrowellen Plasma Torch mit der Atomemissionsspektrometrie hat einen linearen Bereich von 3 – 4 Dekaden.

Für die Detektion und Speziierung von Antimonverbindungen wurde eine Kombination von Gasentwicklungsverfahren, Mikrowellenanregung mit einem Resonator vom Typ TE₁₀₁ und Atomemission gewählt.

Einer der größten Vorteile der Mikrowellenplasmen als Anregungsquelle ist die große Anregungseffizienz, besonders bei dem Gebrauch von Helium als Plasmagas. Dadurch können nahezu alle Elemente detektiert werden. Es besteht die Möglichkeit, auch auf anderen Elementlinien, wie z.B. der Kohlenstofflinie, zu messen, und darüber weitere Informationen für die Antimonspeziesanalytik zu erhalten.

Der Resonator vom Typ TE₁₀₁ bietet durch seinen großen Leistungsbereich vielfältige Möglichkeiten für das Detektionssystem. Es können bei entsprechendem Leistungseintrag Aerosole eingeleitet werden und so für vergleichende Messungen auch flüssigchromatographische Trennverfahren untersucht werden.

-
- [1] Thorne, A.P., Spectrophysics, Chapman and Hall, London, 1988
 - [2] Huang, M., Hanselmann, D.S., Jin, Q., Hieftje, G.M., Spectrochim. Acta, Part B, 45, 1990, S. 1339
 - [3] Huang, M., Hieftje, G.M., Spectrochim. Acta, Part B, 44, 1989, S. 739
 - [4] Jin, Q., Huang, M., Hieftje, G.M., Microwave Plasma Atomic Spectrometry, Jilin University Press, 1993
 - [5] McWhirter, R.W.P., in Huddleston, R.H. and Leonard, S.L., Plasma Diagnostic Techniques, Academic Press, New York, 1965, Kapitel 5
 - [6] Brassem, P., Maessen, F.J.M., Spectrochim. Acta, Part B, 29, 1974, S. 203
 - [7] Avni, R., Winefordner, J.D., Spectrochim. Acta, Part B, 30, 1975, S. 85
 - [8] Murayama, S., J. Appl. Phys., 39, 1968, S. 5478
 - [9] Murayama, S., Spectrochim Acta, Part B, 25, 1970, S. 191

- [10] Mermet, in J.M., Boumans, P.W.J.M., *Inductively Plasma Emission Spectroscopy, Part II*, Wiley, New York, 1987, Kapitel 10
- [11] Alanderi, J., Diamy, A.M., Guillerme, J.M., Legrand, J.C., Ben-Aim, J.I., *Appl. Spectrosc.*, 43, 1989, S. 681
- [12] Parkes, D.A., Keyser, L.F., Kaufmann, F., *Astrophys. J.*, 149, 1967, S.217
- [13] Huang, M., Hanselmann, D.S., Jin, Q., Hieftje, G.M., *Spectrochim. Acta, Part B*, 45, 1990, S. 1339
- [14] Moussounda, P.S., Ranson, P., Mermet, J.M., *Spectrochim. Acta, Part B*, 40, 1985, S. 641
- [15] Skogerboe, R.K., Coleman, G.N., *Anal. Chem.*, 48, 1976, S. 611
- [16] Fallgatter, K.R., Svoboda, V., Wineforder, J.D., *Appl. Spectrosc.*, 25, 1971, S. 347
- [17] Abdallah, M.H., Mermet, J.M., *Spectrochim. Acta, Part B*, 37, 1982, S. 391
- [18] Tanabe, K., Haraguchi, H., Fuwa, K., *Spectrochim. Acta, Part B*, 38, 1983, S. 49
- [19] Goode, S.R., Buddin, N.P., Chambers, B., Baugham, K.W., Deavor, J.P., *Spectrochim. Acta, Part B*, 40, 1985, S. 317
- [20] Brown, P.G., Worman, J.M., Haas, D.I., Fleitz, P.A., Miller, D.A., Selisker, C.J., Caruso, J.A., *Appl. Spectrosc.*, 42, 1986, S. 477
- [21] Workmann, J.M., Fleitz, P.A., Fannin, H.B., Selisker, C.J., Caruso, J.A., *Appl. Spectrosc.*, 42, 1988, S. 96
- [22] Riviere, B., Mermet, J.M., Dernaz, D., *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 1988, S. 551
- [23] Besner, A., Moisan, M., Hubert, J., *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 1988, S. 863
- [24] Dieke, G.H., Crosswhite, H.M., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2, 1962, S. 774
- [25] Kirsch, B., Hanamura, S., Winefordner, *Spectrochim. Acta, Part B*, 39, 1984, S. 29
- [26] Adcock, B.D., Plumtree, W.E.G., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 4, 1964, S. 29
- [27] Zander, A.T., Hieftje, G.M., *Appl. Spectrosc.*, 35, 1981, S. 357
- [28] Freeman, J.E., Hieftje, G.M., *Spectrochim. Acta, Part B*, 40, 1985, S. 475
- [29] Patel, B.M., Heithmar, E., Winefordner, J.D., *Anal.Chem.*, 59, 1987, S. 2374
- [30] McCleary, K.A., Ducatte, G.R., Renfro, D.H., Long, G.I., *Appl. Spectrosc.*, 47, 1993, S.994
- [31] Serravallo, F.A., Risby, T.H., *Anal. Chem.*, 47, 1975, S. 2141
- [32] Margoshes, M., Scribner, B., *Spectrochim. Acta*, 15, 1959, S. 138
- [33] Decker, R.J., *Spectrochim. Acta, Part B*, 35, 1980, S. 19

- [34] Schwedt, G., Taschenatlas der Analytik, Thieme Verlag, Stuttgart New York, 1992
- [35] Leis, F., Broekaert, J.A.C., Waechter, H., Fresenius Z. Anal. Chem., 333, 1989, S. 2
- [36] Johnson, G.W., Taylor, H.E., Skogerboe, R.K., Spectrochim. Acta, Part B, 34, 1979, S. 197
- [37] Urasa, I.T., Ferede, F., Anal. Chem., 59, 1987, S. 1563
- [38] Greenfield, S., Jones, I.L., Berry, C.T., Analyst, 89, 1964, S. 713
- [39] Wendt, R.H., Fassel, V.A., Anal. Chem., 37, 1965, S. 920
- [40] Broekaert, J.A.C., Atomic Spectrometry, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5(Ed), Vol. 5, Verlag Chemie, Weinheim 1994, S. 559
- [41] DIN 38406, Beuth Verlag, Berlin 1987
- [42] Aziz, A., Broekaert, J.A.C., Leis, F., Spectrochim. Acta, Part B, 37, 1982, S. 369
- [43] Broekaert, J.A.C., Leis, F., Laqua, K., Spectrochim. Acta, Part B, 34, 1979, S. 73
- [44] Brenner, I.B., Spectrochim. Acta, Part B, 36, 1981, S. 785
- [45] Lobinski, R., Van Borm, W., Broekaert, J.A.C., Tschöpel, P., Tölg, G., Fresenius J. Anal. Chem., 342, 1992, S. 563
- [46] Gray, A.L., Proc. Soc. Anal. Chem., 11, 1974, S. 182
- [47] Houk, R.S., Anal. Chem., 52, 1980, S. 2283
- [48] Cobine, J.D., Wilber, D.A., J. Appl. Phys., 22, 1951, S. 835
- [49] Schmidt, W., Elektron. Rundschau., 13, 1959, S. 404
- [50] Mavrodineanu, R., Hughes, R.C., Spectrochim. Acta, 19, 1963, S. 1309
- [51] Tapp, W., Van Calker, J., Fresenius Z. Anal. Chem., 198, 1963, S. 13
- [52] Yamamoto, M., Murayama, S., Spectrochim. Acta, Part B, 23, 1967, S. 773
- [53] Feuerbacher, H., ICP Inf. Newsl., 6, 1981, S. 571
- [54] Dahmen, H., ICP Inf. Newsl., 6, 1981, S. 576
- [55] Boumans, P.W.J.M., DeBeor, F.J., Dahmen, F.J., Hoelzel, H., Meier, A., Spectrochim. Acta, Part B, 30, 1975, S. 449
- [56] Larson, G.F., Fassel, V.A., Anal. Chem., 48, 1976, S. 1161
- [57] Broida, H.P., Moyer, J.W., J. Opt. Soc. Am., 42, 1952, S. 37
- [58] Broida, H.P., Chapman, M.W., Anal. Chem., 30, 1958, S. 2049
- [59] McCormack, A.J., Tong, S.C., Cooke, W.D., Anal. Chem., 37, 1965, S. 1470
- [60] Beenakker, C.I.M., Spectrochim. Acta, Part B, 32, 1977, S. 173
- [61] Quimby, B.D., Uden, P.C., Barnes, R.M., Anal. Chem., 50, 1978, S. 2112

- [62] Beenakker, C.I.M., Bosman, B., Boumans, P.W.J.M., *Spectrochim. Acta, Part B*, 33, 1978, S. 373
- [63] Douglas, D.J., French, J.B., *Anal. Chem.*, 53, 1981, S. 37
- [64] Moisan, C.B., Beautry, C., LePrince, P., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 3, 1975, S. 55
- [65] Hubert, J., Moisan, M., Ricard, A., *Spectrochim. Acta, Part B*, 34, 1979, S. 1
- [66] Zander, A.T., *Anal. Chem.*, 58, 1986, S. 1139
- [67] Hanai, T., Coulombe, S., Moisan, M., Hubert, J., in Barnes, R.M., *Developments in Atomic Plasma Spectrochemical Analysis*, Wiley, Chichester, 1981, S. 337
- [68] Ling, X., Zhang, H., Bing, G., Jin, Q., *Chim. Acta Sinica*, 48, 1990, S. 905
- [69] Boudreau, D., Hubert, J., *Appl. Spectrosc.*, 47, 1993, S. 609
- [70] Jin, Q., Yang, G., Yu, A., Liu, J., Zhang, H., Ben, Y., *J. Natl. Sci.*, 1, 1985, S. 90
- [71] Jin, Q., Wang, F., Zhu, C., Chambers, D.M., Hieftje, G.M., *J. Anal. At. Spectrom.*, 11, 1990, S. 1355
- [72] Duan, Y., Jin, Q., Hieftje, G.M., *Spectrochim. Acta, Part B*,
- [73] Matusiewicz, H., *Spectrochim. Acta Rev.*, 13 (1), 1990, S. 47
- [74] Layman, L.R., Hieftje, G.M., *Anal. Chem.*, 47, 1975, S. 194
- [75] Drews, W., Weber, G., Toelg, G., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 332, 1989, S. 862
- [76] Ishizaka, T., Uwamino, Y., *Anal. Chem.*, 52, 1980, S. 125
- [77] Skogerboe, R.K., Dick, D.L., Pavlica, D.A., Lichte, F.E., *Anal. Chem.*, 47, 1975, S. 568
- [78] Alder, J.F., Jin, Q., Snook, R.D., *Anal. Chem.*, 120, 1980, S. 147
- [79] Jecht, U., Kessler, W., *Z. Phys.*, 178, 1964, S. 133
- [80] Kessler, W., Gebhardt, F., *Glastechn. Ber.*, 40, 1967, S. 194
- [81] Seelig, M., Bings, N.H., Broekaert, J.A.C., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 360, 1998, S. 161
- [82] Uchida, H., Berthaud, A., Winefordner, J.D., *Analyst*, 115, 1990, S. 933
- [83] Spencer, B.M., Rhagani, A.R., Winefordner, J.D., *Appl. Spectrosc.*, 48, 1994, S. 643
- [84] Trivelpiece, A.W., *Slow Wave Propagation in Plasma Waveguides*, San Francisco Press, San Francisco, 1967
- [85] Schickling, C., *Diss.*, 1996, S. 99
- [86] Broida, H.P., Chapman, M.W., *Anal. Chem.*, 30, 1950, S. 2049
- [87] Fehsenfeld, F.C., Evenson, K.M., Broida, H.P., *Rev. Sci. Instrum.*, 36, 1965, S. 294
- [88] Heltai, G., Broekaert, J.A.C., Burba, P., Leis, F., Tschöpel, P., Tölg, G., *Spectrochim. Acta, Part B*, 45, 1990, S. 857

- [89] Ducatte, G.R., Long, G.L., *Appl. Spectrosc.*, 48, 1994, S. 493
- [90] Bulska, E., *J. Anal. At. Spectrom.*, 7, 1992, S. 201
- [91] Dowling, T.M., Seelig, J.A., Feuerbacher, H., Uden, P.C., in Uden, P.C., *Element specific chromatographic detection by atomic emission spectroscopy*, Washington DC, ACS symposium series, 1992, S. 90
- [92] Bachmann, K., Hamm, U., Werner, A., Tschöpel, P., Tölg, G., in Barnrs, R.M., *Developments in atomic plasma spectrochemical analysis*, Heyden and Son Ltd, 1981, S. 361
- [93] Camman, K., Lendro, L., Feuerbacher, H., Ballschmiter, K., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 316, 1983, S. 194
- [94] Long, G.L., Ducatte, G.R., Lancaster, *Spectrochim. Acta, Part B*, 49, 1994, S. 75
- [95] Goode, S.R., Kimbrough, L.K., *Spectrochim. Acta, Part B*, 42, 1987, S. 309
- [96] Kovacic, N., Ramus, T.L., *J. Anal. At. Spectrom.*, 7, 1992, S. 999
- [97] Caetano, M., Golding, R.E., Key, E.A., *J. Anal. At. Spectrom.*, 7, 1992, S. 1007
- [98] Szpunar-Lobinska, J., Ceulemans, M., *Anal. Chim. Acta*, 278, 1993, S. 99
- [99] Lansens, P., Meuleman, C., Carais Laino, C., Baeyens, W., *Appl. Spectrosc.*, 7, 1993, S. 45
- [100] Limentani, G.B., Uden, P.C., *J. Chromatogr.*, 325, 1985, S. 53
- [101] Leis, F., Laqua, K., *Spectrochim. Acta, Part B*, 33, 1978, S. 727
- [102] Leis, F., Broekaert, J.A.C., *Spectrochim. Acta, Part B*, 39, 1984, S. 1459
- [103] Matusiewicz, H., *Spectrochim. Acta, Part B*, 47, 1992, S. 1221
- [104] Matusiewicz, H., *Chem Anal.*, 40, 1995, S. 667
- [105] Matusiewicz, H., Sturgeon, R.E., *Spectrochim. Acta, Part B*, 48, 1993, S. 515
- [106] Matusiewicz, H., *J. Anal. At. Spectrom.*, 8, 1993, S. 961
- [107] Matusiewicz, H., Sturgeon, R.E., *Spectrochim. Acta, Part B*, 48, 1993, S. 723
- [108] Jin, Q., Yang, G., Yu, A., Liu, J., Zhang, H., Ben, Y., *Pittsburgh Conference Abstracts*, 1985, S. 1171
- [109] Jin, Q., Zhu, C., Borer, M.W., Hieftje, G.M., *Spectrochim. Acta, Part B*, 46, No 3, 1991, S. 417

2.3 Gaschromatographie

2.3.1 Grundlagen der Gaschromatographie

Unter dem Begriff Chromatographie sind physikalisch-chemischen Trennverfahren zu verstehen, die auf der Verteilung der zu trennenden Komponenten zwischen zwei nicht mischbaren Phasen basieren. Hierbei ist die stationäre Phase mit einer großen Oberfläche ruhend angeordnet und wird von der mobilen Phase in einer Richtung durchströmt.

Charakteristisch ist eine häufige Wiederholung des Verteilungsvorganges in kontinuierlicher, d.h. dynamischer Form. Darauf beruht die hohe Trennleistung der chromatographischen Methoden gegenüber anderen physikalischen Methoden.

Für die mobile Phase kommen die Aggregatzustände flüssig und gasförmig in Betracht. Chromatographische Verfahren unter Verwendung einer mobilen Phase im flüssigen Aggregatzustand sind Säulen-, Papier-, Dünnschicht-, Flüssig-Flüssig- und Ionenchromatographie.

Die Gaschromatographie umfasst alle chromatographischen Methoden, bei denen die mobile Phase ein Gas ist. Die Trennung erfolgt durch unterschiedliche Verteilung der Komponenten zwischen der mobilen und der stationären Phase. Dadurch wandern die Komponenten mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durch die Säulen und treten mit unterschiedlichen Zeiten aus der Säule aus.

Bei der Gaschromatographie unterscheidet man zwei Arten.

Die Gas-flüssig-Chromatographie umfasst alle gaschromatographischen Methoden, bei denen die stationäre Phase eine Flüssigkeit ist. Diese sogenannte Trennflüssigkeit ist auf einem festen Träger oder auf der Säulenwand fixiert. Das Trennprinzip beruht auf der Verteilung der Komponenten zwischen beiden Phasen aufgrund ihrer Löslichkeit. Deshalb verwendet man auch den Begriff „Verteilungs-Gaschromatographie“.

Die Gas-fest-Chromatographie umfasst alle gaschromatographischen Methoden, bei denen ein aktiver fester Stoff (Adsorbens) als stationäre Phase fungiert. Diese Trennung beruht auf der unterschiedlichen Adsorption der Komponenten an der stationären Phase. Häufig wird daher auch der Begriff „Adsorptions-Gaschromatographie“ verwendet.

Die Chromatographie als Analysenmethode existiert seit 1952. In diesem Jahr wurden von James und Martin [1, 2] Versuche zur Trennung von Fettsäuregemischen bzw. von

Amingemischen unter Anwendung der Verteilungs-Gaschromatographie unternommen. Dieser gezielten Anwendung ging eine Reihe von Arbeiten voraus, die Elemente der Gaschromatographie beinhalten. So benutzte der Straßburger Wundarzt Brunshwig schon 1512 die Destillation über einem mit Olivenöl getränkten Schwamm zur Gewinnung von reinem Alkohol und Damköhler und Theile betrieben 1943 unbewusst Verteilungs-Gaschromatographie, als sie eine mit Glycerin auf Ton gefüllte Säule unter Verwendung eines inerten Trägergases zur präparativen Auftrennung von Gemischen benutzten. Nach 1952 setzte eine starke Entwicklung der Gaschromatographie ein. 1957 wurde der Flammenionisationsdetektor durch McWilliam und Dewar eingeführt, die Anwendung von Trennkapillaren 1957 [3] durch Golay und 1966 kamen das erste Mal organische Polymere als stationäre Phase durch Hollis zum Einsatz. Die Entwicklung der Fused-silica-Kapillarsäule durch Dandeneau und Zerenner [4] führte 1979 zu einer weiteren großen Verbesserung der Trennleistung.

2.3.2 Verteilungs-Gaschromatographie

Da in dieser Arbeit mit der Verteilungs-Gaschromatographie gearbeitet wurde, soll im weiteren näher darauf eingegangen werden.

Die Trennung beruht hier auf den unterschiedlichen Löslichkeiten der Stoffe in den zwei Phasen. Der Analyt i verteilt sich zwischen der stationären Phase und der Gasphase entsprechend einem Verteilungskoeffizienten K_i , der dem Verhältnis der Konzentration des Analyten in beiden Phasen entspricht. K_i ist abhängig von den intermolekularen Wechselwirkungen und dem Dampfdruck des Analyten. Die Retentionskapazität bezeichnet das Retentionsverhalten einer Analytkomponente i als Folge ihres Verteilungskoeffizienten und dem in der jeweiligen Trennsäule gegebenen Verhältnis der Volumina von stationärer (V_S) und mobiler Phase (V_M). Die Retentionskapazität wird durch den Retentionsfaktor k_i zahlenmäßig ausgedrückt. k_i ist wie folgt definiert:

$$k_i = K_i \cdot V_S / V_M \quad \text{Gleichung 2.3.1}$$

Das Verhältnis V_S/V_M wird als Phasenverhältnis β bezeichnet:

$$\beta = V_S / V_M \quad \text{Gleichung 2.3.2}$$

Für Gleichung 2.3.1 kann somit geschrieben werden

$$k_i = K_i \cdot \beta \quad \text{Gleichung 2.3.3}$$

2.3.3 Das Chromatogramm

Als Chromatogramm bezeichnet man die Bilddarstellung des Detektorsignals als Funktion des Trägergasvolumens oder weitaus häufiger als Funktion der Zeit.

Ein typisches Zweikomponenten Elutionschromatogramm in Abbildung 1 dargestellt. Das Chromatogramm enthält Peaks, die mit der Elution einer Substanz nach ihrer Passage durch die Trennsäule korrespondieren.

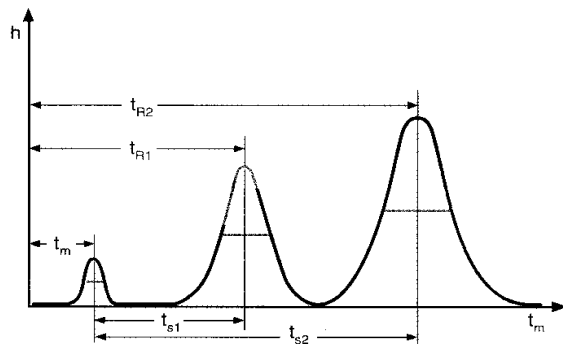


Abb. 1: Typisches Zweikomponenten Elutions-Chromatogramm [5], t_R ist die Gesamtretentionszeit, t_M die Retentionszeit der mobilen Phase und t_s die Nettoretentionszeit

Die Zeit, die die mobile Phase, also das Trägergas, zum Durchlaufen der Trennsäule mit der Länge L benötigt, gibt die reine Durchlaufzeit ohne Wechselwirkungen mit der stationären Phase an, die Retentionszeit der mobilen Phase oder auch Totzeit t_M . Die Größe der Totzeit ist ebenso wie die Größe der anderen Retentionszeiten abhängig von der Flussrate der mobilen Phase und den physikalischen Ausmaßen der Säule. Für die mittlere lineare Trägergasgeschwindigkeit \bar{u} in der Trennsäule folgt damit:

$$\bar{u} = L/t_M \quad , \quad t_M = \frac{L}{\bar{u}} \quad \text{Gleichung 2.3.4}$$

Jede Analytkomponente muss sich während der Zeit t_M in der mobilen Phase aufhalten, um über die Strecke L vom Säuleneingang zum Säulenausgang transportiert zu werden. Bedingt durch die Verteilung auf mobile und stationäre Phase hält sich die Analytkomponente

zusätzlich die Zeit t_S in der stationären Phase auf, sodass sich die Gesamtretentionszeit t_R oder Bruttoretentionszeit additiv aus der Nettoretentionszeit t_S und der Durchflusszeit der mobilen Phase t_M zusammen:

$$t_R = t_M + t_S \quad \text{Gleichung 2.3.5}$$

Entsprechend des Retentionsfaktors k_i sind die Aufenthaltszeiten der Analytkomponente i in stationärer Phase und mobiler Phase gegeben durch:

$$t_S / t_R = k_i / (k_i + 1) \quad \text{Gleichung 2.3.6}$$

und

$$t_M / t_R = 1 / (k_i + 1) \quad \text{Gleichung 2.3.7}$$

Für den Retentionsfaktor gilt:

$$k_i = t_S / t_M \quad \text{Gleichung 2.3.8}$$

Die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit \bar{v} des Analyten folgt aus

$$\bar{v} = \bar{u} / (k_i + 1) \quad \text{Gleichung 2.3.9}$$

Die Retentionszeit folgt aus

$$t_R = (k_i + 1) \cdot L / \bar{u} \quad \text{Gleichung 2.3.10}$$

Zur Bestimmung der Durchflusszeit der mobilen Phase wird in der Gaschromatographie häufig der Luft- oder Methanpeak verwendet. So ermittelte Werte sind höher als die echte Durchlaufzeit, reichen aber für die Praxis meistens aus.

2.3.3.1 Auflösung

Die Auflösung (Resolution, R) gibt Auskunft über die Qualität der Trennung zweier Komponenten 1 und 2. Als Auflösung zwischen den zwei benachbarten Peaks bezeichnet man den Quotienten aus dem Abstand der Peakmaxima und dem Mittelwert der Basisbreiten w .

$$R = 2 \left(\frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{w_1 + w_2} \right) \quad \text{Gleichung 2.3.11}$$

$R = 1$ bedeutet eine ausreichende Peakauflösung. In der Praxis entspricht $r \geq 1,5$ einer vollständigen Trennung.

Der Abstand beider Peaks, d.h. die relative Differenz ihrer Retentionszeiten, ist abhängig von der Retentionskapazität der Trennsäule für diese beiden Analytkomponenten:

$$k_1 = t_{S,1} / t_M \quad , \quad k_2 = t_{S,2} / t_M \quad \text{Gleichung 2.3.12}$$

$$(t_{S,2} - t_{S,1}) = (k_2 - k_1) / t_M \quad \text{Gleichung 2.3.13}$$

Die Differenz der Retentionszeiten ist über die Durchflusszeit t_M von der gewählten Trägergasgeschwindigkeit abhängig. Daher wurde als unabhängige Größe das Verhältnis der Retentionsfaktoren, die relative Retention r , eingeführt:

$$r_{2,1} = k_2 / k_1 \quad , \quad r_{2,1} = t_{S,2} / t_{S,1} \quad \text{Gleichung 2.3.14}$$

Die relative Retention r wird im wesentlichen durch die Eigenschaften der stationären Phase bestimmt und ist stark temperaturabhängig.

Die Größe der Peakbreiten im Nenner von Gleichung 2.3.11 wird durch die Trennleistung der Säule bestimmt. Von ihr ist abhängig, in welchem Maße sich die Zonen der Analytkomponenten beim Durchlaufen der Säule verbreitern. Die Trennleistung kommt dann als Peakbreite in Bezug zur Retentionszeit zum Ausdruck.

Beim Austritt des Analyten aus der Säule folgt sein Konzentrationsverlauf $c = f(t)$ einer Gauß-Verteilung, die durch die Basisbreite w des Peaks oder dessen Breite bei halber Peakhöhe $b_{0,5}$ charakterisiert ist.

Dies ist in Abbildung 2 dargestellt.

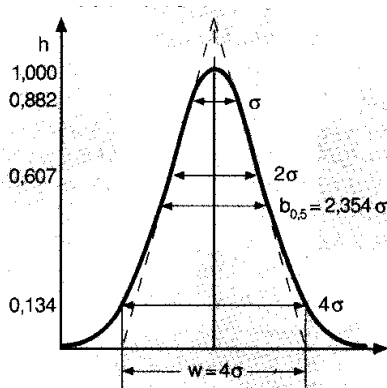


Abb. 2: Gauß-Kurve [5]

Aus der mathematischen Beschreibung des chromatographischen Trennvorganges kann die Trennleistung abgeleitet werden.

2.3.4 Theoretisches Trennstufenmodell (Plate Theorie)

Die Trennsäule wird dazu in einzelne Abschnitte zerlegt, in die sogenannten theoretischen Trennstufen. Die Chromatographie wird bei diesem Modell mit der Destillation verglichen [6]. Jeder gedachte Abschnitt oder auch Boden entspricht einer Destillationsstufe, wobei der Weg durch die Säule als ein Schritt von Stufe zu Stufe angesehen wird. Die Höhe dieser gedachten Stufe (HETP = High equivalent of a theoretical plate) [7] wird als Leistungsfähigkeit einer Säule angesehen, sie ergibt sich aus der Länge der Säule L und der Trennstufenzahl N und wird in mm angegeben.

$$HETP = \frac{L}{N} \quad \text{Gleichung 2.3.15}$$

Die Trennstufenzahl kann aus dem Chromatogramm berechnet werden.

Rechnerisch erhält man die Trennstufenzahl N aus der Retentionszeit (dem Maximum der Gauß-Funktion) und der Standardabweichung, die eine Aussage über die Breite des Peaks gibt.

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2 \quad \text{Gleichung 2.3.16}$$

σ ist die Standardabweichung (die halbe Breite in der Höhe der Wendepunkte)

Aus der Formel wird ersichtlich, dass eine kleine Standardabweichung und damit ein schmaler Peak auf eine hohe Trennstufenzahl und damit auf ein effizientes chromatographisches System hinweist.

Abbildung 2 zeigt, dass die Peakbreite bei halber Höhe ($b_{0,5}$) gleich $2,354 \sigma$ und die Basisbreite (w) gleich 4σ ist. Für die theoretische Bodenzahl gilt danach:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 \quad \text{Gleichung 2.3.17}$$

oder mit Bezug auf die Peakbreite bei halber Peakhöhe

$$N = 8 \cdot \ln 2 \left(\frac{t_R}{b_{0,5}} \right)^2 \quad \text{Gleichung 2.3.18}$$

Somit ist eine einfache Berechnung der Trennstufenzahl direkt aus dem Chromatogramm möglich.

Die Trennleistung zweier Analytkomponenten, d.h. die Auflösung ihrer Peaks wird damit von der Trennleistung und dem Verhältnis ihrer Retentionskapazitäten bestimmt.

Der funktionelle Zusammenhang von Auflösung R, Retentionsfaktor k und theoretischer Bodenzahl N lässt sich nach Purnell [8] näherungsweise durch folgende Auflösungsformel beschreiben:

$$R = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \frac{(r_{2,1} - 1) \cdot k_2}{r_{2,1} \cdot (k_2 - 1)} \quad \text{Gleichung 2.3.19}$$

$$R = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \frac{(a - 1)}{a} \cdot \frac{k}{(1 + k)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{L}{H} \cdot \frac{(a - 1)}{a} \cdot \frac{k}{(1 + k)}} \quad \text{Gleichung 2.3.20 [9]}$$

Aus Gleichung 2.2.20 wird deutlich, dass die Auflösung der Wurzel der Säulenlänge proportional ist, d.h., dass sich bei einer Verdoppelung der Säulenlänge die Auflösung um den Faktor 1,414 erhöht, während sich die Retentionszeiten und damit auch die Analysenzeiten verdoppeln.

Der Trägergasstrom durch die Säule und die Verteilung des Analyten zwischen mobiler und stationärer Phase beeinflussen die Bandbreite des Analyten und damit die Effizienz der Trennsäule und somit auch die zu erzielende Auflösung R. Van Deemter et al. [10] stellten fest, dass das Höhenäquivalent H eines theoretischen Bodens von der mittleren linearen Trägergasgeschwindigkeit abhängt. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 2.2.21 dargestellt:

$$H = A + \frac{B}{u} + C_G \cdot \bar{u} + C_L \cdot \bar{u} \quad \text{Gleichung 2.3.21}$$

Term A berücksichtigt die unterschiedlichen Gasdiffusionswege um die Partikel in einer Säule:

$$A = 2\lambda d_p \quad \text{Gleichung 2.3.22}$$

wobei λ die Nicht-Gleichmäßigkeit des Packungsmaterials und d_p den Partikeldurchmesser bezeichnen. Für Kapillarsäulen gilt $A = 0$, da diese kein Packungsmaterial enthalten, sondern nur einen freien, laminar durchströmten Querschnitt haben.

B bezeichnet die Longitudinaldiffusion in der Gasphase, welche dem Diffusionskoeffizienten D_G des Analyten in der Gasphase proportional ist. Da der Einfluss longitudinaler Diffusion auf die Bandenbreite von der Aufenthaltsdauer in der Gasphase bestimmt wird, ist der B-Term dem Kehrwert der mittleren Lineargeschwindigkeit proportional.

C bezeichnet die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler Gasphase (C_G) und stationärer Flüssigphase (C_L).

$$C_G \approx d_p^2 / D_G \quad \text{Gleichung 2.3.23}$$

Bei schneller Diffusion und kleinem Partikeldurchmesser ist der Transfer in der mobilen Phase schnell genug, so dass nur eine geringe Bandenverbreiterung auftritt. Langsame Diffusion in der stationären Flüssigphase verbreitert dagegen die Analytbande, da die einzelnen Analytmoleküle gemäß einer Verteilungsfunktion unterschiedlich lange zurückgehalten werden. Dabei gilt:

$$C_L \approx d_f^2 / D_L \quad \text{Gleichung 2.3.24}$$

wobei d_f die Filmdicke der stationären Phase und D_L der Diffusionskoeffizient in der flüssigen Phase sind.

In Abbildung 3 sind die einzelnen Terme der Van-Deemter-Gleichung dargestellt. Bei niedrigen Geschwindigkeiten \bar{u} ist der B - Term sehr groß, nimmt aber mit zunehmender Geschwindigkeit schnell ab, dann dominieren die C - Terme. Der kleinste Wert, der sich aus der Van-Deemter-Kurve für H ergibt, d.h. H_{\min} , wird bei einer optimalen Geschwindigkeit u_{opt} erreicht. Je größer \bar{u}_{opt} ist, desto schneller kann die Probe analysiert werden, um so kürzer ist die für eine gute Trennung notwendige Analysendauer.

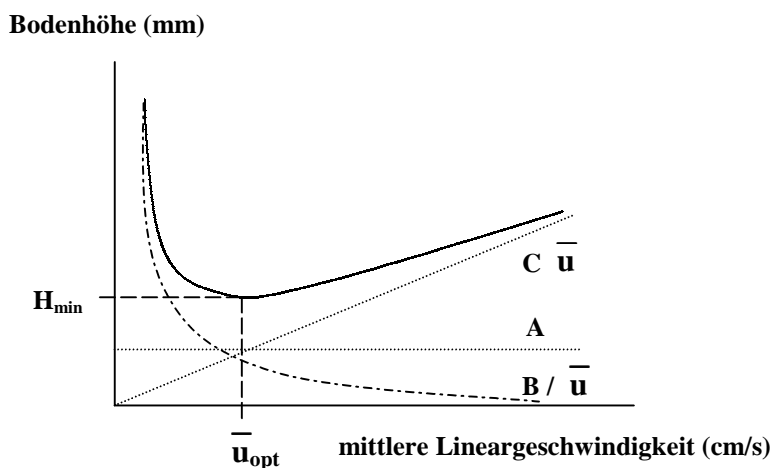


Abb. 3: Van-Deemter-Kurve

Allgemein gilt, dass \bar{u}_{opt} für Trägergase mit niedriger Dichte wie z.B. Helium etwas größere Werte annimmt als z.B. für Argon. Dagegen fällt H_{min} meist bei Trägergasen mit größerer Dichte etwas günstiger aus. Außerdem steigt die Van-Deemter-Kurve nicht so steil an, sodass ohne großen Verlust an Trennleistung auch bei Lineargeschwindigkeiten gearbeitet werden kann, die deutlich höher als \bar{u}_{opt} sind.

Für die Analytik ist es von Vorteil, wenn die Zeit, die zur Erreichung einer gewünschten Auflösung benötigt wird, verkürzt werden kann. Es handelt sich dabei um die Zeit t_p , die ein Analyt braucht, um einen theoretischen Boden zu passieren, bzw. um die Bodenhöhe geteilt durch die Wanderungsgeschwindigkeit \bar{v} der Analytbande. Multipliziert man die Zeit mit der Anzahl der theoretischen Böden, so erhält man die Retentionszeit, die für eine optimale Auflösung gebraucht wird. Dies ist in Gleichung 2.2.25 in Verbindung mit Gleichung 2.2.9 dargestellt.

$$t_R = N \cdot t_p = N \cdot \frac{H}{u} \cdot (1 + k) \quad \text{Gleichung 2.3.25}$$

Aus den Gleichung 2.2.19 und 2.2.20 und der Gleichung 2.2.25 ergeben sich somit für die Retentionszeit unter Elimination der Zahl der theoretischen Böden:

$$t_R = 16R^2 \frac{r^2}{r-1} \cdot \frac{(1+k)^3}{k^2} \cdot \frac{H}{u} = 16R^2 \cdot \left(\frac{a}{a-1}\right)^2 \cdot \frac{(1+k)^3}{k^2} \cdot \frac{H}{u} \quad \text{Gleichung 2.3.26}$$

Der Quotient $(1+k)/k$ erreicht für $k=2$ sein Minimum, deshalb sollte die Auswahl der Säulenparameter und der Säulentemperatur so erfolgen, dass für die wichtigste Analytkomponente die Retentionskapazität den Wert 2 annimmt.

2.3.4.1 Einfluss der Temperatur auf die Retentionszeit.

Wie bereits erwähnt ist der Verteilungskoeffizient K abhängig vom Dampfdruck und dieser nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung (Gleichung 2.2.27) abhängig von der Temperatur:

$$\ln p = \frac{-\Delta H_v}{RT} + \text{const} \quad \text{Gleichung 2.3.27}$$

Darin sind p der Sättigungsdampfdruck, ΔH_v die molare Verdampfungsenthalpie und T die Säulentemperatur. Stellt man diese Gleichung für den Verteilungskoeffizienten um, so ergibt sich:

$$\ln K = \ln \frac{RT}{V_L} + \frac{\Delta H_v}{RT} + const \quad \text{Gleichung 2.3.28}$$

wobei V_L das Volumen der flüssigen stationären Phase ist. Unter Berücksichtigung von Gleichung 2.2.3 gilt näherungsweise folgende Abhängigkeit des Retentionsfaktors von der Temperatur:

$$\ln k = \frac{\Delta H_v}{RT} + const \quad \text{Gleichung 2.3.29}$$

Demnach nimmt mit der Erhöhung der Temperatur die Trennwirksamkeit exponentiell ab.

2.3.4.2 Parameter zur Beurteilung der Güte einer chromatographischen Trennung oder eines Chromatogramms

Tailing-Faktor

Häufig zeigen die Peaks eines Chromatogramms nicht die eigentlich zu erwartende Gauß-Form, sondern eine Asymmetrie. Ein solcher Peak ist in Abbildung 4 zu sehen.

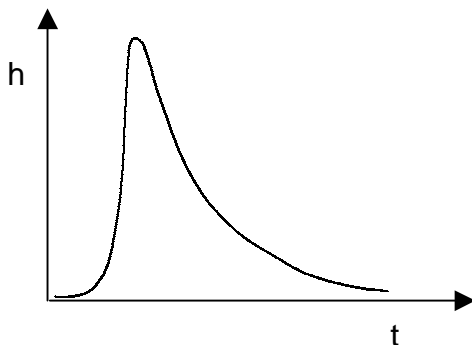


Abb. 4. Definition des Tailingfaktors¹

$$T = \frac{b}{a} \quad \text{Gleichung 2.3.30}$$

Sind die T -Werte größer als 1, so spricht man von „tailing“, sind sie kleiner als 1 von „leading“ oder „fronting“. Der Tailing-Effekt ist vorwiegend auf Adsorptionskräfte

zurückzuführen. Er zeichnet sich durch einen schnellen Anstieg und einen langsamen Abfall des Peaks aus. Beim Leading ist das entgegengesetzte der Fall. Dieses ist im Allgemeinen auf ein Überladen der Trennsäule zurückzuführen.

Selektivität

Die Retentionszeit ist das sichtbare Signal für die Trennung; das Verhältnis dieser Signale für verschiedene Substanzen wird als Selektivität α bezeichnet.

$$\alpha = \frac{t_{s_2}}{t_{s_1}}$$

Gleichung 2.3.31

und durch die Eigenschaften von stationärer Phase, der Zusammensetzung der mobilen Phase und den stoffspezifischen Eigenschaften der zu trennenden Komponenten beeinflusst. Ergibt sich für die Selektivität 1, so bestehen zwischen diesen Komponenten keine thermodynamischen Unterschiede, sie sind chromatographisch nicht zu trennen.

[1] James, A.T., Martin, A.J.P., Biochem. J., 50, 1952, S. 679

[2] James, A.T., Martin, A.J.P., Analyst, 77, 1952, S. 915

[3] Golay, M.J.E., Nature, 180, 1957, S. 435

[4] Dandeneau, R., Zerenner, E.H., J. High Resol. Chromatogr., 2, 1979, 351

[5] Schwedt, G., Taschenatlas der Analytik, Thieme Verlag Stuttgart 1991

[6] Martin, A.J.P., Synge, R.L.M., Biochem. J., 35, 1941, S. 91

[7] Glückauf, E., Trans Faraday Soc., 51, 1955, S. 34

[8] Purnell, J.H., J. Chem. Soc., 1960, 1268

[9] Struppe, H.G., in Leibnitz, E., Struppe H.G., Handbuch der Gaschromatographie, Geest & Portig KG, Leipzig, 1984, S. 83

[10] Van Deemter, J.J., Van Zuiderweg, F.J., Klinkenberg, A., Chem. Eng. Sci., 5, 1956, S. 271

3 Experimentelle Ergebnisse

Im Folgenden sollen die experimentellen Arbeiten näher erläutert werden, die durchgeführt wurden, um dem Problem der Antimonspeziiierung näherzukommen. Die einzelnen untersuchten Methoden werden erklärt und auf ihre Einsetzbarkeit in Hinblick auf das Problem der Speziierung hin untersucht.

Solange man sich bei der Speziierung auf Analysensysteme beschränkt, die keine direkte Identifizierung von Verbindungen erlauben, d.h. dass man z.B. nur elementspezifische Detektoren einsetzt, ist die Bestimmung von verschiedenen Spezies nur durch den Einsatz von Standards möglich. Diese sind zum Teil nur sehr schwer oder gar nicht zu kaufen. Daher besteht ein Teil dieser Arbeit in der Darstellung und Charakterisierung von Standards.

3.1 Synthese organischer Antimonverbindungen

Die ersten Versuche zur Darstellung von alkylierten Antimonverbindungen wurden 1850 von Löwig [1] und 1851 von Landolt [2] unternommen. Hierbei handelte es sich um Trimethyl- und Triethylantimon.

Die Mono- und Dialkylantimonverbindungen waren jedoch deutlich schwieriger herzustellen und wurden erstmals 1925 von Morgan und Davies isoliert [3]. Sie stellten zuerst die Trimethylverbindung mit Hilfe der Grignard-Reaktion her und ließen diese dann mit einem Halogen reagieren.

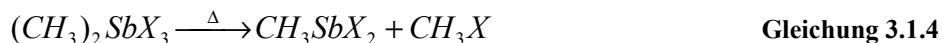


Das so erhaltene Trimethylantimondihalogenid wurde anschließend thermisch unter reduziertem Druck zersetzt.



Unter Abspaltung von Methylhalogenid entsteht dabei Dimethylantimonhalogenid. Durch eine weitere Reaktion mit einem Halogen entstand das Dimethylantimontrihalogenid, welches sich leicht unter Abspaltung von Methylhalogenid zu Monomethylantimondihalogenid umwandeln ließ.





Die direkte Synthese von Organoantimonverbindungen wurde von Maier, Rochow und Fernelius durchgeführt [4]. Diese setzten elementares Antimon mit einem Kupfer(II)chlorid-Katalysator und einem Methylchlorid-Gasstrom um. Es gelang jedoch nicht, die so erhaltene Methylantimonverbindung zu isolieren.

Rheingold et al. [5] stellten eine einfach alkylierte Antimonverbindung durch Reaktion von Tetraalkylblei mit Antimontrichlorid her.



Als weitere Möglichkeit für die Herstellung von alkylierten Antimonverbindungen schlugen sie eine Umlagerungsreaktion von Antimontrihalogenid mit Trialkylantimon vor.



Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der monoalkylierten Antimonverbindung stellt nach Ates, Breuning und Güleç [6] die Umlagerung von Dialkylantimonhalogenid mit Antimontrihalogenid dar.



Durch die Reaktionen der einfachen alkylierten Verbindungen wurden weitere organische Antimonverbindungen hergestellt. Ein Dimer durch die Reaktion Trimethylantimondichlorid mit Natrium in flüssigem Ammoniak [7, 8, 9], pentaalkylierte Antimonverbindungen durch die Reaktion von Trimethylantimondibromid mit Buthylmagnesiumbromid [10] und alkylierte Antimonether durch die Reaktion von Dialkylantimontribromid [11] oder Trialkylantimondibromid [12] mit Natriumalkoholaten. Andere Gruppen beschäftigten sich mit Oxidation von Trialkylantimon mit Sauerstoff oder Peroxiden [13] oder der Herstellung von gemischten Trialkylantimonhalogeniden der Form R_3SbXY [14, 15].

In dieser Arbeit wurde auf die Methode von Morgan und Davies zur Darstellung von Trimethylantimondibromid zurückgegriffen.

3.1.1 Darstellung von Trimethylantimondibromid $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$

3.1.1.1 Herstellung des Methylierungsreagenz (Grignard):

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) 2,4 g (0,1 Mol) Magnesium in 30 mL getrocknetem Diethylether (destilliert und über Kaliumhydroxid gelagert) vorgelegt. 14,2 g (0,1 Mol) Methyljodid in 30 mL getrocknetem Diethylether werden langsam zutropft, wobei das Reaktionsgefäß mit Hilfe eines Kühlaggregates auf 5 °C konstant gehalten wird.

Nach Zugabe der gesamten Menge Methyljodid wird weitere 2 h unter Rückfluß gerührt. Dabei entsteht nach Gleichung 3.1.8 das Methylierungsreagenz.



Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 1 zu sehen.

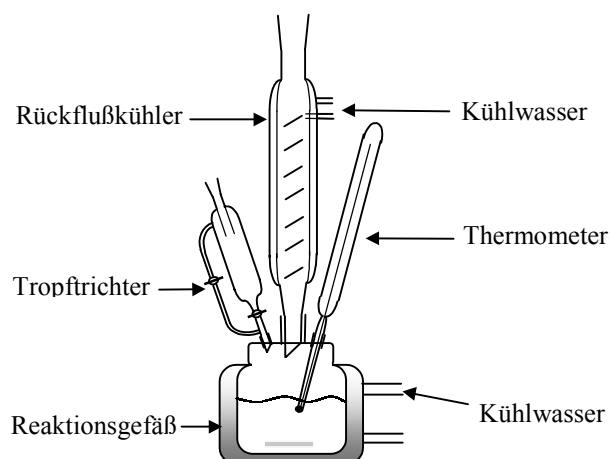
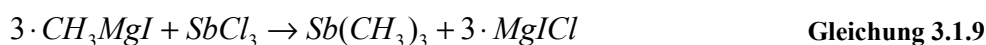


Abb. 1: Versuchsaufbau für die Methylierung von Antimon

3.1.1.2 Methylierung der Antimonverbindung:

Zu dem unter 1. hergestellten Methylierungsreagenz werden 11,4 g (0,05 Mol) Antimontrichlorid, gelöst in 20 mL getrocknetem Ether zutropft. Hierbei wird die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Tropfgeschwindigkeit reguliert.



3.1.1.3 Bromierung von Trimethylantimon

In die im Dreihalskolben befindliche Lösung werden 8 g (0,05 Mol) Brom in 20 mL Ether langsam zugetropft. Es entsteht ein hellgelber Niederschlag. Nach vollendeter Zugabe wird noch eine Stunde gerührt und dann mit Wasser hydrolysiert. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Anschließend wird der Niederschlag in heißem Wasser gelöst und mehrfach mit Wasser und Alkohol umkristallisiert.

Nach dem Trocknen entsteht ein weißes Pulver von $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$.

Vermutlich handelt es sich um ein Gemisch der Substanzen.

3.1.1.4 Reinigung von Trimethylantimondibromid

Versuche mit der Dünnschichtchromatographie haben ergeben, daß sich Trimethylantimondibromid im Gegensatz zu anderen entstandenen Verbindungen in Methanol lösen läßt. Jedoch ist es in Diethylether unlöslich. Daraus ergibt sich eine einfache Reinigungsmöglichkeit.

Das Substanzgemisch wird auf eine Trennsäule aufgegeben und mit Ether gefläscht. Dadurch werden bis auf Trimethylantimondibromid alle Stoffe von der Trennsäule gewaschen. Das gewünschte Produkt wird im Anschluß mit Methanol von der Reinigungssäule eluiert.

3.1.1.5 Beurteilung der hergestellten Verbindung

Das so erhaltene Produkt wurde mit der Massenspektrometrie und der Infrarotspektrometrie untersucht. Das Ergebnis der massenspektrometrischen Untersuchung wurde auf Plausibilität der Fragmentmuster überprüft und das Infrarotspektrum mit Literaturdaten verglichen.

3.1 Synthese organischer Antimonverbindungen

In Abbildung 2 ist das Fragmentierungsmuster des Produktes zu sehen.

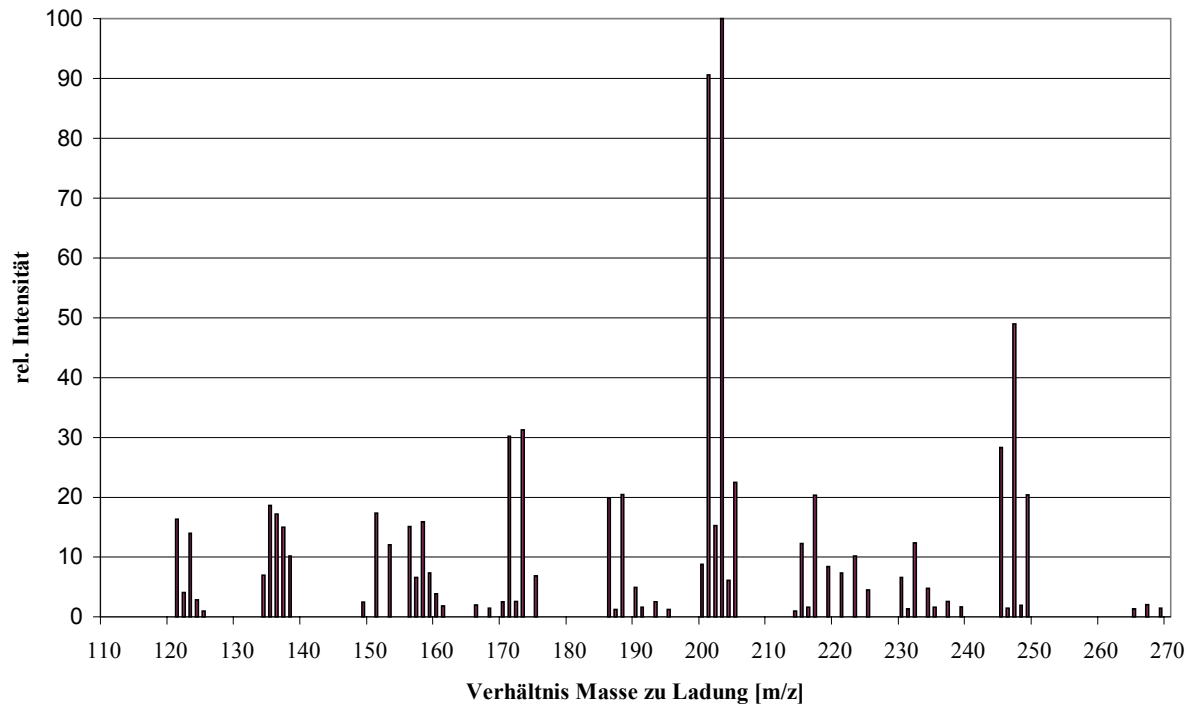


Abb. 2: Fragmentierungsmuster von Trimethylantimontribromid.

Tabelle 1 zeigt das Masse zu Ladungsverhältnis sowie die relative Intensität der Signale. Weiterhin sind die dazu möglichen Fragmentationen dargelegt.

3.1 Synthese organischer Antimonverbindungen

Tabelle 1: Masse zu Ladungsverhältnis (m/z), relative Intensität (RI) und Fragmente von Trimethylantimondibromid

m/z	RI	Fragmente	m/z	RI	Fragmente
121	16,34	$^{121}\text{Sb}^+$	195	1,26	
122	4,1	$^{121}\text{SbH}^+$	200	8,78	$^{121}\text{Sb}^{79}\text{Br}^+$
123	13,99	$^{123}\text{Sb}^+ + ^{121}\text{SbH}_2^+$	201	90,57	$^{121}\text{Sb}(\text{CH}_3)_3^{35}\text{Cl}^+$
124	2,9	$^{123}\text{SbH}^+$	202	15,28	$^{121}\text{Sb}^{81}\text{Br}^+ + ^{123}\text{Sb}^{79}\text{Br}^+$
125	1,03	$^{123}\text{SbH}_2^+$	203	100	$^{121}\text{Sb}(\text{CH}_3)_3^{37}\text{Cl}^+ + ^{123}\text{Sb}(\text{CH}_3)_3^{35}\text{Cl}^+$
134	6,97	$^{121}\text{SbCH}^+$	204	6,11	$^{123}\text{Sb}^{81}\text{Br}^+$
135	18,66	$^{121}\text{SbCH}_2^+$	205	22,45	$^{123}\text{Sb}(\text{CH}_3)_3^{37}\text{Cl}^+$
136	17,19	$^{121}\text{SbCH}_3^+ + ^{123}\text{SbCH}^+$	214	1	
137	14,98	$^{123}\text{SbCH}_2^+$	215	12,26	$^{121}\text{SbCH}_3^{79}\text{Br}^+$
138	10,17	$^{123}\text{SbCH}_3^+$	216	1,59	
149	2,49	$^{121}\text{Sb}(\text{CH}_2)_2^+$	217	20,34	$^{121}\text{SbCH}_3^{81}\text{Br}^+ + ^{123}\text{SbCH}_3^{79}\text{Br}^+$
151	17,32	$^{121}\text{Sb}(\text{CH}_3)_2^+ + ^{123}\text{Sb}(\text{CH}_2)_2^+$	219	8,42	$^{123}\text{SbCH}_3^{81}\text{Br}^+$
153	12,09	$^{123}\text{Sb}(\text{CH}_3)_2^+$	221	7,35	
156	15,11	$^{121}\text{Sb}^{35}\text{Cl}^+$	223	10,23	
157	6,57	$^{121}\text{SbH}^{35}\text{Cl}^+$	225	4,55	
158	15,95	$^{121}\text{Sb}^{37}\text{Cl}^+ + ^{123}\text{Sb}^{35}\text{Cl}^+$	230	6,62	$^{121}\text{Sb}(\text{CH}_3)_2^{79}\text{Br}^+$
159	7,34	$^{121}\text{SbH}^{37}\text{Cl}^+ + ^{123}\text{SbH}^{35}\text{Cl}^+$	231	1,31	
160	3,84	$^{123}\text{Sb}^{37}\text{Cl}^+$	232	12,37	$^{121}\text{Sb}(\text{CH}_3)_2^{81}\text{Br}^+ + ^{123}\text{Sb}(\text{CH}_3)_2^{79}\text{Br}^+$
161	1,87	$^{123}\text{SbH}^{37}\text{Cl}^+$	234	4,79	$^{123}\text{Sb}(\text{CH}_3)_2^{81}\text{Br}^+$
166	2,02	$^{121}\text{Sb}(\text{CH}_3)_3^+$	235	1,6	
168	1,5	$^{123}\text{Sb}(\text{CH}_3)_3^+$	237	2,6	
170	2,53	$^{121}\text{Sb}(\text{CH}_2)^{35}\text{Cl}^+$	239	1,66	
171	30,22	$^{121}\text{Sb}(\text{CH}_3)^{35}\text{Cl}^+$	245	28,33	$^{121}\text{Sb}(\text{CH}_3)_3^{79}\text{Br}^+$
172	2,61	$^{121}\text{Sb}(\text{CH}_2)^{35}\text{Cl}^+$	246	1,47	
173	31,3	$^{121}\text{Sb}(\text{CH}_3)^{37}\text{Cl}^+ +$ $^{123}\text{Sb}(\text{CH}_3)^{35}\text{Cl}^+$	247	49,02	$^{121}\text{Sb}(\text{CH}_3)_3^{81}\text{Br}^+ + ^{123}\text{Sb}(\text{CH}_3)_3^{79}\text{Br}^+$
175	6,84	$^{123}\text{Sb}(\text{CH}_3)_2^{37}\text{Cl}^+$	248	1,96	
186	19,88	$^{121}\text{Sb}(\text{CH}_3)_2^{35}\text{Cl}^+$	249	20,37	$^{123}\text{Sb}(\text{CH}_3)_3^{81}\text{Br}^+$
187	1,26	$\text{H}^{121}\text{Sb}(\text{CH}_3)_2^{35}\text{Cl}^+$	265	1,32	
188	20,47	$^{121}\text{Sb}(\text{CH}_3)_2^{37}\text{Cl}^+ +$ $^{123}\text{Sb}(\text{CH}_3)_2^{35}\text{Cl}^+$	267	2,08	
190	4,92	$^{123}\text{Sb}(\text{CH}_3)_2^{37}\text{Cl}^+$	269	1,46	
191	1,61	$\text{H}^{123}\text{Sb}(\text{CH}_3)_2^{37}\text{Cl}^+$	283	1,01	
193	2,51				

3.1 Synthese organischer Antimonverbindungen

Mit Hilfe der natürlichen Isotopenverteilung der Elemente Antimon, ^{121}Sb zu ^{123}Sb : 1 zu 0,75, ^{35}Cl zu ^{37}Cl : 1 zu 0,32 und ^{79}Br zu ^{81}Br : 1 zu 0,98, können die einzelnen Signale leicht bestimmten Molekülfragmenten zugeordnet werden. Dieses ist in Tabelle 2 dargestellt. Sind dabei in einem Fragment zwei Elemente mit unterschiedlichen Isotopen vorhanden, so ergibt sich ein Fragmentmuster mit drei Linien- Antimon und Brom ergeben ein Verhältnis von 0,58 : 1 : 0,42, Antimon und Chlor ergeben ein Verhältnis von 0,93 : 1 : 0,22.

Tabelle 2: Vergleich von theoretischem und gemessenem Verhältnis der durch die Isotopenverteilung bedingten Signalverteilung der Fragmentmassen; überlagern sich zwei mögliche Molekülfragmente, so wurde das Verhältnis nicht bestimmt

Ion	Fragmentmassen	theoretisches Verhältnis	berechnetes Verhältnis
Sb^+	121, 123,	1 : 0,75	1 : 0,86
SbH^+	122, 124	1 : 0,75	1 : 0,71
SbH_2^+	123, 125	1 : 0,75	n.b.
SbCH^+	134, 136	1 : 0,75	n.b.
SbCH_2^+	135, 137	1 : 0,75	1 : 0,80
SbCH_3^+	136, 138	1 : 0,75	1 : 0,59
$\text{Sb}(\text{CH}_2)_2^+$	149, 151	1 : 0,75	n.b.
$\text{Sb}(\text{CH}_3)_2^+$	151, 153	1 : 0,75	1 : 0,69
SbCl^+	156, 158, 160	0,93 : 1 : 0,22	0,95 : 1 : 0,24
HSbCl^+	157, 159, 161	0,93 : 1 : 0,22	0,90 : 1 : 0,25
$\text{Sb}(\text{CH}_3)_3^+$	166, 168	1 : 0,75	1 : 0,74
SbCH_3Cl^+	171, 173, 175	0,93 : 1 : 0,22	0,90 : 1 : 0,22
$\text{Sb}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+$	186, 188, 190	0,93 : 1 : 0,22	0,97 : 1 : 0,24
SbBr^+	200, 202, 204	0,58 : 1 : 0,42	0,57 : 1 : 0,40
$\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^+$	201, 203, 205	0,93 : 1 : 0,22	0,91 : 1 : 0,22
SbCH_3Br^+	215, 217, 219	0,58 : 1 : 0,42	0,60 : 1 : 0,41
$\text{Sb}(\text{CH}_3)_2\text{Br}^+$	230, 232, 234	0,58 : 1 : 0,42	0,54 : 1 : 0,39
$\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}^+$	245, 247, 249	0,58 : 1 : 0,42	0,58 : 1 : 0,42

Der Vergleich von berechnetem Signalverhältnis zu dem gefundenen für die einzelnen Fragmente zeigt in der Regel eine große Übereinstimmung, so daß man davon ausgehen kann, daß die vermuteten Molekülfragmente mit der Realität übereinstimmen.

Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß es sich bei dem Produkt um ein Gemisch aus Trimethylantimondibromid und Trimethylantimondichlorid handelt. Bei

3.1 Synthese organischer Antimonverbindungen

massenspektrometrischen Untersuchungen von Trimethylantimondichlorid wurden jedoch Signale von $\text{Sb}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2^+$ (m/z 206, 208 und 210) sowie von $\text{Sb}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)\text{Cl}^+$ (m/z 200, 202 und 204) gefunden [16]. Das Fehlen dieser Signale zeigt, daß Trimethylantimondichlorid nur einen kleinen Anteil an dem Produkt hat.

Das in Abbildung 3 dargestellte IR-Spektrum dient zur weiteren Verifizierung der hergestellten Substanz.

Absorption

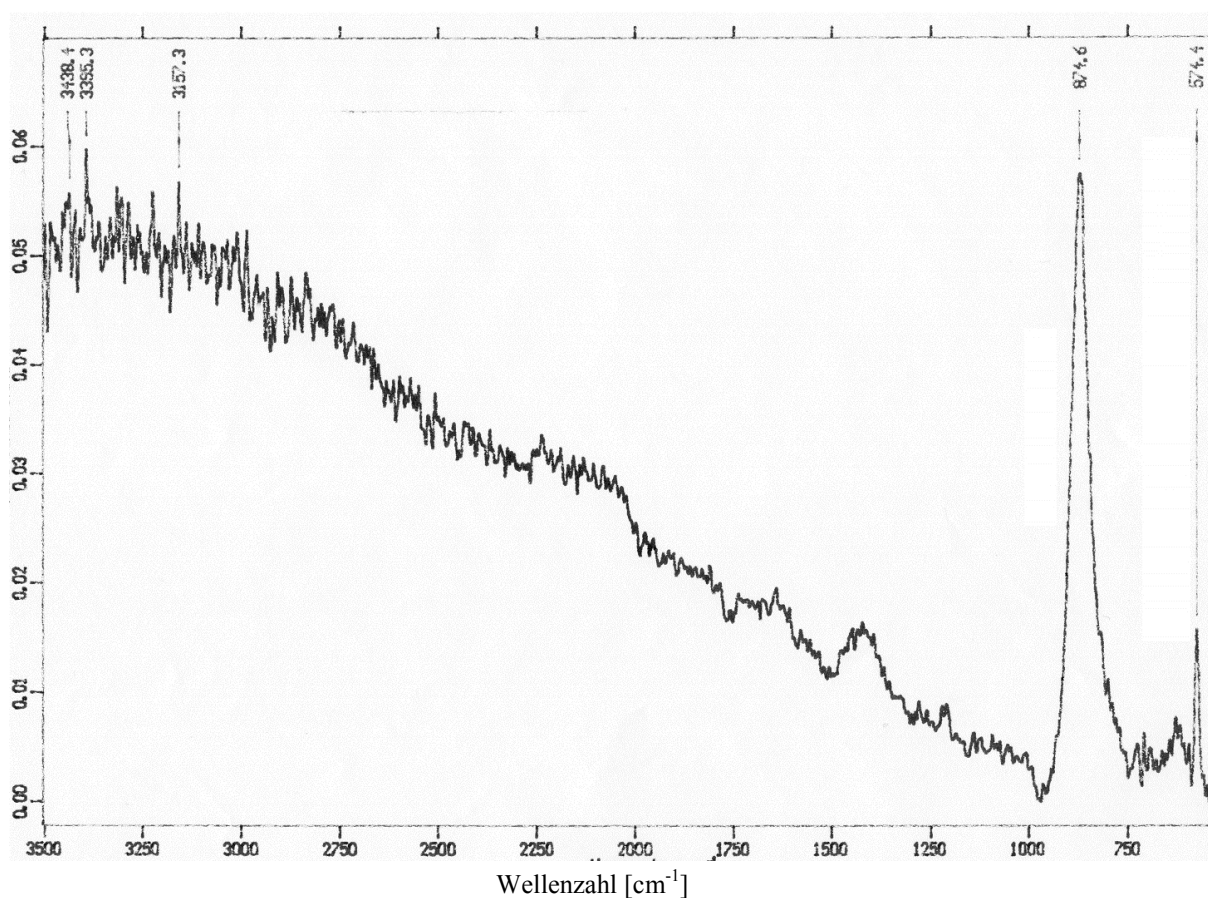


Abb. 3: Infrarotspektrum von Trimethylantimonbromid

Im Diagramm sind die charakteristische C-Sb-Schwingung bei $574,4 \text{ cm}^{-1}$ und eine starke C-H-Schwingung bei $874,6 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen. Die C-Sb-Schwingung liegt zwischen den von Long et. al. [17] gefundenen Werten für Trimethylantimonchlorid (577 cm^{-1}) und Trimethylantimonbromid (571 cm^{-1}). Vermutlich handelt es sich hierbei um eine Mischverbindung aus dem Chlorid und dem Bromid.

Die Ergebnisse aus dem Infrarotspektrum und dem Massenspektrum zeigen, dass es sich bei der hergestellten Verbindung um eine methylierte Antimonverbindung handelt, jedoch ist aus diesen Untersuchungen nicht eindeutig ersichtlich, ob es sich um das Bromid oder das Chlorid handelt. Der Vergleich mit Literaturdaten deutet darauf hin, dass der Anteil an Bromid deutlich größer ist, da einige für das Trimethylantimonchlorid charakteristische Fragmentationen fehlen.

-
- [1] Löwig, Ibid., 75, 1850, S. 315
[2] Landolt, H., Annalen, 78, 1851, S. 91
[3] Morgan, G.T., Davies, G.R., Proc. R. Soc. London, Ser. A, 110, 1926, S. 523
[4] Maier, L., Rochow, E.G., Fernelius, W.C., J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 1961, S. 213
[5] Rheingold, A.L., Choudhury, P., El-Shazly, M.F., Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 8 (5&6), 1978, S. 453
[6] Ates, M., Breunig, H.J., Güleç, S., J. Organomet. Chem., 364, 1989, S. 67
[7] Matsamura, Y., Okawara, R., Inorg. Nucl. Chem. Letters, 5, 1969, S. 449
[8] Meinema, H.A., Martens, H.F., Noltes, J.G., J. Organomet. Chem., 51, 1973, S. 223
[9] Meinema, H.A., Martens, H.F., Noltes, J.G., J. Organomet. Chem., 110, 1976, S. 183
[10] Nesmeyanov, A.N., Borisov, A.E., Novikova, N.V., Fedin, E.I., Petrovskii, P.V., Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 8, 1973, S. 1833
[11] Meinema, H.A., Noltes, J.G., J. Organomet. Chem., 36, 1972, S. 313
[12] Matsamura, Y., Shindo, M., Okawara, R., Inorg. Nucl. Chem. Letters, 3, 1967, S. 219
[13] Davies, A.G., Hook, S.C.W., J. Chem. Soc., C, 1971, S. 1660
[14] Kustes, W.A., Moreland, C.G., Long, G.G., Inorg. Nucl. Chem. Letters, 8, 1972, S. 695
[15] Moreland, C.G., Beam, R.J., Inorg. Chem., 11, No 12, 1972, S. 3112
[16] Elbel, S., Egsgaard, H., Carlsen, L., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1987, S. 481
[17] Long, G.G., Doak, G.O., Freedman, L.D., Journal of Amer. Chemical Soc., Vol 86, 1964, S. 209

3.2 Herstellung von gepackten Säulen

Für die chromatographische Trennung von Gasen sind prinzipiell zwei Trennsäulen möglich. Zum einen handelt es sich um die Kapillarsäulen. Diese sind an der inneren Wand mit einem dünnen Film der stationären Phase belegt. Die zweite Trennsäule ist die gepackte Säule. Diese wird mit einer festen stationären Phase oder einem Träger, auf dem eine flüssige stationäre Phase aufgebracht wurde, gefüllt. Die Kapillarsäule besitzt deutlich bessere Trenneigenschaften (höhere Bodenzahlen), jedoch sind sie sehr teuer in der Anschaffung. Weiterhin besteht nicht die Möglichkeit, die stationäre Phase der Trennsäule auszutauschen. Die gepackten Trennsäulen besitzen schlechtere Trenneigenschaften, dafür kann die Säule relativ einfach mit einem neuen Packungsmaterial beladen werden.

Da für die Speziesanalytik von Antimon nur eine geringe Trennleistung benötigt wird [1], und weiterhin die Gefahr besteht, dass die Analyten auf der Säule zersetzt werden und damit die Trennsäule zerstört wird, wurde der gepackten Trennsäule der Vorzug gegeben.

Diese wird mit einem Träger gepackt, der mit einem geeigneten Adsorptionsmittel beladen wurde.

3.2.1 Träger und Adsorptionsmittel

Der Träger hat die Aufgabe, die Trennflüssigkeit festzuhalten und eine große Grenzfläche zwischen stationärer und mobiler Phase zu schaffen. Dabei soll der Träger aber nicht selbst mit dem Analyten in Wechselwirkung treten. Die Auswahl eines geeigneten Trägers wird durch die geometrische Struktur, die chemische Struktur und physikalische Eigenschaften wie Schmelzpunkt und Abriebfestigkeit beeinflusst.

Entsprechend der Van-Deemter-Gleichung (s. Kapitel 2.3) übt die Korngröße des Trägers einen Einfluss auf die Trennleistung aus. Der A-Term nimmt bei großen Trägerteilchen zu und damit die Trennleistung ab. Daher müsste die Teilchengröße so klein wie möglich sein. Da aber mit einer kleineren Teilchengröße der Strömungswiderstand in der Säule zunimmt, nimmt die Trennleistung nur geringfügig zu.

Neben der Korngröße hat die spezifische Oberfläche einen Einfluss auf die Trennleistung. Die günstigsten Werte liegen hier zwischen 1 und 2 m²/g [2].

Ein idealer Träger sollte sich gegenüber den Trennflüssigkeiten und den Analysesubstanzen vollkommen inert zu verhalten. Um dieses zu erreichen, wird der Träger vor Gebrauch mit Säuren gewaschen. Dadurch werden Nebenbestandteile, die für die Restadsorptionsaktivität mitverantwortlich sind, wie z.B. Aluminiumoxid, Eisenoxid, Magnesiumoxid oder Kalziumoxid, von dem Träger entfernt. Kommerziell werden diese Träger mit der Kennzeichnung AW (acid washed) angeboten.

Für die Gas-flüssig-Chromatographie werden hauptsächlich Träger auf Kieselgurbasis eingesetzt. Hierbei handelt es sich meist um speziell aufgearbeitete Skelettablagerungen von Kieselalgen. In Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche liegt die optimale Belastbarkeit zwischen 5 und 30 %.

Eine geringere spezifische Oberfläche besitzen Mikroglasskugeln, diese können mit einer Trennflüssigkeitsmenge von 0,05 bis 3,0 % imprägniert werden. Die geringere Beladung führt zu einer schlechteren Trennleistung, aber auch zu einer erheblichen Verkürzung der Analysezeiten.

Eine weitere Trägerart sind poröse Gläser (Porasil). Die Oberflächeneigenschaften dieser Träger lassen sich gezielt durch die Zusammensetzung und die Herstellungsart der Gläser beeinflussen.

Die Adsorptionseigenschaften und damit die Selektivität der mit Adsorptionsmitteln gefüllten Trennsäule für die Adsorptions-Gaschromatographie werden von der chemischen und geometrischen Struktur des Adsorbens bestimmt. Die für die Adsorptions-Gaschromatographie geeigneten Materialien sollten über eine homogene Oberfläche verfügen und keine katalytische Aktivität mehr besitzen.

Nach der Fähigkeit, mit analytischen Substanzen in Wechselwirkung zu treten, werden die Adsorptionsmittel nach Kiselev und Jazin [3] in drei Typen eingeteilt. Typ I beinhaltet die unpolaren Adsorptionsmittel, wie z.B. graphitierten Ruß, Typ II die Adsorptionsmittel mit positiver Ladung, dazu gehören Zeolithe und hydroxiliertes SiO₂. Der Typ III schließlich

beinhaltet die Adsorbentien mit negativer Ladung. Dazu gehören z.B. Chromosorb 101 bis 108.

Für die Säulenpackung wurde Chromosorb W AW ausgewählt. Es handelt sich hierbei um einen Träger auf Siliziumdioxid-Basis, mit einer Zusammensetzung von 88,9 % SiO₂, 4,0 % Al₂O₃, 1,6 % Fe₂O₃, und 1,2 % CaO und MgO. Der Träger hat eine spezifische Oberfläche von 1 - 3,5 m²/g und einen Porendurchmesser von 0,9 µm und liegt damit im günstigen Bereich. Er ist mit Säure gewaschen und zeigt daher eine geringe Restadsorptionsfähigkeit, sodass er nicht mit den Analyten in Wechselwirkung tritt.

3.2.2 Trennflüssigkeit

Die Trennflüssigkeit tritt mit dem zu trennenden Gasgemisch in Wechselwirkung, wobei Art und Ausmaß der Wechselwirkungen für die Trennung verantwortlich sind. Wichtig ist, dass die Trennflüssigkeit nicht mit dem Trägergas, dem Trägermaterial oder den Analyten irreversibel reagieren darf.

Als Trennflüssigkeit standen die in Tabelle 1 aufgeführten Substanzen zur Auswahl. Die Polarität ist bei Ucon LB - 550 - X, einem Polyethylenglykol, am größten und nimmt dann nach unten hin ab, wobei zu Marlophen 87 keine Informationen zur Verfügung standen. Bei den Analyten handelt es sich schwach polare Substanzen, wobei die Wechselwirkungen zwischen Trennflüssigkeit und Analyt zu komplex sind, um allein über die Polarität eine Abstufung der Trennleistung durchführen zu können.

Tabelle 1: Trennflüssigkeiten mit den geeigneten Lösemitteln zum Aufbringen auf den Träger

Trennflüssigkeit	Lösemittel
Ucon LB - 550 - X	Methanol
Tetradecyltrimethylammoniumbromid (TDTMABr)	Methanol
Adipinsäure-1,4-butandiolpolyester	Essigester
Dimethylstearamid, Hallcomid M18	Methanol
Marlophen 87	Aceton

3.2 Herstellung von gepackten Säulen

Die Trennflüssigkeiten wurden mit den entsprechenden Lösemitteln auf den Träger Chromosorb W AW aufgebracht, wobei sich die Lösemittel durch gute Löseeigenschaften für die entsprechenden Trennflüssigkeiten und einem niedrigen Siedepunkt auszeichnen.

Dazu wurden ca. 0,5 g Trennflüssigkeit in 30 mL Lösemittel gelöst, 2 g Träger dazugegeben; anschließend wurde im Rotationsverdampfer das Lösemittel wieder entfernt. Durch die Rotationsbewegung wird eine gute Durchmischung von Trennflüssigkeit und Träger erreicht, so daß eine gleichmäßige Verteilung der Trennflüssigkeit auf dem Träger erreicht wird. Zum Abschluß erfolgt eine Trocknung des Packungsmaterials bei einer Temperatur, die etwa 70 °C über der maximalen Betriebstemperatur liegen sollte.

In Abbildung 1 ist eine der verwendeten Trennsäulen zu sehen. Diese bestehen aus einem U-förmigen Glasrohr, in welches auf einer Seite eine Verengung ins Glas eingeschmolzen wurde. Diese Engstelle ist notwendig, da das feinkörnige Packungsmaterial sonst nicht in der Säule gehalten werden kann und mit dem Gasstrom in die Kapillaren transportiert wird.

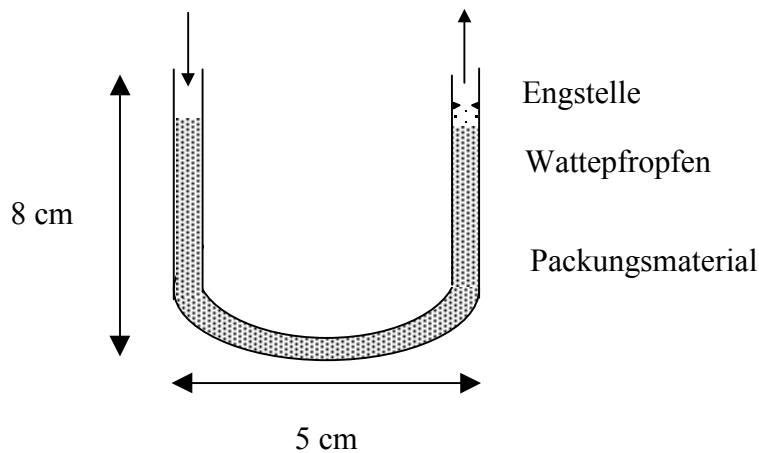


Abb. 1: Schematische Darstellung der Anreicherungs- und Trennungssäule

Diese Säulen werden mit dem hergestellten Packungsmaterial gefüllt und mit Hilfe des Transportgasstromes verdichtet.

[1] Feldmann, J., Grümping, R., Hirner, A.V., Fresenius J Anal Chem, 350, 1994, S. 228

[2] Rödel, W., Wölm, G., Grundlagen der Gaschromatographie, VEB, Berlin, 1976, S. 35

[3] Kiselev, A.V., Jazin, Y., I., Gas Adsorption Chromatography, Plenum Press, New York, 1969

3.3 Determination von Antimon mit Hydrid-AAS

Für die Bestimmung von Antimonpezies, das heißt in diesem Fall Antimon(III) und Trimethylantimon wird ein Analysesystem gewählt, welches eine gute Spuren-Matrix-Trennung gewährleistet. Dieses ist mit der Kombination aus dem Hydridsystem und der Atomabsorptionsspektrometrie gegeben. Ein solches System wurde bereits erfolgreich für die Bestimmung der Antimonpezies Sb(III) und Sb(V) eingesetzt [1, 2, 3, 4, 5], wobei man sich die Tatsache zunutze gemacht hat, dass fünfwertiges Antimon nur in stark saurem Milieu oder nach Vorreduktion mit Natriumborhydrid zu Antimonhydrid reduziert werden kann, während die Reduktion von dreiwertigem Antimon mit Natriumborhydrid bereits im schwach saurem Milieu möglich ist.

Im folgenden hat man versucht, die Bestimmung zu automatisieren und das Batch-System durch FIAS Systeme ersetzt, die für die Determination der Antimonpezies entwickelt wurden [6, 7].

In dieser Arbeit sollen die Vorteile, die ein Batch-System gegenüber einem FIAS-System bietet, genutzt werden. Hierbei handelt es sich um eine größere mögliche Probenmenge, eine besser einstellbare Reaktionszeit sowie die Möglichkeit der Anreicherung. Für die Anreicherung ist es notwendig, das Standardhydridsystem um eine Kühlfalle zu erweitern. In Abbildung 1 ist ein solches Batch-System mit einer Kühlfalle als Anreicherungszelle zu sehen.

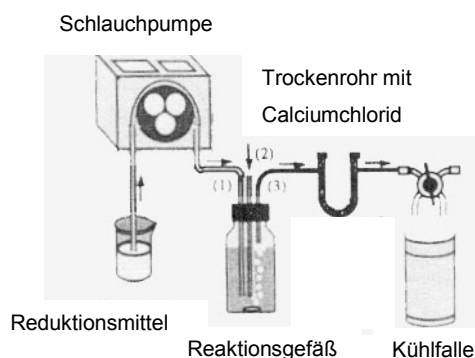


Abb. 1: Batch-System zur Darstellung und Anreicherung von Stiban. (1) Zufluss des Reduktionsmittels NaBH_4 , (2) Trärgas, (3) Analytgasstrom

Ebenso wie beim Standardhydridsystem wird auch hier der Analyt in ein beheiztes Quarzrohr überführt und dort detektiert.

Dieses Prinzip erschien vielversprechend, so dass es für die eigenen Untersuchungen übernommen wurde und den Anforderungen entsprechen modifiziert wurde.

3.3.1 Auswahl eines für die Problemstellung geeigneten Analysesystems

Da das Ziel darin lag, methylierte Antimonspezies von den nicht methylierten Spezies zu trennen und zu bestimmen, wurde eine Kopplung von chromatographischer Trennung und Hydrid-AAS gewählt. Für die Trennung bot sich an, diese im Anschluss an die Anreicherung durchzuführen, da eine Trennung über die Reduktion, wie es bei der Bestimmung von Antimon(III) und Antimon(V) benutzt wurde, die spätere Anreicherung unmöglich macht.

In Tabelle 1 sind die Siedepunkte der von Stiban und methylierten Stibanen zu sehen.

Tabelle 1: Siedepunkte von Stiban und methylierten Stibanen

	SbH_3	$(\text{CH}_3)\text{SbH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{SbH}$	$\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$
Siedepunkt	- 17,1 °C [8]	41 °C [9]	60,7 °C [9]	80-81 °C [10]

Als Trennsystem empfahl sich die Gaschromatographie, da sie die Möglichkeit bietet, die angereicherten Analyten schnell auf dem Weg zwischen Kühlfalle und Detektor zu trennen. Dieses Analysesystem, bestehen aus Hydridbildung und Tieftemperaturgaschromatographie ist in Abbildung 2 zu sehen.

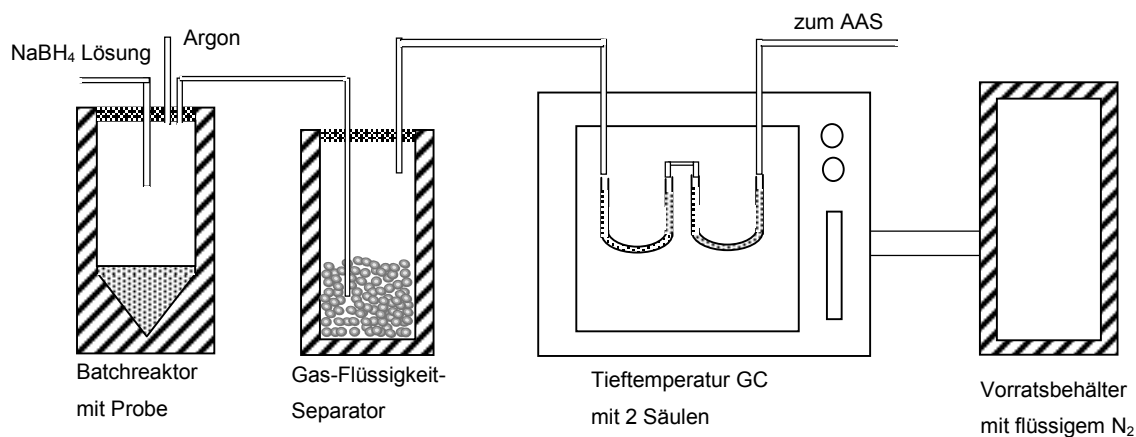


Abb. 2: Detektionssystem HG-GC-AAS

Im Folgenden werden die Funktionsweise der einzelnen Komponenten und das Zusammenspiel genauer erklärt.

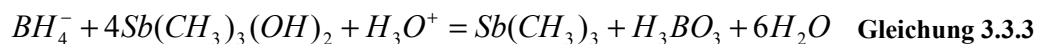
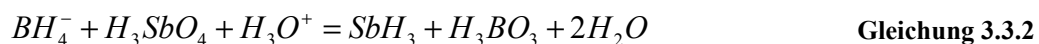
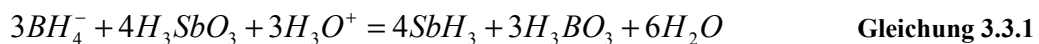
3.3.1.1 Batchreaktor

Die Probe wird in den Batchreaktor gegeben und mit Schwefelsäure angesäuert, so dass der Säuregehalt bei ca. 1,5 % liegt. Schwefelsäure wurde verwendet, da Messungen gezeigt haben, dass hochreine Salzsäure einen höheren Antimongehalt besitzt (3.3.2.7).

Mit dem Trägergas Argon wird der Reaktor eine bestimmte Zeit gespült, um Luft aus dem System zu spülen und eine Inertgasatmosphäre zu schaffen. Befindet sich zu viel Sauerstoff im System, so kann dieses zu Störungen führen. Danach wird der Gaszufluss gestoppt und die Probe mit einer alkalischen Natriumborhydridlösung (ca. 0,5 %) versetzt.

Natriumborhydrid zersetzt sich in wässrigen Lösungen, daher ist es für die Einhaltung gleicher Reaktionsbedingungen notwendig, den pH-Wert dieser Lösung möglichst über pH 11 zu halten.

Dabei laufen folgende Reaktionen ab:



Der Siedepunkt von Stiban liegt bei -17 °C, der von Trimethylstiban bei ?

Weiterhin findet die Bildung von Wasserstoff durch eine Reaktion von Borhydrid mit den Protonen der sauren Lösung statt:



Nach der Reaktionszeit wird der Trägergasstrom erneut zugeschaltet und die in den Gleichungen 3.2.1 bis 3.2.4 entstandenen Gase mit den Trägergasstrom in den Gas-Flüssigkeit-Separator überführt.

3.3.1.2 Gas-Flüssigkeit-Separator

Die bei der Reaktion entstehenden Gase reißen teilweise Wasser aus der Lösung mit und transportieren dieses in das Analysesystem. Da dieses zu Ablagerungen von Wasser in den

Schläuchen sowie auf den Trennsäulen führt, ist es sinnvoll, das Wasser von den Analyten zu trennen. Hierbei sind verschiedene Varianten denkbar:

Die Trocknung mit Calciumchlorid bietet zwar die Möglichkeit einer guten Trocknung, jedoch verschwanden bei dem Einsatz von Calciumchlorid die Analytsignale, so daß davon ausgegangen werden muss, dass die Analyten auf der Oberfläche des Calciumchlorides adsorbiert werden.

Als nächstes wurde die Trocknung mit Schwefelsäure erprobt. Diese zeigte sich als sehr effektiv und hatte auch keinen erkennbaren Einfluss auf die Analytsignale. Es zeigte sich jedoch nach einiger Zeit, dass gerade bei sehr starker Gasentwicklung und einem hohem Trägergasvolumenstrom auch Schwefelsäure mitgerissen wurde und sich in den Schläuchen absetzte. Daher musste man bei dem Einsatz von Schwefelsäure auf die Gasentwicklung achten und den Trägergasvolumenstrom nicht zu groß wählen.

Eine weitere Möglichkeit, das Wasser von den Analyten zu trennen, stellt der Gas-Flüssigkeits-Separator dar. Dieser besteht aus einem Gefäß mit vielen kleinen Glaskugeln. Das feuchte Gas wird an den Glaskugeln vorbeigeleitet, so dass sich an der Oberfläche der Kugeln die Feuchtigkeit als Kondenswasser niederschlägt und zum Grund des Gefäßes abfließt. Die Trocknung erwies sich als ausreichend, jedoch als nicht so stark wie eine Trocknung mit konzentrierter Schwefelsäure.

Der Gas-Flüssigkeits-Separator zeigte sich am besten geeignet und wurde daher für die weiteren Versuche ausgewählt.

3.3.1.3 Tieftemperatur-Gaschromatograph

Als nächster Schritt folgt nach der Reduktion und der Abtrennung von mitgerissenem Wasser die Anreicherung mit anschließender Trennung der Analyten. Dieses geschieht in einem Gaschromatographen mit Cryokühlung. Der Gaschromatograph ist in der Lage, in seinem Innenraum Temperaturen von -80 °C bis 300 °C durch ein regelbares Aufheizprogramm ablaufen zu lassen. Die Temperatur von -80 °C kann mit Hilfe eines Ventils eingestellt werden, welches für die Zufuhr von flüssigem Stickstoff in den Innenraum des Gaschromatographen sorgt.

Dieses an sich einfache Prinzip zeigt sich in der Praxis problembehaftet. Sobald sich das Ventil öffnete, siedete der am Ventil flüssig anliegende Stickstoff. Dieses führte zu einer Druckerhöhung im Innenraum des Gaschromatographen, wodurch der am Ventil anliegende flüssige Stickstoff zurück in den Vorratsbehälter gedrückt wurde. Um dieses Problem zu lösen, hätte man im Vorratsgefäß einen größeren Druck anlegen müssen, was technisch jedoch nicht möglich war, da keines der vorhandenen Dewargefäße druckstabil war.

Daher wurde die in Abbildung 3 gezeigte Konstruktion entwickelt.

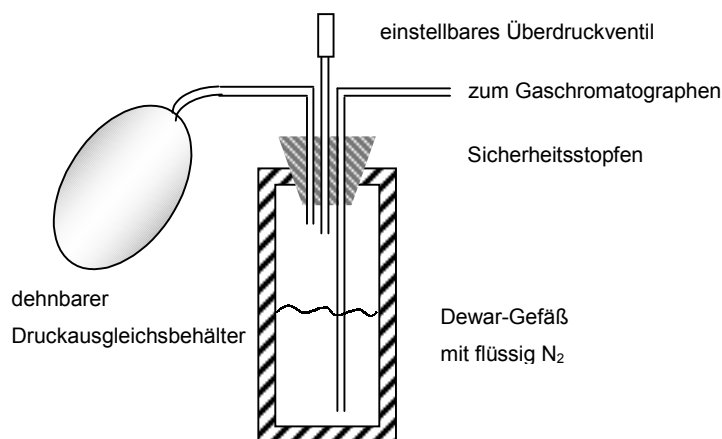


Abb. 3: Vorratsgefäß für flüssigen Stickstoff

Der besondere Vorteil dieses Systems liegt im flexiblen Abfangen und gleichzeitigem Ausnutzen der Druckschwankungen. In dem Dewargefäß wird durch den siedenden Stickstoff ständig ein Überdruck erzeugt. Dieser wird mit dem dehnbaren Druckausgleichsbehälter abgefangen. Weiterhin sorgt der dehnbare Ausgleichsbehälter dafür, dass auch bei offenem Cryo-Ventil am Gaschromatographen und einer größeren Stickstoffentnahme der Innendruck im Vorratsbehälter nicht zu stark abfällt. Der Innendruck wird so trotz zu erwartender großer Druckschwankungen durch das Sieden und die Entnahme von Stickstoff annähernd konstant gehalten.

Das einstellbare Überdruckventil unterstützt dies, da bei einem zu großen Innendruck das Ventil öffnet und bis zum Erreichen des eingestellten Innendrucks Gas ablässt. Da zwischen dem Inneren und Äußeren des Vorratsgefäßes große Temperaturunterschiede herrschen, kondensiert Wasser an dem Überdruckventil und kann zum Einfrieren des Ventils führen. Als Sicherung für dieses System dient ein Stopfen. Dieser verschließt das Dewar-Gefäß. Wenn nun das Überdruckventil einfriert, so ist dieser Verschluss die schwächste Stelle im System

und gibt dem Druck nach, bevor das Dewar-Gefäß oder der Druckausgleichsbehälter Schaden nehmen können.

Im Inneren des Gaschromatographen befinden sich zwei gepackte Glassäulen, welche mit Trennmaterialien gefüllt sind. Siehe hierzu Kapitel 3.2.

Die erste Säule dient zur Anreicherung und Fokussierung der Analyten. Diese Säule soll es ermöglichen, bei Durchführung von Wiederholmessungen die Analyten auf dieser Säule zu sammeln und erst nach dem Heizen des Gaschromatographen die Analyten zum Detektor zu transportieren. Wird der Gaschromatograph nicht gekühlt, so wirkt diese Säule wie eine Trennsäule.

Die zweite Säule ist die chromatographische Trennsäule. Diese hat die Aufgabe, die verschiedenen Antimonspezies so voneinander zu trennen, dass eine quantitative Bestimmung der Spezies möglich ist. Gleichzeitig hat die Trennsäule einen weiteren Effekt.

Dieser wird in Abbildung 4 und 5 deutlich.

Betrachtet man ein Analytsignal, welches ohne zusätzliche Trennsäule aufgenommen wurde, so sieht man ein sehr starkes Tailling (Abbildung 4). Dieses kann durch die Abläufe im Batchreaktor während der Reduktion erklärt werden.

Bei der Zugabe von Natriumborhydrid zur Probelösung entsteht an der Eintropfstelle spontan in großer Menge Stibän, jedoch ist die Umsetzung nicht vollständig.

Durch die Reaktion verarmt die Eintropfstelle an Antimon, welches erst über Transportvorgänge zum Reaktionspartner gelangen muss. Dieses führt zu dem in Abbildung 4 dargestellten zeitabhängigen Signal.

Durch die Chromatographiesäule, welche sich zwischen dem Reaktor und dem Detektor befindet, wird dieses Signal zu dem in Abbildung 5 gezeigten Signal.

Diese beiden Beispiele zeigen trotz gleichem Antimongehalt in den Proben deutliche Unterschiede. Mit einer zwischengeschalteten Trennsäule erhöht sich die Retentionszeit, gleichzeitig wird das Signal deutlich breiter, während das Maximum kleiner wird. Weiterhin führt die Chromatographiesäule zu einem symmetrischeren Signal.

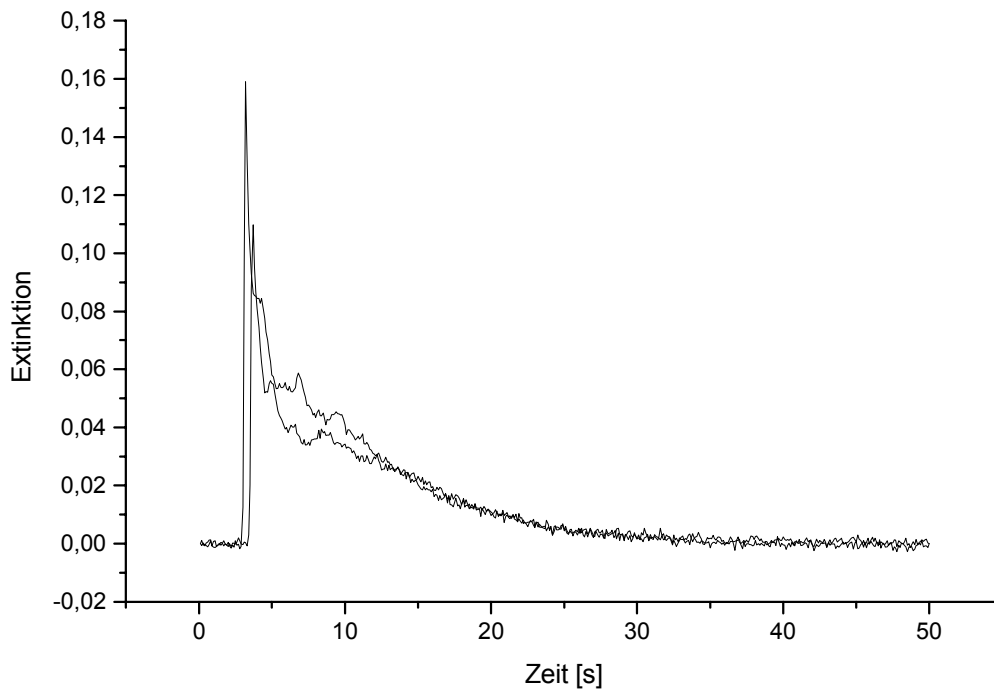


Abb. 4: Signale von 10 ng Stiban ohne chromatographischer Trennsäule; vergleichende Daten der Signale: Retentionszeiten: 3,7 s und 3,2 s; Peakfläche: 0,55 und 0,59; Peakhöhe: 0,11 und 0,16

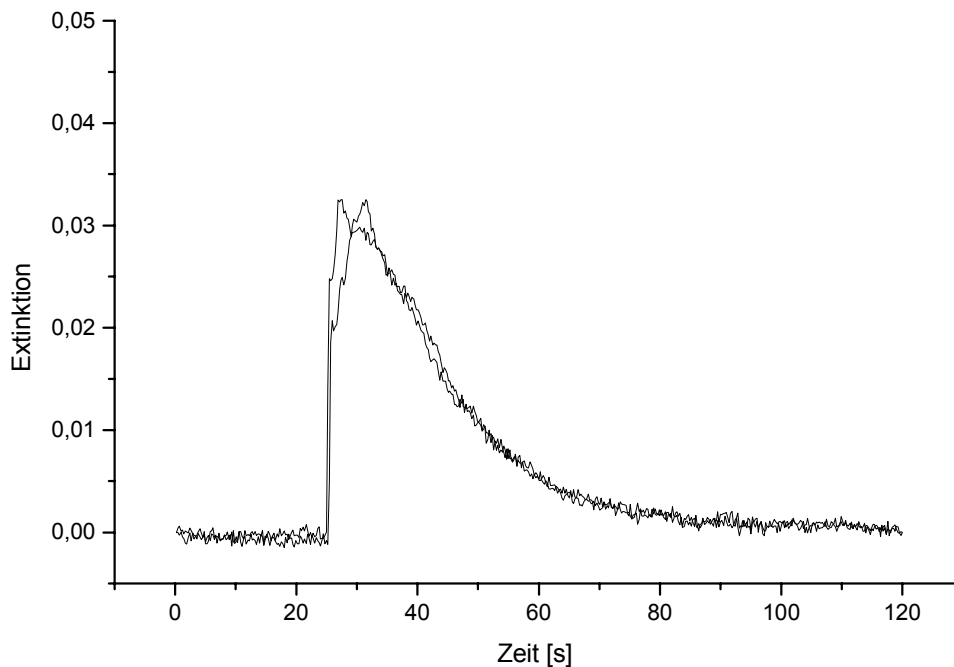


Abb. 5: Signale von 10 ng Stiban mit chromatographischer Trennsäule; vergleichende Daten der Signale: Retentionszeiten: 27 s und 31 s; Peakfläche: 0,658 und 0,689; Peakhöhe: 0,033 und 0,033

Da das Ziel der Untersuchungen jedoch die Bestimmung von Antimonspezies ist, sollen nun Gemische aus Antimon und Trimethylantimon untersucht werden. Das Signal eines solchen Gemisches sind in Abbildung 6 zu sehen.

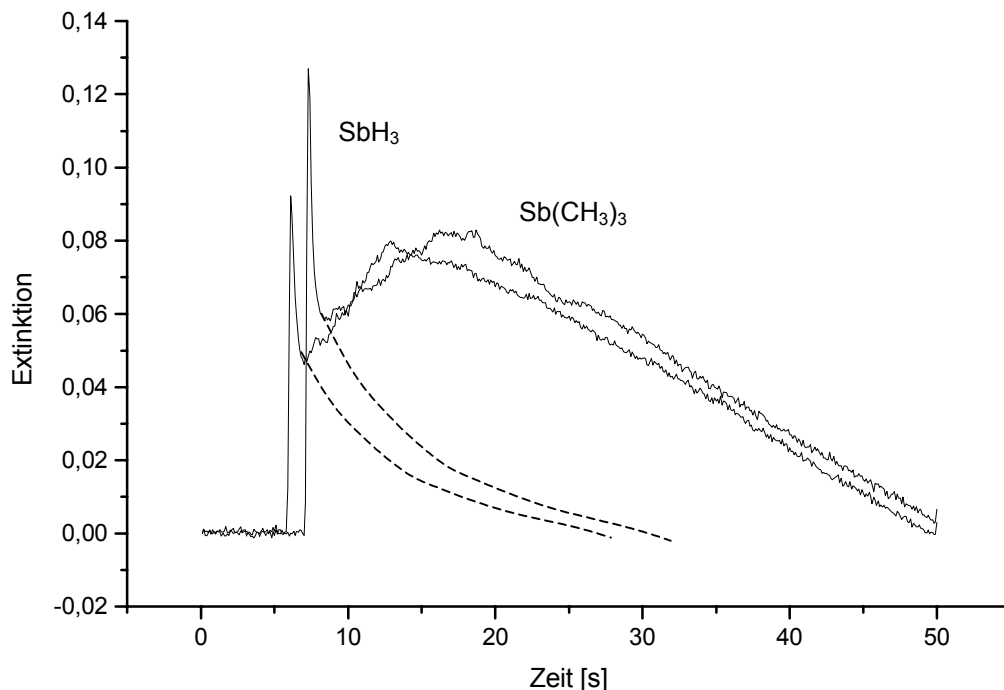


Abb. 6: Nicht getrenntes Chromatogramm von 10 ng Stiban und 20 ng Trimethylantimon ohne chromatographischer Trennsäule; vergleichende Daten der Signale: Retentionszeiten: 6,1 s und 7,3 s; Peakfläche: 2,0 und 2,09; Peakhöhe: 0,09 und 0,13

Hierbei handelt es sich ebenso wie in Abbildung 4 um ein Signal ohne chromatographische Trennsäule.

Ein derartiger Signalverlauf stellt ein Problem dar, da er die Auswertbarkeit der einzelnen Peaks sehr erschwert. Das Signal wird von zwei Analyten verursacht, wobei der zweite Peak auf der Schulter des ersten ansetzt.

Die gestrichelte Linie zeigt den gedachten Verlauf des ersten Peaks. Bei einem symmetrischen Signal ist mit einer gedachten Linie die Integration möglich, bei einem durch die Reaktion bedingten starken Tailing führt dieses jedoch zu einer stark erhöhten Varianz.

Der Einsatz der Chromatographiesäule führte hierbei nicht zu einer Trennung der Analyten, sondern zur Verschmelzung der Signale miteinander, so dass die Signale nicht mehr den Analyten zugeordnet werden konnten.

Aus diesem Grund wurde das Ausfrieren auf der Säule, was anfangs nur zur Anreicherung und einer damit möglichen Senkung der Nachweisgrenze gedacht war, auch als Fokussierung für das gewählte Analysensystem eingesetzt. Durch das Aufheizen des Ofens erfolgt eine Trennung über die Temperatur, eine fraktionierte Destillation.

In Abbildung 7 ist der Signalverlauf gezeigt.

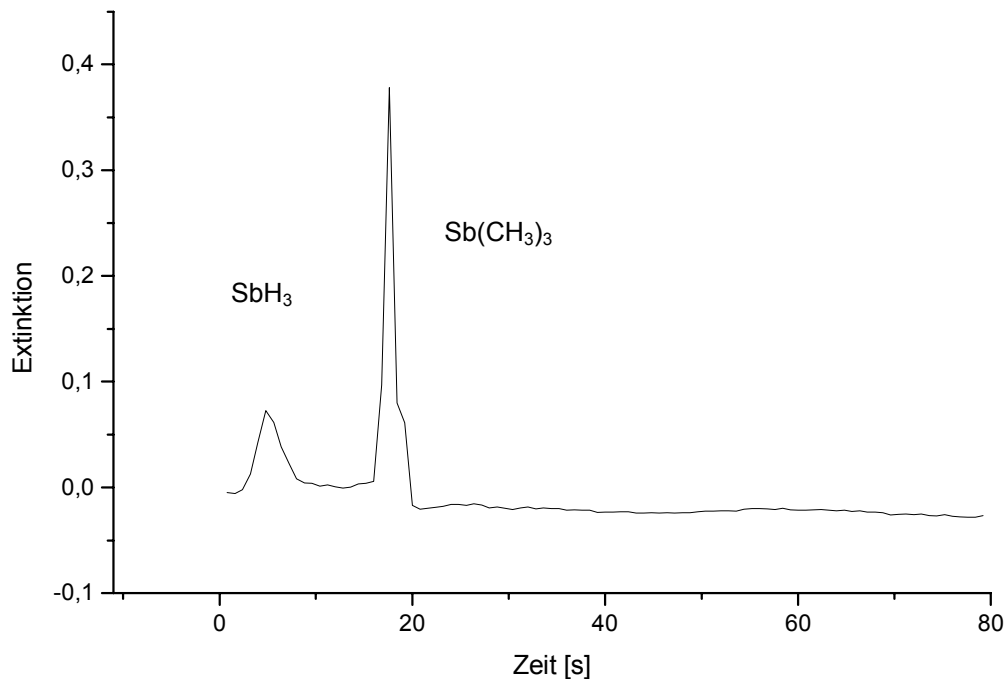


Abb. 7: Grundliniengetrenntes Chromatogramm von 10 ng Stiban und 20 ng Trimethylstiban; Retentionszeiten: 4,8 s und 17,6 s; Peakfläche 0,12 und 0,26; Peakhöhe 0,07 und 0,38

Dieses Chromatogramm zeigt die Signale von Antimon und Trimethylantimon nach vorherigem Ausfrieren und Fokussieren auf der ersten Säule im Gaschromatographen bei -80 °C . Die Messung wurde nach dem Einschalten des GC-Ofens gestartet.

3.3.1.4 Einfluss der Temperatur auf Retentionsverhalten der Spezies

Das Herunterkühlen des Gaschromatographen hat sich als notwendig erwiesen, da bei höheren Temperaturen Stiban nicht auf der Säule festgehalten werden konnte.

In Abbildung 8 sind Chromatogramme bei verschiedenen Starttemperaturen für den Gaschromatographen zu sehen. Der Gaschromatograph wird dabei wie bereits beschrieben mit Hilfe von flüssigen Stickstoff und dem einem steuerbaren Cryoventil auf die gewünschte Temperatur heruntergekühlt..

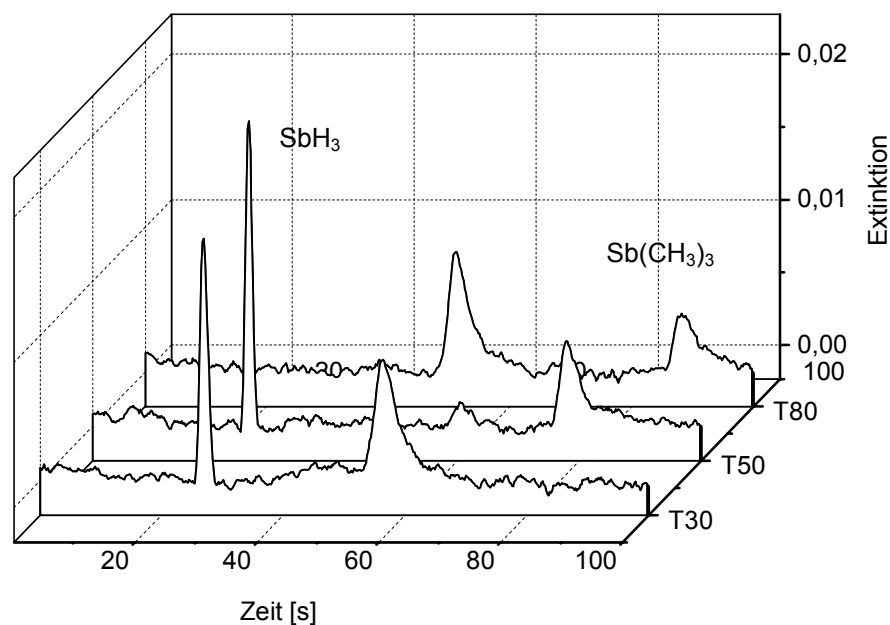


Abb. 8: Temperaturabhängigkeit des Retentionssignals von einem Gemisch aus 10 ng Antimon(III) und 10 ng Trimethylantimon

T30 steht dabei für eine Starttemperatur von - 30 °C für den Gaschromatographen. Bei dieser Temperatur werden sowohl Antimon(III) als auch Trimethylantimon nicht auf der Säule festgehalten. Bei T50, einer Temperatur von - 50 °C, wurde nach dem Erscheinen des Antimon(III) Signals mit dem Aufheizen des Gaschromatographen begonnen, das Trimethylstibansignal ist zeitlich versetzt. Im dritten Chromatogramm wurde der Gaschromatograph auf - 80 °C heruntergekühlt und nach ca. 40 s das Aufheizen begonnen. Beide Analyten wurden auf der Säule fixiert und erst bei einer Erhöhung der Temperatur im Detektor nachgewiesen.

Nach diesen qualitativen Betrachtungen sollen die einzelnen Komponenten des Systems auf ihre Tauglichkeit überprüft werden.

Dazu wird zuerst die Reduktion von Antimon mit anschließender Determination im AAS betrachtet.

3.3.2 Charakterisierung der Antimonbestimmung mit Hydrid-AAS

Um dieses Verfahren zu charakterisieren, ist es notwendig, mathematischer Kenngrößen zu bestimmen. Dazu gehören die Standardabweichung von Parallelbestimmungen (Varianz) und die Nachweisgrenze.

3.3.2.1 Mathematische Kenngrößen

Der Mittelwert der Parallelbestimmungen wird nach Gleichung 3.3.5 berechnet,

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad \text{Gleichung 3.3.5}$$

n	=	Anzahl der Parallelbestimmungen
i	=	Laufzahl für die Parallelbestimmungen
y_i	=	Messwert der i-ten Parallelbestimmung
\bar{y}	=	Arithmetisches Mittel der Messwerte der Parallelbestimmungen

die Standardabweichung errechnet sich aus der Quadratwurzel der mittleren Fehlerquadrate (Gleichung 3.3.6) [11],

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Gleichung 3.3.6}$$

s	=	Standardabweichung
---	---	--------------------

Aus den Mittelwerten der Parallelbestimmungen wird die Kalibriergerade der Form

$$\hat{y}_i = a + b \cdot x_i \quad \text{Gleichung 3.3.7}$$

\hat{y}_i	=	Geschätzter Funktionswert bei der Kalibrierung
a	=	Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden

- b = Steigung der Kalibriergeraden (Empfindlichkeit)
x_i = Gehalt einer Kalibrierprobe

mittels linearer Regression bestimmt.

Die Nachweisgrenze kann zum einen über das Rauschen der Grundlinie, zum anderen über die Kalibriergerade nach DIN 32645 [12] berechnet werden.

3.3.2.1.1 Berechnung der Nachweisgrenze nach DIN

Für die Berechnung der Nachweisgrenze nach der DIN gilt folgende Formel:

$$x_{\text{NWG}} = s_{x0} \cdot t_{(P\%,f)} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}} \quad \text{Gleichung 3.3.8}$$

- x_{NG} = Nachweisgrenze
s_{x0} = Verfahrensstandardabweichung
 \bar{x} = Arithmetisches Mittel der Gehalte aller Kalibrierproben
n = Anzahl der Kalibriermessungen
m = Anzahl der Messungen an der Analysenprobe
f = Zahl der Freiheitsgrade, für diesen Fall ist f = n-2,
t = t-Faktor, abhängig vom Signifikanzniveau P% (hier einseitige Fragestellung nach der Nachweisgrenze) und der Anzahl der Freiheitsgrade; bei einem gewähltem Signifikanzniveau von P = 95% und f = 6 folgt: t = 1,94 [13]
Q_x = Quadratsumme der Konzentrationen aller Standards

Die in der Gleichung 3.3.8 nicht bekannten Größen, Q_x und s_{x0} berechnen sich aus den Gleichungen 3.3.9 und 3.3.10:

$$Q_x = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad \text{Gleichung 3.3.9}$$

$$s_{x0} = \frac{s_{y,x}}{b} \quad \text{Gleichung 3.3.10}$$

$$s_{y,x} = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2} \quad \text{Gleichung 3.3.11}$$

- $s_{x,y}$ = Streuung um die Regression
 \bar{y}_i = Arithmetisches Mittel der Messwerte der i-ten Parallelbestimmung
 x_i = Gehalt einer Kalibrierprobe
 b = Steigung der Kalibriergeraden (Empfindlichkeit)

3.3.2.1.2 Berechnung der Nachweisgrenzen über die dreifache Standardabweichung des Leerwertrauschens

Die Berechnung der Nachweisgrenze über die dreifache Standardabweichung geht auf Kaiser zurück [14]. Man geht dabei von einer gaußförmigen Verteilung des Rauschens des Leerwertes um den Mittelwert des Leerwertes aus, bei der 99,7 % der Leerwertsignale innerhalb der 3σ Grenze liegen. Damit nimmt man eine Wahrscheinlichkeit von 0,15 % in Kauf, dass ein Leerwertsignal als Messwert interpretiert wird.

Die so erhaltene Nachweisgrenze hat als Einheit die Messgröße des Detektors, für die Umrechnung auf die Konzentration benötigt man noch die Steigung der Kalibriergeraden.

$$x_{\text{NWG}} = \frac{3 \cdot \sigma}{b} \quad \text{Gleichung 3.3.12}$$

- σ = Standardabweichung des Leerwertes

Da bei dieser Methode jedoch viele Parameter wie z.B. die Zahl der Wiederholmessungen, die Zahl der Kalibrierpunkte usw. unberücksichtigt bleiben, wurde für die Bestimmung der Nachweisgrenze die DIN-Methode gewählt.

3.3.2.2 Untersuchung von Antimon(III), Antimon(V) und Trimethylantimonverbindungen

Die Analyten wurden einzeln nacheinander untersucht, wobei für die Versuche lediglich der Hydridgenerator mit dem Atomabsorptionspektrometer ohne den Gaschromatographen verwendet wurde.

Die Analyten Antimon(III) und Antimon(V) werden beide zu Stiban reduziert und sind damit nach der Reduktion nicht mehr unterscheidbar, jedoch wird für die Reduktion einer fünfwertigen Antimonverbindung ein zusätzliches Reduktionsmittel neben Natriumborhydrid benötigt, da fünfwertiges Antimon nur unter bestimmten Bedingungen von Natriumborhydrid zu Stiban reduziert werden kann. Als Vorreduktionsmittel wurde Kaliumiodid verwendet.

In Tabelle 2 sind die Standardabweichungen von Wiederholmessungen für den Analyten Antimon(III) dargestellt.

Tabelle 2: Standardabweichungen der Messpunkte bei Wiederholmessungen von Antimon(III)

	Standardabweichung [%]					
Antimongehalt	10 ng	20 ng	40 ng	60 ng	80 ng	100 ng
Integralwert	27	13	25	0,25	2,7	1,7
Maximalwert	51	32	24	10	5,4	7,5

Die Standardabweichungen sind im unteren Konzentrationsbereich sehr hoch und erreichen erst oberhalb von 40 ng Antimon Werte unter 10 %.

Ein vergleichbares Resultat liefert die Kalibrationskurve. Diese ist in Abbildung 9 zu sehen.

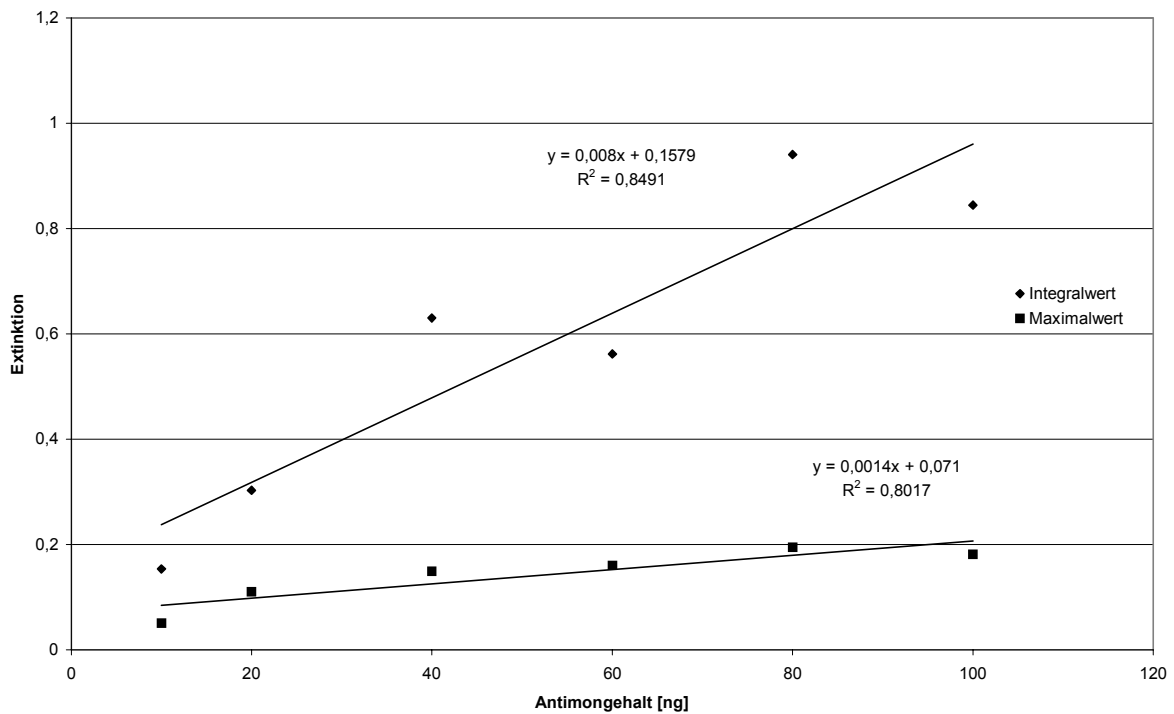


Abb. 9: Kalibrationskurve für Antimon(III), 2 mL 1 mol/L H₂SO₄, Auftragung Antimongehalt gegen Extinktion

Aus dieser Kalibrationsgerade ergibt sich eine Nachweisgrenze von 50 ng für den Integralwert und 55 ng für den Maximalwert bei einer Verfahrensstandardabweichung von 16,5 ng für den Integralwert und 19 ng für den Maximalwert. Erstaunlicherweise liegt dieser Wert sehr deutlich über den Herstellerangaben von 0,1 ng.

Für die Analyten Antimon(V) und Trimethylantimon ergibt sich ein vergleichbares Bild.

Die Nachweisgrenzen für den Analyten Antimon(V) liegen bei 17 ng für den Integralwert und 60 ng für den Maximalwert bei einer Verfahrensstandardabweichung von 4 ng für den Integralwert und 12 ng für den Maximalwert.

3.3 Determination von Antimon mit Hydrid-AAS

Die Kalibrationskurven für den Analyten Antimon(V) sind in Abbildung 10 dargestellt.

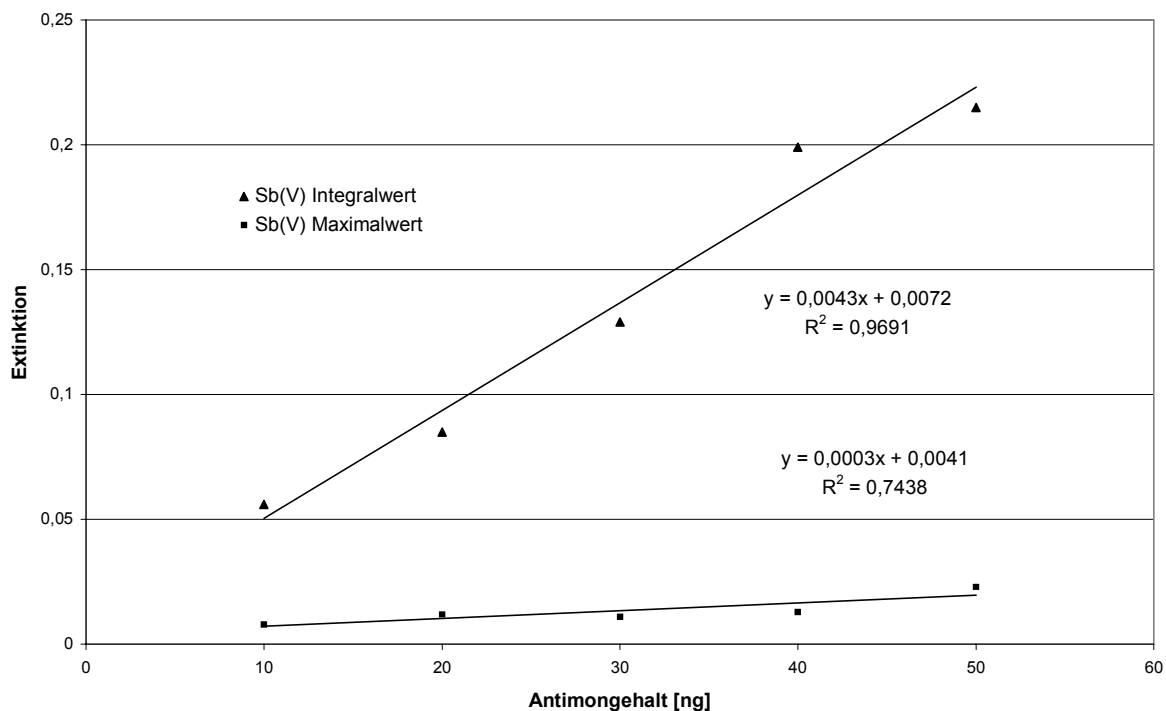


Abb. 10: Kalibrationskurven für Antimon(V), 2 mL 1 mol/L H₂SO₄, 0,2 mL 1 mol/L KI, Auftragung Antimongehalt gegen Extinktion

Abbildung 11 zeigt die Kalibrationskurve von Trimethylantimon.

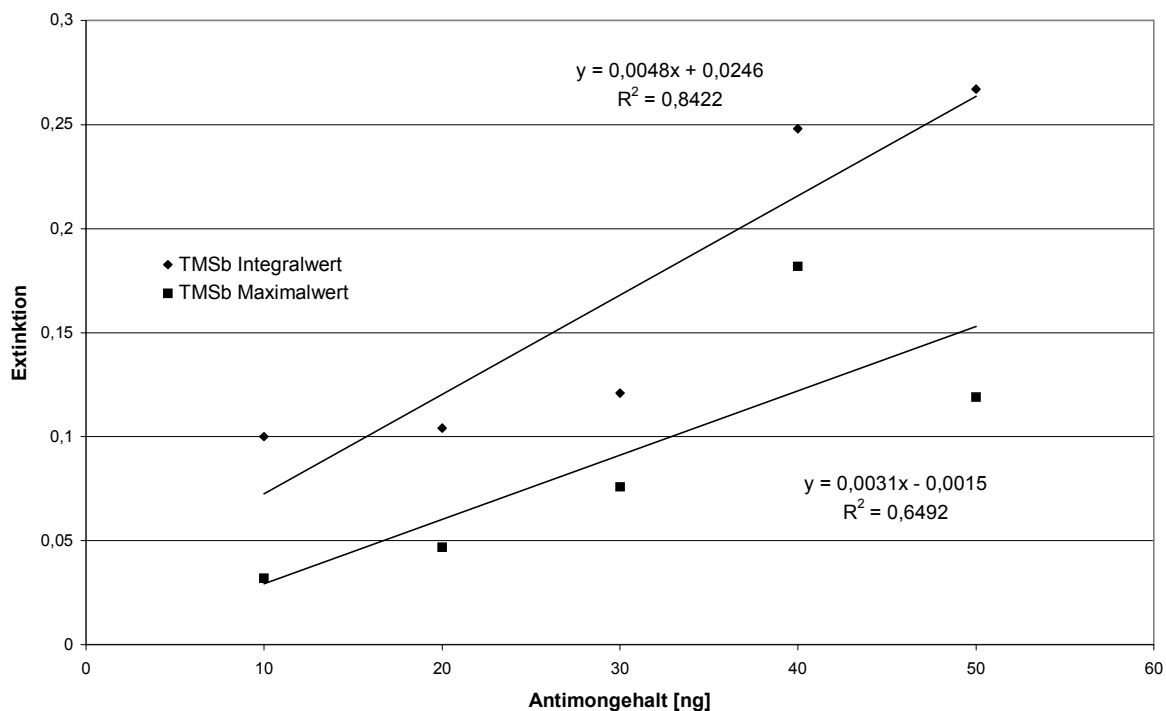


Abb. 11: Kalibrationskurve für Trimethylantimon, 2 mL 1 mol/L H₂SO₄, 0,2 mL 1 mol/L KI, Auftragung Antimongehalt gegen Extinktion

Aus dieser Kalibrationskurve ergibt sich eine Nachweisgrenze von 40 ng für den Integralwert und 70 ng für den Maximalwert bei einer Verfahrensstandardabweichung von 8 ng für den Integralwert und 14 ng für den Maximalwert. Diese Ergebnisse zeigen unabhängig von der Wahl des Analyten eine sehr hohe Nachweisgrenze bedingt durch die große Standardabweichung im unteren Konzentrationsbereich.

Als nächstes wurde der Einfluss der Chromatographiesäule (Marlophen 87) bei gleichen Reaktionsbedingungen auf die Standardabweichung von Antimon(III)-Signalen bei Proben mit einem Antimongehalt von 10 ng untersucht. Dabei ergab sich für Wiederholmessungen ohne Säule eine Standardabweichung von 11,6 % für den Integralwert und 28 % für den Maximalwert. Bei der gleichen Messung wurden mit Säule Standardabweichungen von 6,7 % für den Integralwert und 8,3 % für den Maximalwert errechnet. Dies zeigt, dass die Chromatographiesäule einen positiven Einfluss auf die Standardabweichung der Signale hat. Bei der Berechnung über den Maximalwert sinkt die Standardabweichung auf unter 30 % des Wertes ohne Säule.

In den Tabellen 3 und 4 sind die Standardabweichungen von nicht aufeinanderfolgenden Messungen zu sehen.

Tabelle 3: Bestimmung der Standardabweichung von unterschiedlichen Antimon(III) Konzentrationen, jeweils aus 3 nicht aufeinanderfolgenden Messungen.

	Standardabweichung [%]		
Antimongehalt	10 ng	20 ng	100 ng
Integralwert	9,7	13,2	1,7
Maximalwert	6,8	31,2	7,6

Tabelle 4: Bestimmung der Standardabweichung von Antimon(V) und Trimethylantimon aus drei nicht aufeinanderfolgenden Messungen

	Standardabweichung [%]		
Antimongehalt	10 ng Antimon(V)	20 ng TMSb	20 ng TMSb mit KI
Integralwert	28,8	22,5	25,6
Maximalwert	32,8	23	46,4

Hierbei zeigen sich für Antimon(III) deutlich bessere Werte im Vergleich zu den direkt aufeinander folgenden Messungen.

Für die Analyten Antimon(V) und Trimethylantimon liegen die Standardabweichungen mit Werten von über 20 % jedoch deutlich zu hoch.

Möglicherweise ist dies auf Memoryeffekte im System zurückzuführen. Um diese Ergebnisse zu erklären, wurden Versuchsreihen unternommen, bei denen die einzelnen Bauteile des Hydridsystems genauer untersucht wurden.

3.3.2.3 Vergleich unterschiedlicher Batchreaktoren

Da bisher nicht geklärt werden konnte, woraus die Schwankungen der Messergebnisse resultieren, wird der vom Hersteller mitgelieferte Batchreaktor (Volumen 80 mL) mit einem selbst gebauten kleineren Batchreaktor (Volumen 20 mL) verglichen. Dieser bestand ebenfalls aus Teflon.

In Abbildung 12 sind die Kalibrationskurven für die Bestimmung von Antimon (III) mit dem mitgelieferten Standardreaktor zu sehen.

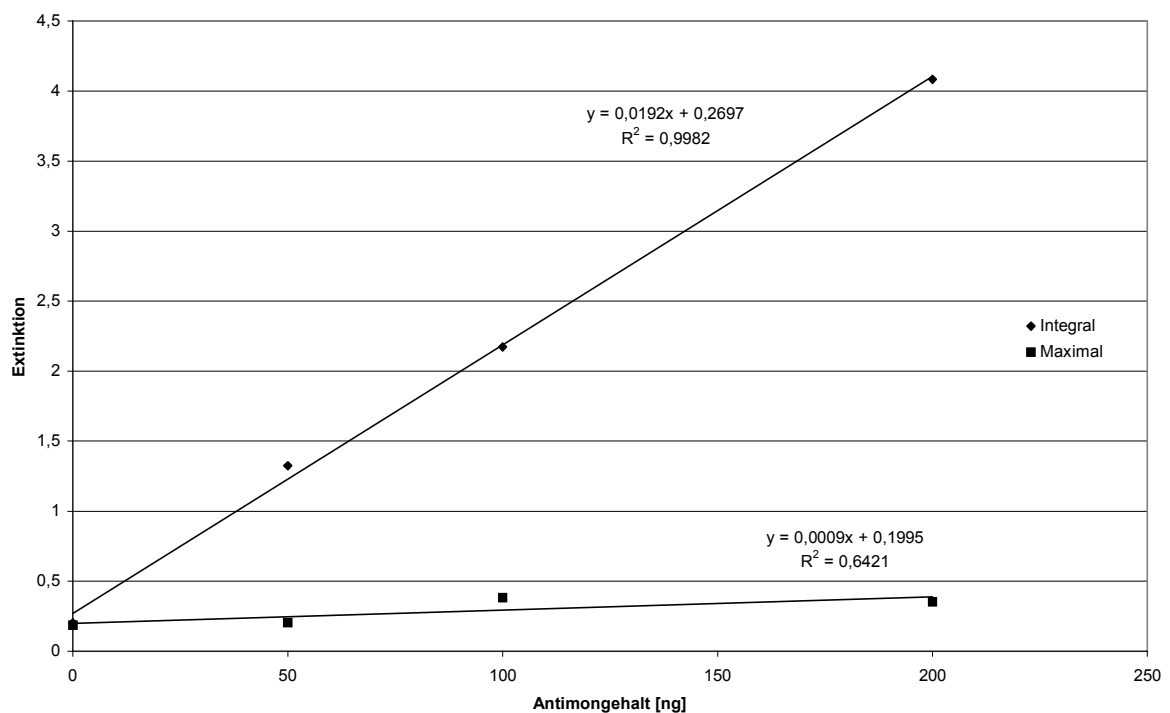


Abb. 12: Kalibrationskurven für die Verwendung eines Standardreaktors, 2 mL 1 mol/L H₂SO₄, Auftragung Antimongehalt gegen Extinktion

3.3 Determination von Antimon mit Hydrid-AAS

Es ergeben sich Nachweisgrenzen von 15 ng für die Bestimmung über die Signalfläche und 250 ng über die Signalhöhe. Dieser hohe Wert kann durch die großen Signalschwankungen erklärt werden, die sich auch in der sehr hohen Standardabweichung bei einem Antimongehalt von 50 ng zeigen.

Dies ist in Tabelle 5 zu sehen, wobei die Standardabweichungen der Wiederholmessungen besonders bei den Leerwertmessungen sehr hoch sind.

Tabelle 5: Standardabweichungen der Messpunkte bei Verwendung des Standardreaktors

Antimongehalt Sb(III)	Standardabweichung [%]			
	0 ng	50 ng	100 ng	200 ng
Integralwert	22	7	2,3	3,2
Maximalwert	29	28,5	1,7	2

Bei der Verwendung des kleinen Reaktors wurden etwas geringere Antimonkonzentrationen für die Kalibration gewählt. Die Ergebnisse zu diesen Versuchen sind in Abbildung 13 dargestellt.

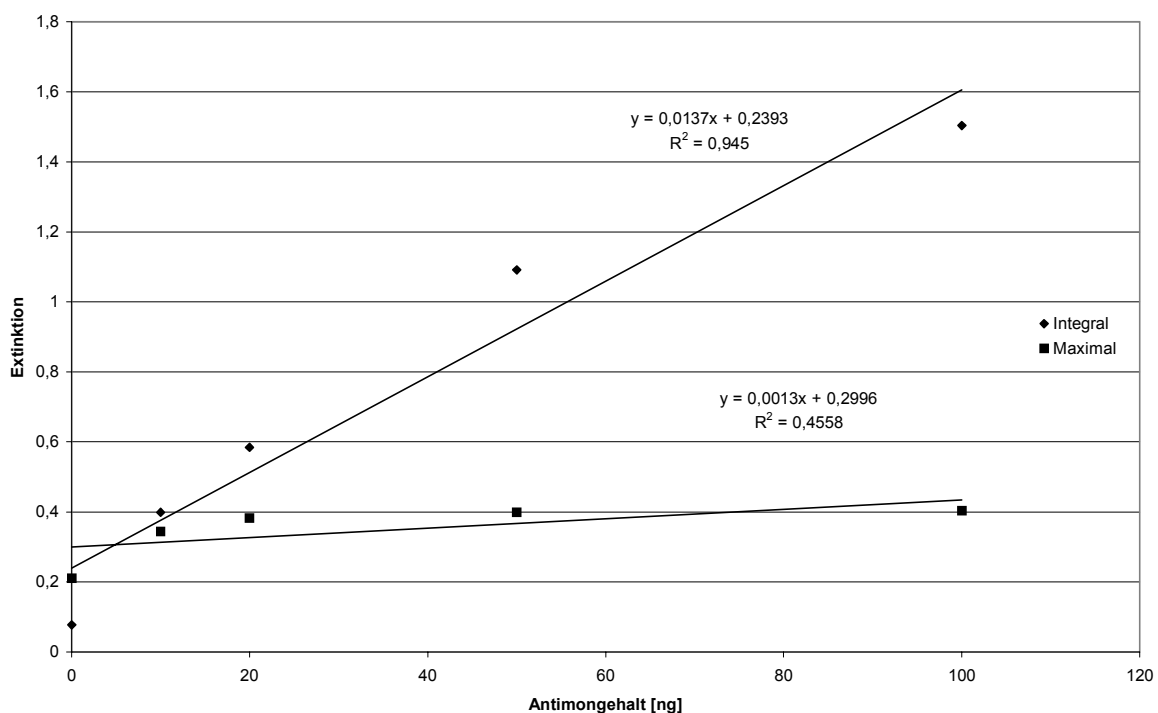


Abb. 13: Kalibrationskurven für die Verwendung eines kleinen Reaktors, 2 mL 1 mol/L H₂SO₄, Auftragung Antimongehalt gegen Extinktion

Bei der Verwendung dieses Reaktors wurden Nachweisgrenzen von 130 ng für das Integral und 120 ng für das Maximum erreicht.

Damit sind die Nachweisgrenzen bei Berechnung über das Flächenintegral schlechter und bei Berechnung über das Signalmaximum besser als bei der Verwendung des Standardreaktors. Die in Tabelle 6 dargestellten Standardabweichungen der einzelnen Kalibrierpunkte liegen mit Ausnahme der Leerwertwiederholungen unter 10 % und sind somit vergleichbar mit den Standardabweichungen der Wiederholmessungen bei Verwendung des Standardreaktors.

Tabelle 6: Standardabweichungen der Messpunkte bei Verwendung des selbstgebauten Reaktors

Antimongehalt Sb(III)	Standardabweichung [%]				
	0 ng	10 ng	20 ng	50 ng	100 ng
Integralwert	40	5,7	6,1	4,8	3,3
Maximalwert	21	5,2	2,4	1,1	1,3

Vergleicht man die Korrelationskoeffizienten der Geraden, so zeigt sich bei dem Standardreaktor eine bessere Übereinstimmung, wobei die Koeffizienten für die Integralwerte in beiden Fällen deutlich besser als die Koeffizienten für die Maximalwerte sind.

Da diese Ergebnisse jedoch vergleichbar sind, findet sich keine Erklärung für die starken Schwankungen der Messwerte.

3.3.2.4 Vergleich des Viton-Schlauches des Herstellers mit einem Teflonschlauch

Bei weiteren Untersuchungen wurden der vom Hersteller gelieferte Viton-Schlauch durch einen Teflonschlauch ausgetauscht und die Ergebnisse miteinander verglichen. Dieser Schlauch stellt die Verbindung zwischen dem Reaktor und der Quarzküvette dar.

In Abbildung 14 ist die Kalibrationskurve unter Verwendung des Viton-Schlauches dargestellt.

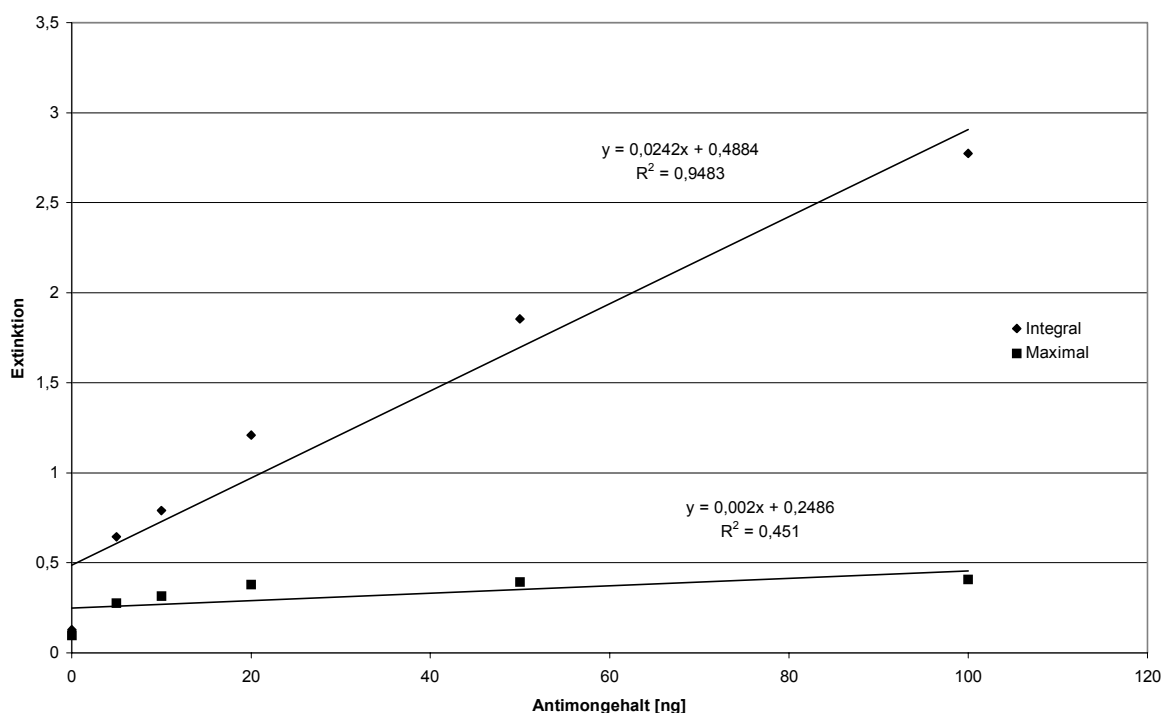


Abb. 14: Kalibrationskurve für die Verwendung des vom Hersteller vorgesehenen Viton-Schlauches, 2 mL 1 mol/L H₂SO₄, Auftragung Antimongehalt gegen Extinktion

Hierbei ergibt sich eine Nachweisgrenze von 20 ng für den Integralwert und von 90 ng für den Maximalwert.

Die Standardabweichung der einzelnen Kalibrierpunkte ist in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Standardabweichungen der Messpunkte bei Verwendung des Standardschlauches

Antimongehalt	Standardabweichung [%]					
	0 ng	5 ng	10 ng	20 ng	50 ng	100 ng
Integralwert	40	44	16	10	2,7	3,3
Maximalwert	27	22	14	4	1,2	0,4

Diese liegen bei beiden Berechnungen für den Leerwert und den kleineren Antimongehalten deutlich über 10 % und sind erst bei Gehalten von 50 ng Antimon akzeptabel.

Im Vergleich dazu sind in Abbildung 15 die Kalibrationskurven unter Verwendungen des Teflonschlauches dargestellt.

3.3 Determination von Antimon mit Hydrid-AAS

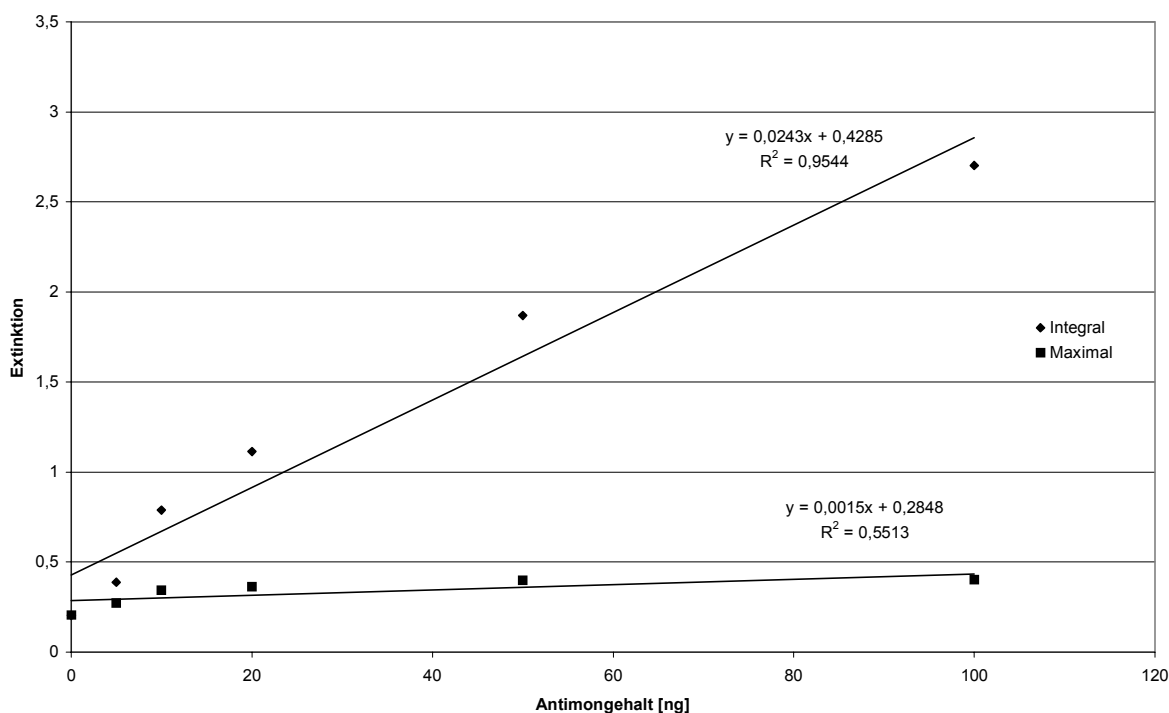


Abb. 15: Kalibrationskurven für die Verwendung eines Teflonschlauches, 2 mL 1 mol/L H₂SO₄, Auftragung Antimongehalt gegen Extinktion

Hierbei ergeben sich Nachweisgrenzen von 20 ng und 70 ng für die Berechnung über den Integralwert und den Maximalwert. Diese liegen damit etwas niedriger als bei der Verwendung des Viton-Schlauches.

Die Standardabweichungen der einzelnen Kalibrierpunkte sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Standardabweichungen der Messpunkte bei Verwendung eines Teflon-Schlauches

Antimongehalt	Standardabweichung [%]					
	0 ng	5 ng	10 ng	20 ng	50 ng	100 ng
Integralwert	41	19	18	16	6,6	4,6
Maximalwert	25	23	9,3	8	1,2	0,4

Auch hierbei liegen die Standardabweichungen erst bei höheren Gehalten unter 10 %.

Im Allgemeinen zeigen diese Untersuchungen keine signifikanten Unterschiede bei der Verwendung der Schläuche, sodass der bisher verwendete Schlauch ebenso wie der Reaktor nicht als Ursache in Frage kommt.

3.3.2.5 Kalibration über die Veränderung der Volumina bei gleichbleibenden Konzentrationen

Im folgenden soll der Einfluss des Probevolumens genauer untersucht werden. Dazu werden Kalibrationskurven für unterschiedliche Antimonkonzentrationen sowie die Verfahrensstandardabweichung und die Nachweisgrenze für die jeweilige Konzentration berechnet. Jeder Messpunkt steht dabei für den Mittelwert aus zehn Wiederholmessungen. In Abbildung 16 sind Kalibrationskurven für die Leerwerte zu sehen.

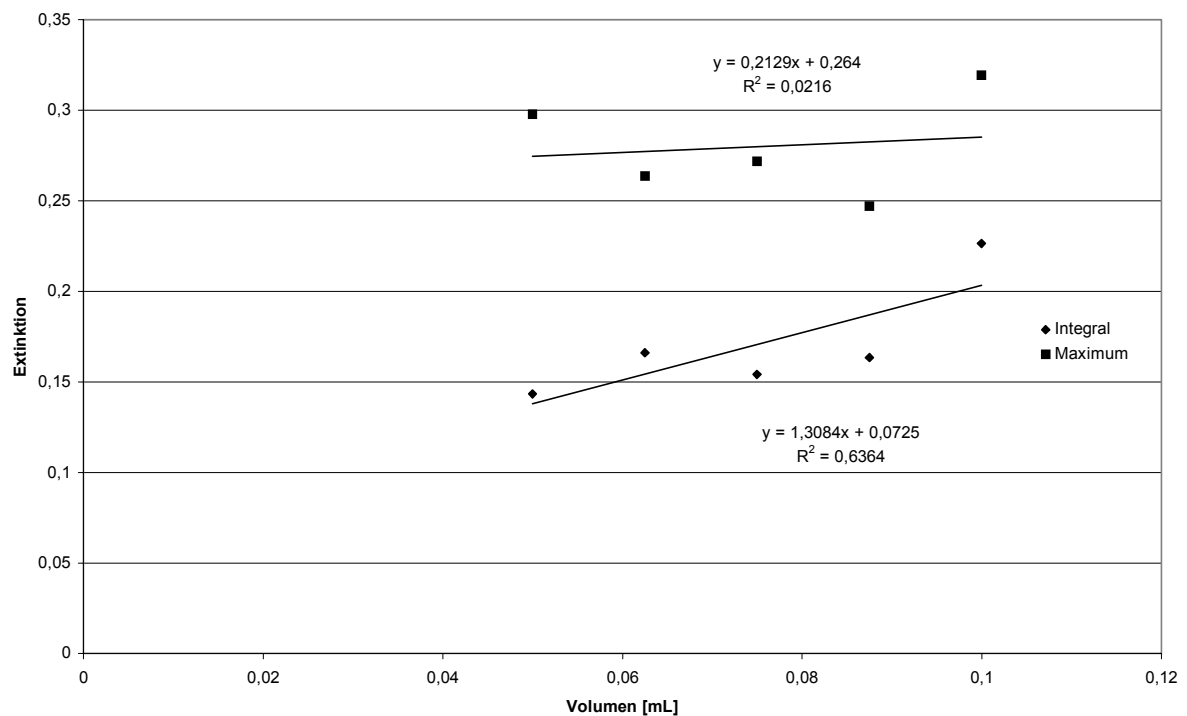


Abb. 16: Kalibrationskurve unterschiedlicher Leerwertvolumina, Auftragung Volumen wässriger Lösung mit 1,5 % H₂SO₄ gegen Extinktion

Ein durch das Reduktionsmittel oder durch in der Apparatur vorhandene Verunreinigungen verursachter Leerwert sollte volumenunabhängig sein, die Messwerte also parallel zur Abszisse liegen und die Kalibrationskurve keine Steigung besitzen. Der Korrelationskoeffizient für die Kalibrationskurve des Peakmaximums lässt dieses vermuten, da ein Wert von 0,02 zeigt, dass kein Zusammenhang zwischen dem Volumen und dem Signal besteht.

Im Gegensatz dazu hat der Korrelationskoeffizient für die Integralwerte einen Wert von 0,64, was einen Zusammenhang nicht ausschließt, bei einem durch die Probe bedingten Leerwert sollte dieser mit größer werdenden Volumen linear ansteigen.

Die Ergebnisse deuten auf einen Zusammenhang hin, lassen aber auch, je nachdem welche Gerade man betrachtet, eine andere Deutung zu.

In Abbildung 17 sind die Kalibrationskurven für unterschiedliche Volumina mit Antimonkonzentrationen von 10 ng/mL dargestellt.

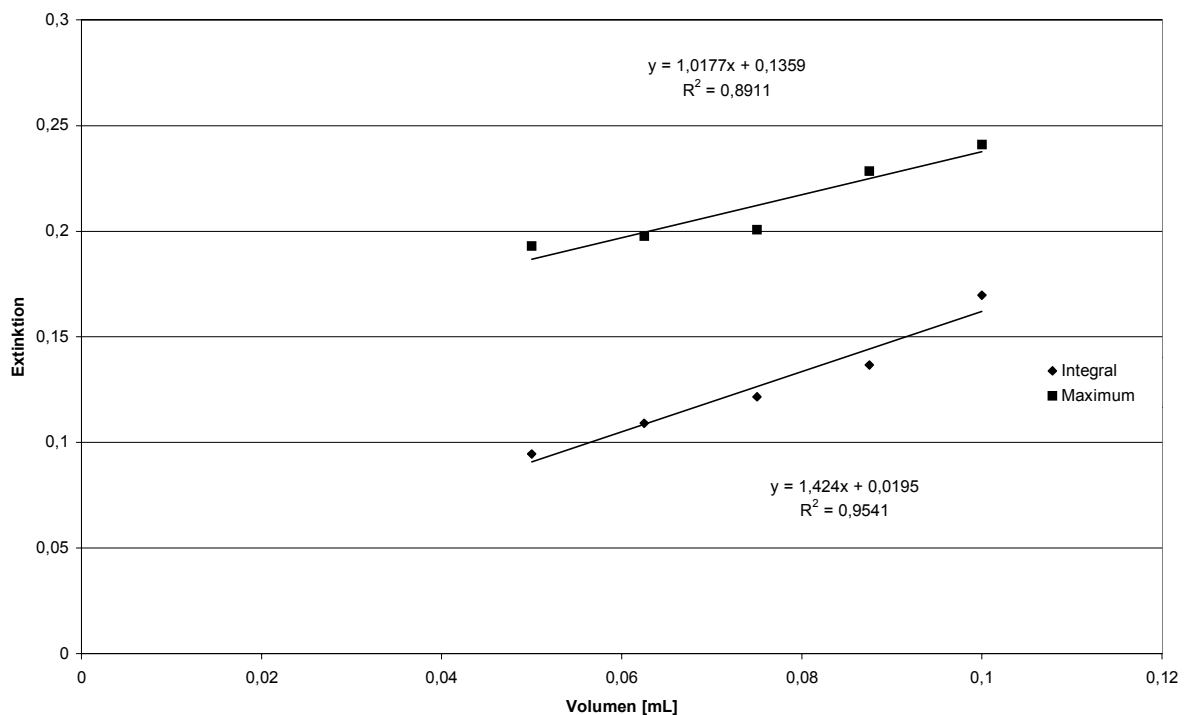


Abb. 17: Kalibrationskurven für Antimonkonzentrationen von 10 ng/mL, 1,5 % H₂SO₄, Auftragung Volumen Antimonprobe gegen Extinktion

Hierbei ergibt sich eine Verfahrensstandardabweichung von 0,005 mL für den Integralwert und von 0,06 mL für den Maximalwert (als Gehalt ausgedrückt 0,05 ng bzw. 0,6 ng Antimon). Als Nachweisgrenzen ergeben sich daraus 0,03 mL für das Integral und 0,35 mL für das Maximum, bzw. 0,3 ng und 3,5 ng.

Betrachtet man im Vergleich dazu die Standardabweichungen der einzelnen Kalibrierpunkte, so liegen diese mit Werten zwischen 10 % und 20 % sehr hoch.

In Abbildung 18 sind die Kalibrationskurven für unterschiedliche Volumina mit Antimonkonzentrationen von 100 ng/mL dargestellt.

Bei der gewählten Konzentration von 100 ng/mL liegen die Messpunkte mit 0,05 mL bis 0,1 mL im optimalen Messbereich des Systems. Dennoch zeigen die Kalibrationskurven

3.3 Determination von Antimon mit Hydrid-AAS

Korrelationskoeffizienten, die einen Zusammenhang zwischen Antimongehalt und Messsignal nicht bestätigen.

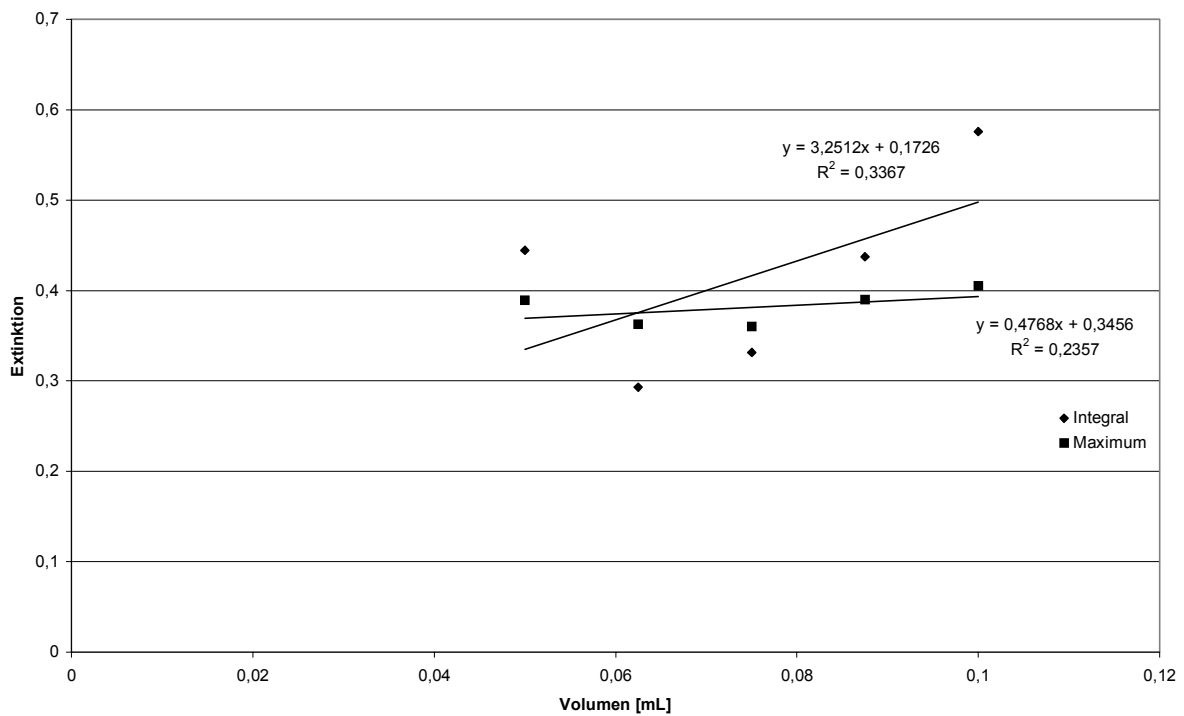


Abb. 18: Kalibrationskurve für Antimonkonzentrationen von 100 ng/mL, 1,5 % H₂SO₄, Auftragung Volumen Antimonprobe gegen Extinktion

Dementsprechend hoch sind auch die Werte für die Nachweisgrenze mit 0,2 mL für den Integralwert und 0,25 mL für den Maximalwert, bzw. 20 ng und 25 ng absolut.

Dieses Ergebnis könnte durch große Standardabweichungen der einzelnen Kalibrierpunkte erklärt werden, jedoch liegen die Standardabweichungen abgesehen vom kleinsten Wert deutlich unter 10 %.

Abbildung 19 zeigt die Kalibrationskurven für unterschiedliche Volumina mit Antimonkonzentrationen von 500 ng/mL.

Bei dieser hohen Konzentration sieht das Ergebnis deutlich besser aus. Eine Korrelation ist bei Werten von 0,99 und 0,97 für den Korrelationskoeffizienten gegeben. Dieses spiegelt sich auch in den Werten für die Verfahrensstandardabweichung mit 0,002 mL für das Integral und 0,004 mL für das Maximum und der Nachweisgrenze mit 0,015 mL für den Integralwert und 0,025 mL für den Maximalwert wieder. Die Nachweisgrenze liegt dabei deutlich unter dem gewählten Messbereich.

Aufgrund der großen Antimonkonzentration ergibt sich für die Absolutnachweisgrenze mit 12,5 ng für das Integral und 7,5 ng für das Maximum ein schlechterer Wert im Vergleich zur Messreihe mit 10 ng/mL Antimon, der Wert ist jedoch deutlich besser als bei der Messreihe mit 100 ng/mL Antimon. Die Nachweisgrenze sollte jedoch unabhängig von der Konzentration sein.

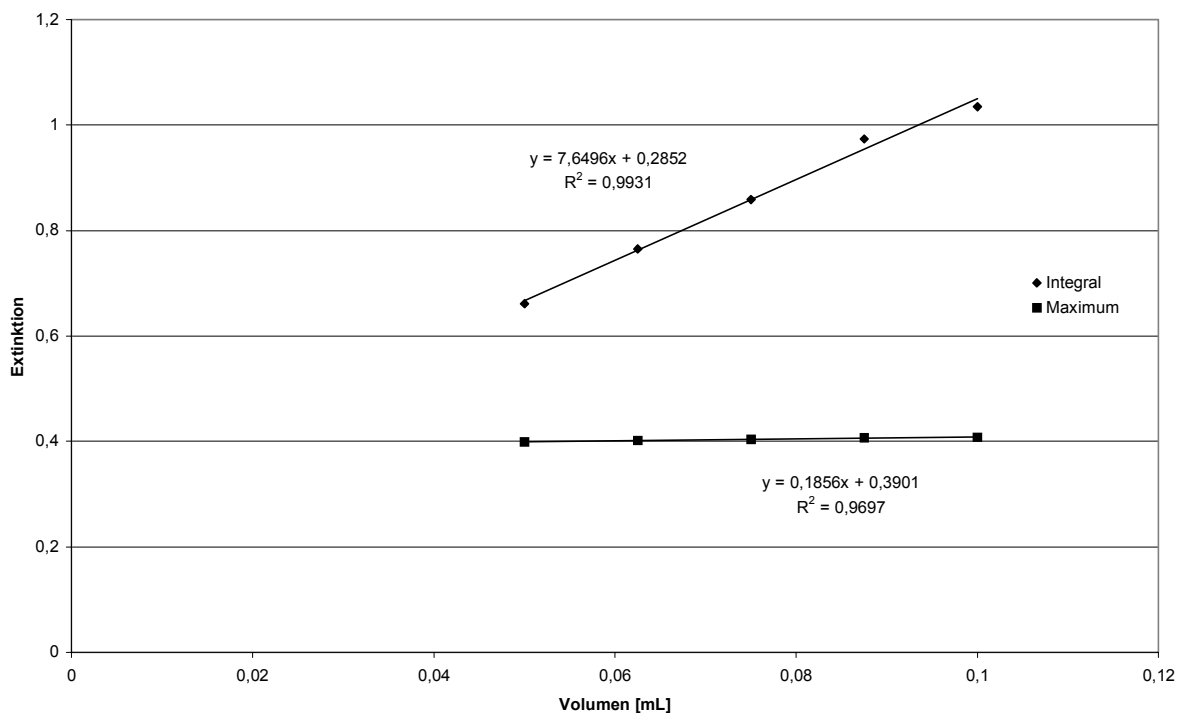


Abb. 19: Kalibrationskurven für Antimonkonzentrationen von 500 ng/mL, 1,5 % H₂SO₄, Auftragung Volumen Antimonprobe gegen Extinktion

Die Standardabweichungen der einzelnen Kalibrierpunkte liegen zwischen 1 % und 5 % und zeigen damit eine sehr gute Reproduzierbarkeit.

In Abbildung 20 wurden alle Mittelwerte der Messungen zusammengefasst und die Absolutwerte der Antimongehalte gegen die Konzentration aufgetragen. Dabei ergibt sich ein guter Korrelationskoeffizient für die Kalibration über das Integral, bei Maximalwert dagegen liegt der Wert bei nur 0,5. Die Gesamtverfahrensstandardabweichung liegt bei 4,5 ng für den Integralwert und 17 ng für den Maximalwert.

Die Nachweisgrenze liegt mit Werten von 4 ng für das Integral und 15 ng für das Maximum im Bereich der Nachweisgrenzen bei Kalibration mit einer Antimonkonzentration von 500 ng/mL.

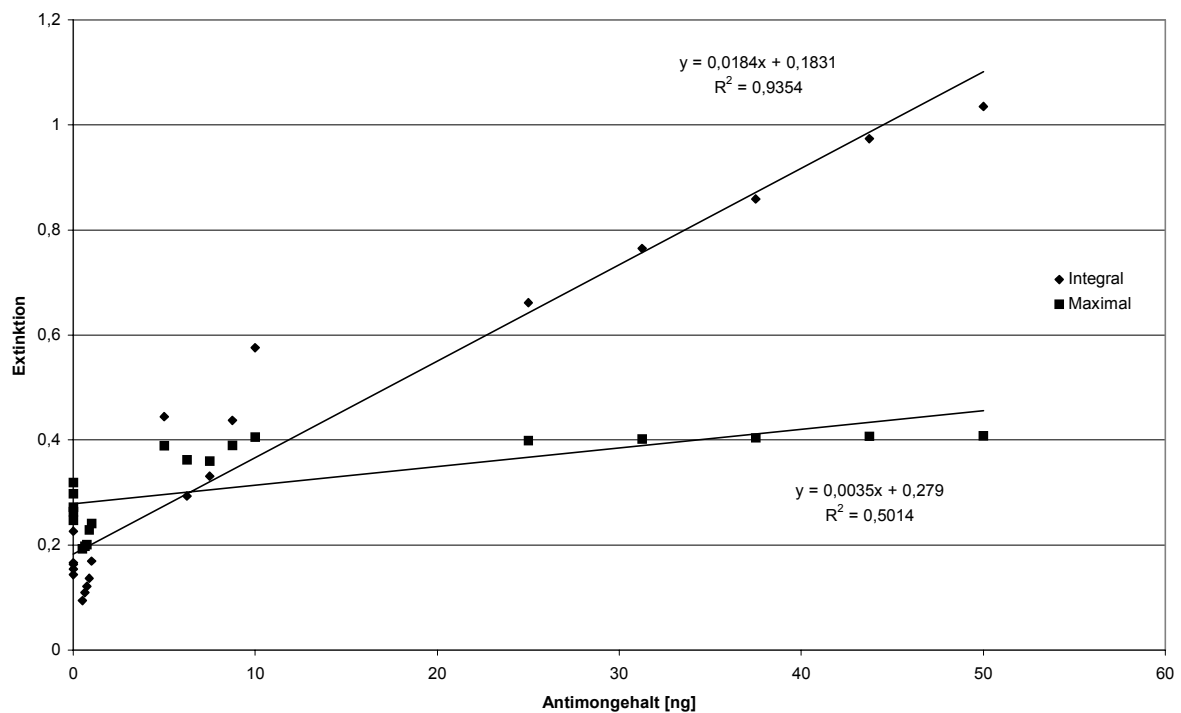


Abb. 20: Kalibrationskurven für alle Antimonkonzentrationen bei unterschiedlichen Volumina, Auftragung Antimongehalt gegen Extinktion

Die Ergebnisse für Antimonkonzentrationen unter 1 ng liegen deutlich unter den Leerwerten. Erst bei einem Antimongehalt von mehr als 5 ng liegen die Werte oberhalb der Leerwerte, wobei eine große Streuung der Werte zu sehen ist. Erst ab einem Antimongehalt von 25 ng wird die Streuung deutlich geringer.

Zum Vergleich soll für diese Messungen die Nachweisgrenze über die 3σ Methode von Kaiser bestimmt werden. Daraus ergibt sich eine Nachweisgrenze von 8 ng Antimon für den Integralwert und von 63 ng für den Maximalwert.

In Tabelle 9 sind diese Ergebnisse für die einzelnen Nachweisgrenzen noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 9: Vergleich der DIN Methode mit der 3σ Berechnung von Kaiser, Nachweisgrenzen in ng

Konzentration	DIN				3σ
	10 ng/mL	100 ng/mL	500 ng/mL	gesamt	
Integral	0,3	20	7,5	4	8
Maximum	3,5	25	12,5	15	63

Der Vergleich der Nachweisgrenzen zeigt, dass für die Bestimmung über das Flächenintegral ein vergleichbarer Wert herauskommt, während die Nachweisgrenze für das Signalmaximum deutlich größer ist.

3.3.2.6 Kumulativer Effekt

In Abbildung 21 sind Wiederholmessungen von 50 ng Trimethylantimon zu sehen. Hierbei zeigt sich besonders für den Integralwert eine ansteigende Tendenz

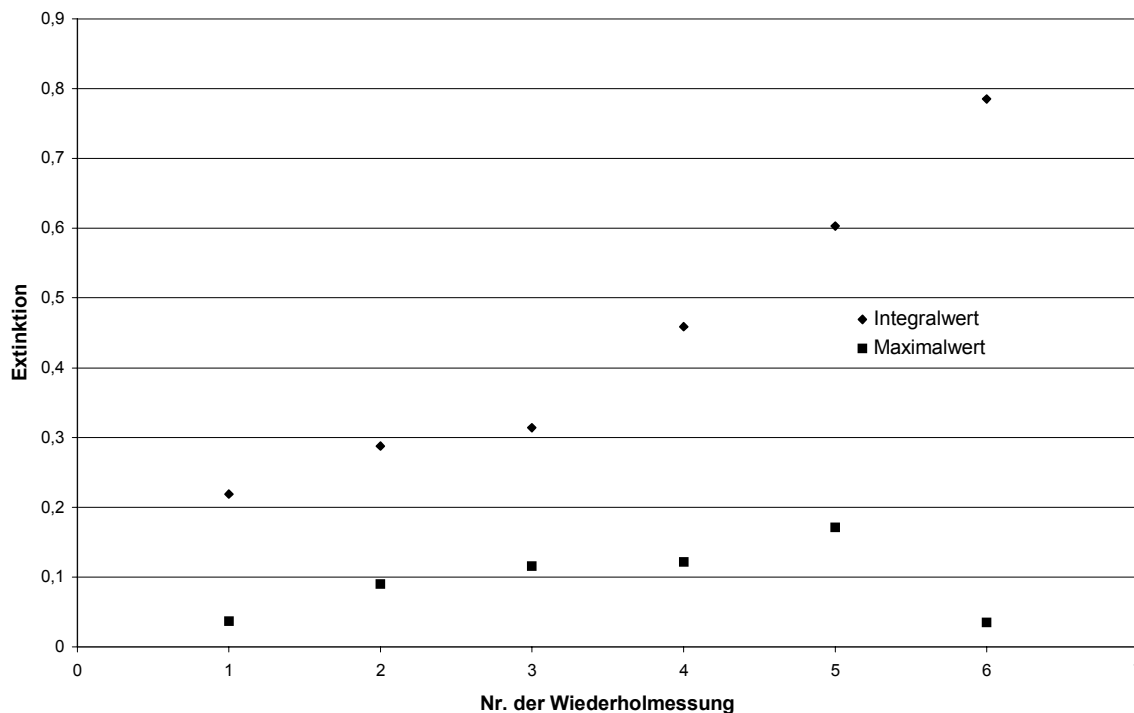


Abb. 21: Wiederholmessungen unter gleichen Bedingungen mit 50 ng TMSb, mit Standardabweichungen von 44 % und 51, Auftragung Nr. der Wiederholmessung gegen Extinktion

Dieses führt zu Standardabweichungen von über 40 % bei den Messungen.

Das Verhalten der Signale deutet darauf hin, dass sich Trimethylantimon im System ablagert und bei wiederholten Messungen mitgerissen wird, so dass sich der Signalwert für gleiche Messungen wiederholt.

3.3.2.7 Einfluss der verwendeten Reagenzien

In Abbildung 22 ist der Einfluss der Kaliumjodidkonzentration auf das Analytsignal von Trimethylstiban dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass mit steigender Kaliumjodidkonzentration in der Probe das Messsignal ansteigt. Um den kumulativen Effekt des Trimethylantimon auszuschließen, wurden die Messungen nicht nacheinander und in willkürlicher Reihenfolge durchgeführt.

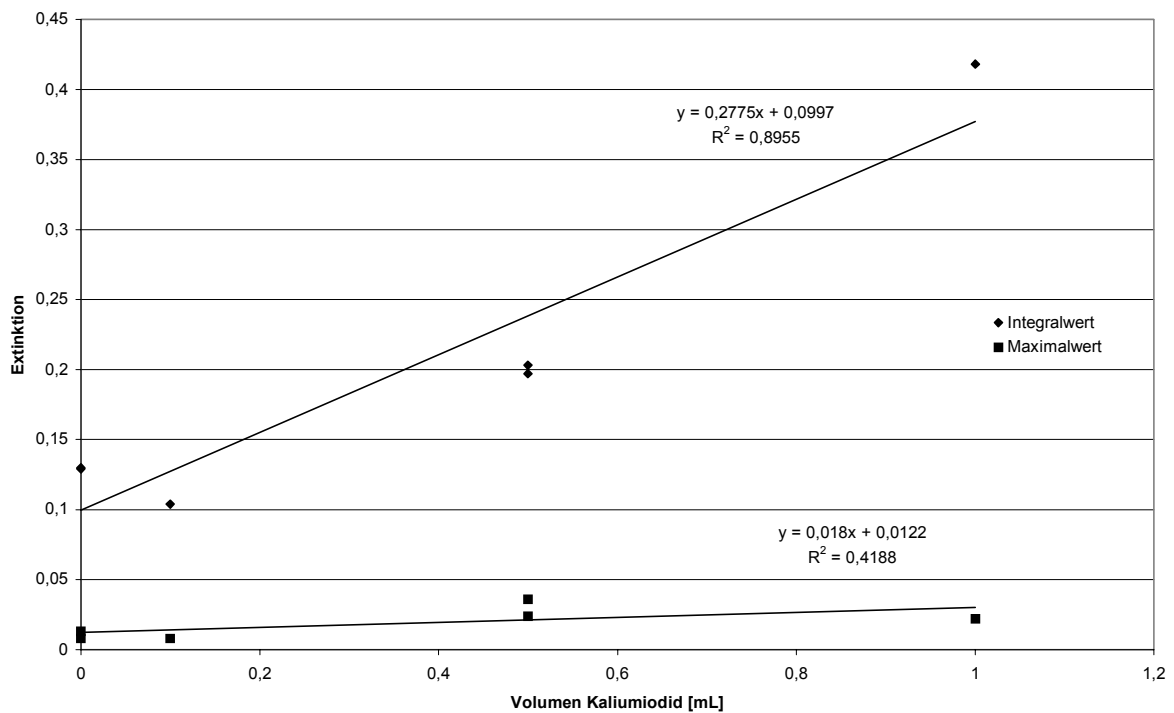


Abb. 22: Einfluss des Volumens an zugesetztem Kaliumjodid, 1mol/L, auf ein Messsignal von 10 ng Trimethylantimon, Auftragung Volumen Kaliumiodid gegen Extinktion

Theoretisch sollten die Messpunkte mit zunehmendem Kaliumiodidgehalt in einen Plateaubereich gelangen. Da dies nicht geschieht, deutet dieses auf ein Lewertproblem hin (vgl. Abbildung 23).

In Abbildung 23 sind die Messergebnisse einer Gehaltsbestimmung der vorhandenen Standards sowie der benutzten Reagenzien zu sehen.

Wie bereits erwähnt wurde die eigentlich für die Reaktion vorgesehene Salzsäure aufgrund der großen Verunreinigung mit Antimon bereits zu Beginn der Untersuchungen durch Schwefelsäure ersetzt.

Da eine untersuchte neue Charge der Schwefelsäure einen doppelt so hohen Leerwert besaß wie die alte Charge Standardschwefelsäure, wurde letztere weiter benutzt.

Weiterhin ist zu sehen, dass auch andere benötigte Reagenzien wie Natriumborhydrid und Kaliumjodid große Leerwerte besitzen, so dass versucht wurde, eine andere Art der Reduktion für dieses System zu finden.

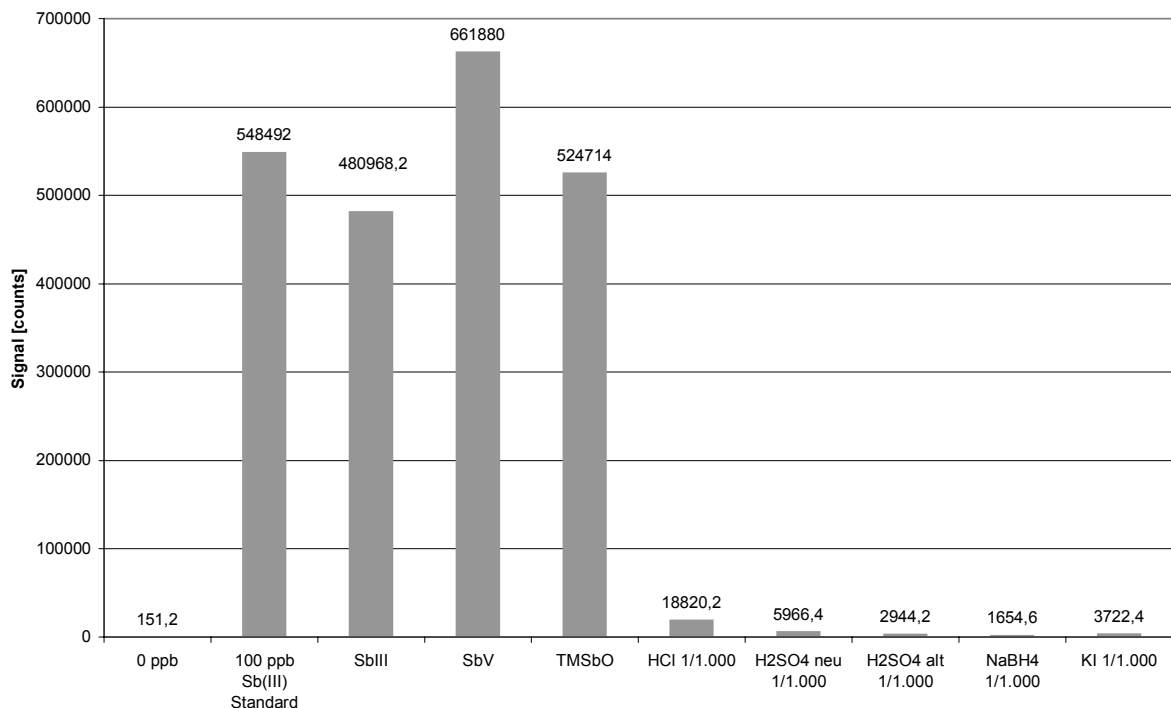


Abb. 23: Bestimmung der Leerwerte der Reagenzien

Daraus ergibt sich für die Salzsäure ein Antimonleerwert im ppm Bereich.

Ein Versuch, die verwendete Säure mit Natriumborhydrid vorzureinigen, führte zu verringerten Messsignalen, aber auch zur Erhöhung der Standardabweichung. Dabei wurde eine Messung ohne Antimon durchgeführt und erst dann der Standard zugesetzt.

Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Vergleichende Messungen von 20 ng Antimon(III) mit vorgereinigter und nicht vorgereinigter Säure

	vorgereinigt		nicht vorgereinigt	
	Integralwert	Maximalwert	Integralwert	Maximalwert
Mittelwert	0,54	0,11	0,84	0,14
Standardabweichung [%]	18	57	18	24

Da eine Erhöhung der Standardabweichung nicht erwünscht war, wurde die Reinigung der Substanzen nicht weiter verfolgt.

3.3.3 Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen die Problematik bei der Antimonanalytik mit Hydridatomabsorptionsspektrometrie.

Im ersten Teil konnte gezeigt werden, dass eine qualitative Beurteilung mit diesem System möglich ist. Es ist gelungen, die Analyten auf der Anreicherungssäule zu fokussieren und anschließend zu trennen und zu detektieren.

Bei den Versuchen, quantifizierbare Ergebnisse zu erzielen, zeigen sich jedoch große Probleme. Die erreichten Nachweisgrenzen liegen mit Werte bis 50 ng deutlich über den in der Literatur gefundenen Werten. Diese hohen Werte sind jedoch nicht auf einen zu hohen Untergrund zurückzuführen, sondern resultieren vielmehr aus den großen Standardabweichungen bei den Messungen im unteren Konzentrationsbereich.

Bei Versuchen, den Grund für diese Schwankungen zu lokalisieren, wurden die Bauteile, die mit Stiban in Berührung kommen, ausgetauscht. Dadurch sollte festgestellt werden, ob es zu einem Memoryeffekt kommt. Die Ergebnisse zeigten jedoch, dass dies keinen Einfluss auf die Standardabweichung hat, vielmehr waren die Ergebnisse mit den dafür vorgesehenen Bauteilen besser.

Ein weiteres Problem sind die in den Reagenzien vorhandenen Verunreinigungen. Trotz des Einsatzes hochreiner Chemikalien, besonders drastisch am Beispiel der oberflächen-

destillierten Salzsäure, die die höchste Qualitätsstufe darstellt, zeigten sich große Leerwerte im System.

Da jedoch auch bei den Wiederholmessungen des Leerwertes große Standardabweichungen zu beobachten waren und auch eine Volumenabhängigkeit des Leerwertes nicht eindeutig festgestellt werden konnte, scheinen in dem System weitere Faktoren vorhanden zu sein, die sich auf die Wiederholbarkeit von Messungen auswirken.

-
- [1] Nakashima, S., *Analyst*, 105, 1980, S. 732
 - [2] Yamamoto, M., Urata, K., Murashige, K., Yamamoto, Y., *Spectrochim. Acta*, 36 B, 21, 1981, S. 671
 - [3] Andreae, M.O., Asmodee, J.F., Foster, P., Vant Dack, L., *Anal. Chem.*, 53, 1981, S. 1766
 - [4] Yamamoto, M., Urata, K., Murashige, K., Yamamoto, Y., *Anal. Lett.*, 14, 1981, S. 21
 - [5] Tsujii, K., *Anal. Lett.*, 14, 1891, S. 181
 - [6] Yamamoto, M., Yasuda, M., Yamamoto, Y., *Anal. Chem.*, 57, 1985, S. 1382
 - [7] Chen, C.-S., Jiang, S.-J., *Spectrochimica Acta, Part B*, 51, 1996, S. 1813
 - [8] Durrant, A. A., Pearson, T.G., Robinson, P.L., *J. Chem. Soc.*, 1934, S. 733
 - [9] Burg, A. B., Grant, L. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1959, S. 1
 - [10] McKenney, R. L., Sisler, H. H., *Inorg. Chem.*, 6, 1967, S. 1178
 - [11] Funk, W., Dammann, V., Donnervert, G., *Qualitätssicherung in der analytischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1. Auflage 1992
 - [12] DIN 32645, *Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze*, 1994
 - [13] Doerffel, K., *Statistik in der analytischen Chemie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 5. Auflage 1990
 - [14] Kaiser, H., Specker, H., *Bewertung und Vergleich von Analyseverfahren*, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 1956, 149, 46/56

3.4 Elektrochemische Hydrierung

Die in Kapitel 3.3 dargestellten Ergebnisse haben die Nachteile der Hydridbildung mit Hilfe von Natriumborhydrid als Reaktionspartner gezeigt.

Eine weitere Möglichkeit zur Bildung von Hydriden wurde von Rigin[1] vorgestellt. Es handelt sich dabei um die elektrochemische Hydrierung, die Rigin zur Bestimmung von Arsen in Wasser benutzte.

Die Vorteile sind dabei die geringeren Kosten für dieses Verfahren und das Vermeiden von zusätzlichen Kontaminationen durch Chemikalienzusatz. Weiterhin werden keine instabilen Lösungen wie Natriumborhydridlösung benötigt. Die Nachteile dagegen sind ein möglicher Einfluss des Elektrodenmaterials und des Membranmaterials.

3.4.1 Entwicklung eines Batchreaktors

Rigin hat für seine Untersuchungen einen Batchreaktor entwickelt, welcher aus zwei Kammern bestand. Diese wurden durch eine Membran voneinander getrennt.

Der von Rigin benutzte Reaktor bot sich für die Untersuchungen nicht an, da in diesem Reaktor kein Druckausgleich zwischen den Kammern geschieht. Die der Hydrierung nachgeschaltete chromatographische Trennung führt zu einem erhöhten Staudruck im System, wodurch es vor allem im Bereich der Membran zu Undichtigkeiten kommen kann. Aus diesem Grund wurde ein Einkammersystem entwickelt, bei dem Kathoden- und Anodenraum durch eine Membran getrennt sind, jedoch auf beiden Seiten der gleiche Druck vorliegt. Dieser Reaktor ist in Abbildung 1 zu sehen.

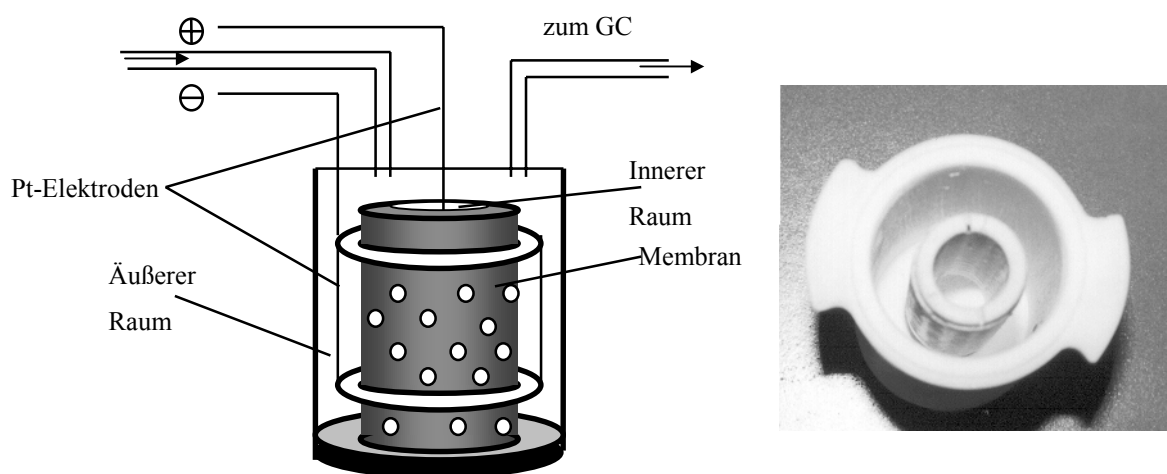


Abb. 1: Batchreaktor zur elektrochemischen Hydrierung

Im Kathodenraum des Reaktors wurde ein Platinnetz als Elektrode verwendet. Dieses hat die Vorteile einer großen Oberfläche und einer großen Verteilung im Raum. Die Membran wurde an der Säule befestigt und bildete so die Trennung von Kathodenraum und Anodenraum. Bei der Membran handelte es sich um eine Kationenaustauschermembran, die den Protonenaustausch zwischen den Kammer ermöglicht und damit den Stromfluss aufrecht erhält.

Für die Stromversorgung sorgt ein Netzteil, welches eine stufenlose Einstellung der Spannung vom 0 V bis 15 V ermöglicht.

Aus technischen Gründen wurden die ersten Versuche mit diesem Reaktor mit dem Analyten Arsen unternommen. Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 2 dargestellt.

Das Aussehen dieser Signale unterscheidet sich stark von den Signalen, die bei Verwendung eines Reduktionsmittels entstehen.

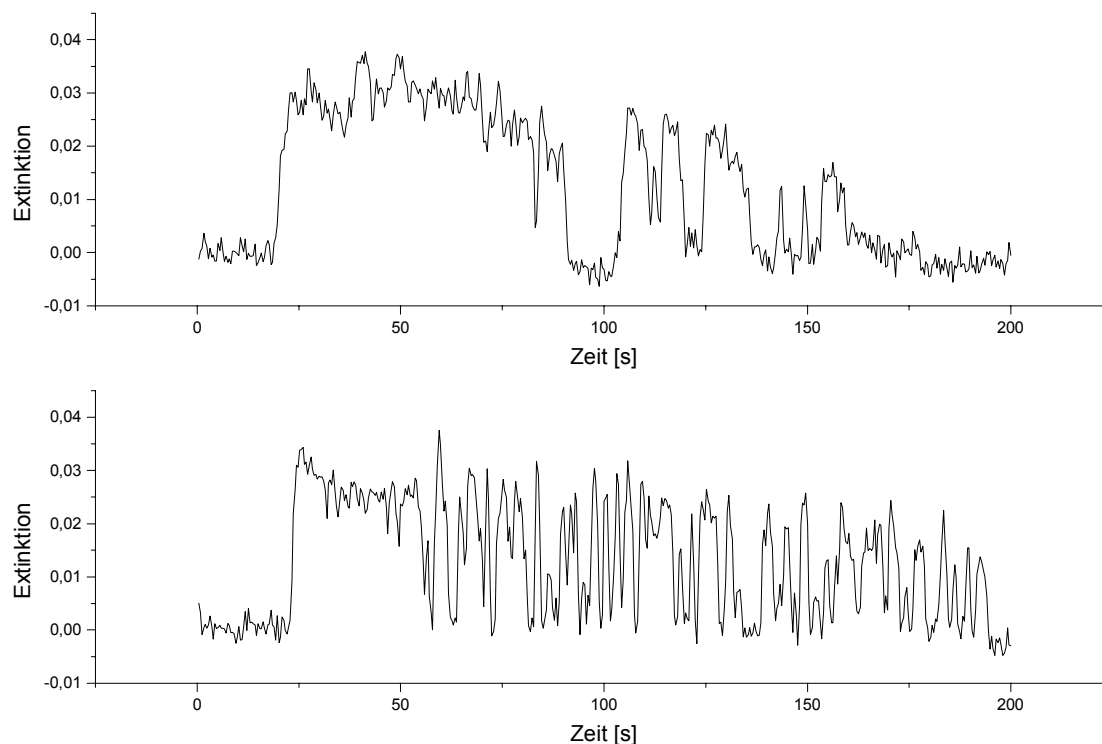


Abb. 2: Signale von 250 ng Arsen, Integration der Flächen: 6,25 und 6,54, angelegte Spannung: 5V

Die Form der Signale kann folgendermaßen erklärt werden: Bei Stromfluss werden an der Kathode Protonen reduziert, es entstehen Wasserstoffatome, die mit dem Analyten reagieren. Verarmt die Probelösung nach kurzer Zeit an Analyt, so entstehen vermehrt Wasserstoffmoleküle, die die Oberfläche der Elektrode kurzzeitig blockieren. Erst wenn diese

Moleküle sich von der Oberfläche der Elektrode lösen, kann es wieder zur Reduktion der Analyten kommen. Dieses verursacht das Auf und Ab des Signals.

In Abbildung 3 sind die Signale von unterschiedlichen Arsenkonzentrationen zu sehen.

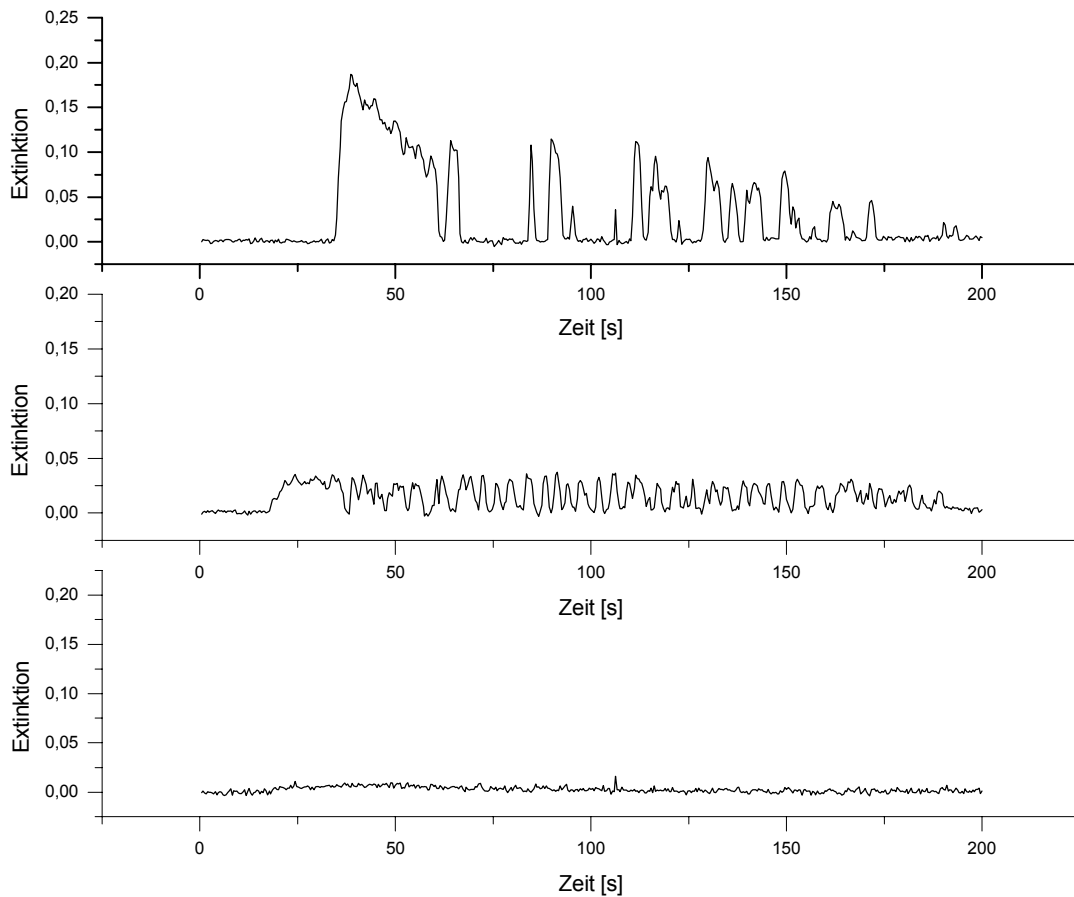


Abb. 3: Messsignale von 50 ng, 2 µg und 5 µg Arsen

Auch hier sind wieder die gezackten Signale zu sehen, wobei die Form der Signale bei geringerer Konzentration ruhiger wird.

Führt man eine Integration über die Gesamtfläche durch, so erhält man die in Abbildung 4 dargestellte Kalibrationsgerade für diese Messungen.

3.4 Elektrochemische Hydrierung

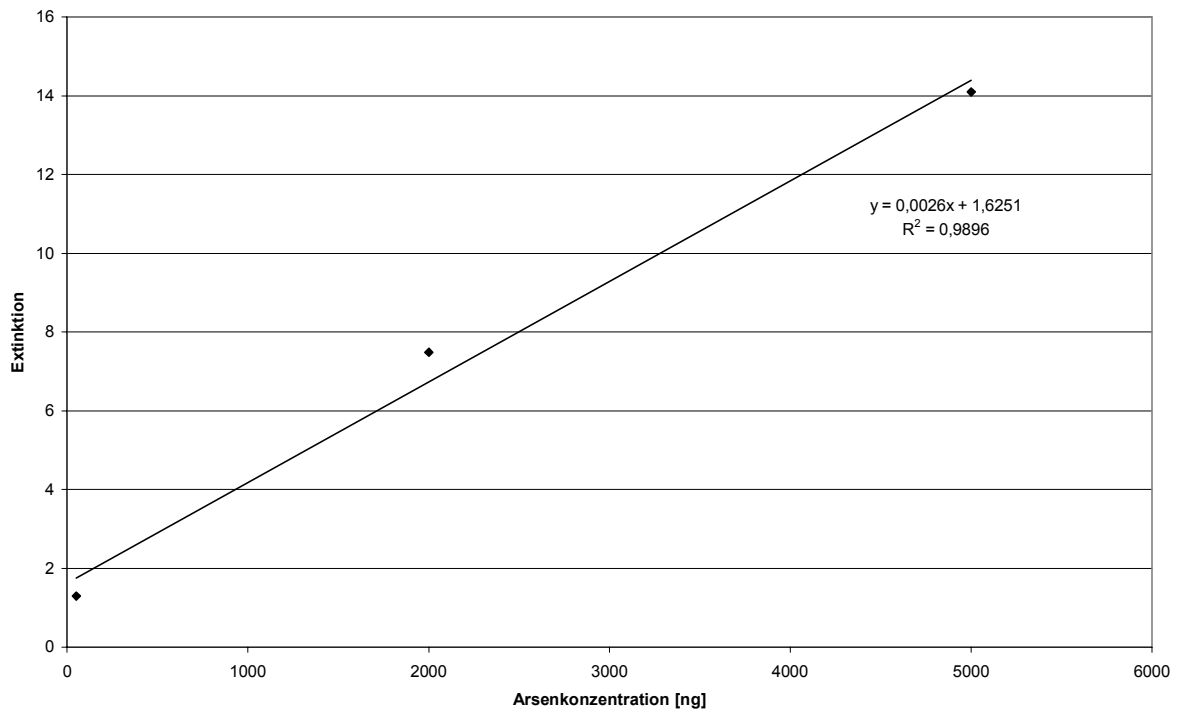


Abb. 4: Kalibrationsgerade für die in Abbildung 3 dargestellten Signale

Daraus ergibt sich eine Nachweisgrenze von 16,2 ng, wobei die Berechnung aus nur jeweils einer Messungen durchgeführt wurde.

Diese Messungen sollten nun mit dem Analyten Antimon wiederholt werden. Dabei zeigten sich die in Abbildung 5 dargestellten Ergebnisse.

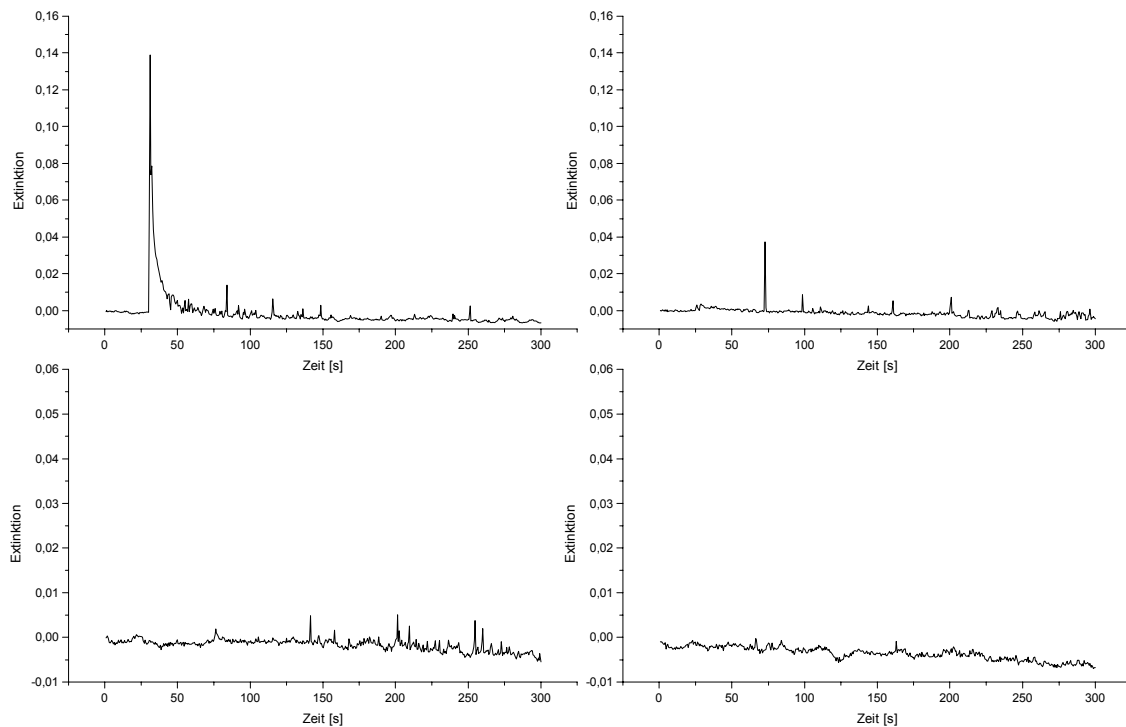


Abb. 5: Wiederholmessungen mit 25 ng Antimon (oben) und 50 ng (unten) bei einer angelegten Spannung von 5 V, Elektrolyt 2 mol/L Schwefelsäure

Eine Bestätigung dieser Ergebnisse findet sich in der Literatur. Es wurde herausgefunden, dass eine Platinelektrode nicht [2] bzw. nur sehr schlecht [3] für die elektrochemische Reduktion geeignet ist.

Aus diesem Grund wurde ein neuer Reaktor gebaut, der es erlaubt, verschiedene Elektrodenmaterialien zu untersuchen. Dieser Batchreaktor ist in Abbildung 6 dargestellt.

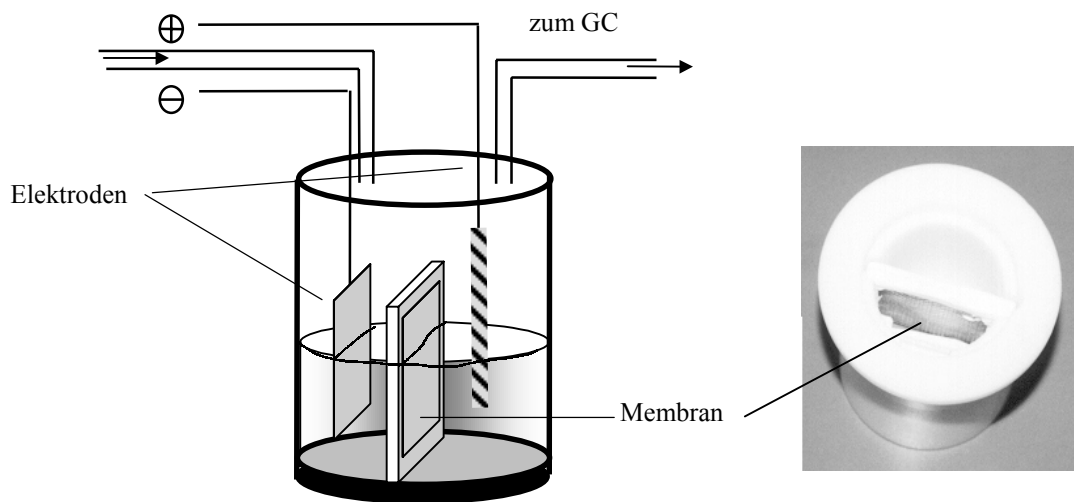


Abb. 6: Batchreaktor mit Trennwand

3.4.2 Wahl einer geeigneten Kathode

Aus bisherigen Untersuchungen war bekannt, dass sich Platin nicht als Kathodenmaterial eignet, daher sollte nun mit diesem Reaktor überprüft werden, ob ein anderes Material als Elektrode besser geeignet ist.

In der Literatur [3] wurde die folgende Reihenfolge für das Reduktionsvermögen angegeben.

Blei, Graphit > Kupfer > Silber > Platin.

Daher wurden die Untersuchungen mit Kathoden aus Blei und Graphit fortgesetzt. Die Elektroden bestanden aus 2 x 2 cm großen ca. 0,5 mm starken Platten aus dem jeweiligen Material.

3.4 Elektrochemische Hydrierung

In Abbildung 7 und 8 sind Wiederholmessungen von 10 ng Antimon mit einer Bleielektrode bei angelegten Spannungen von 4 V und 6 V dargestellt.

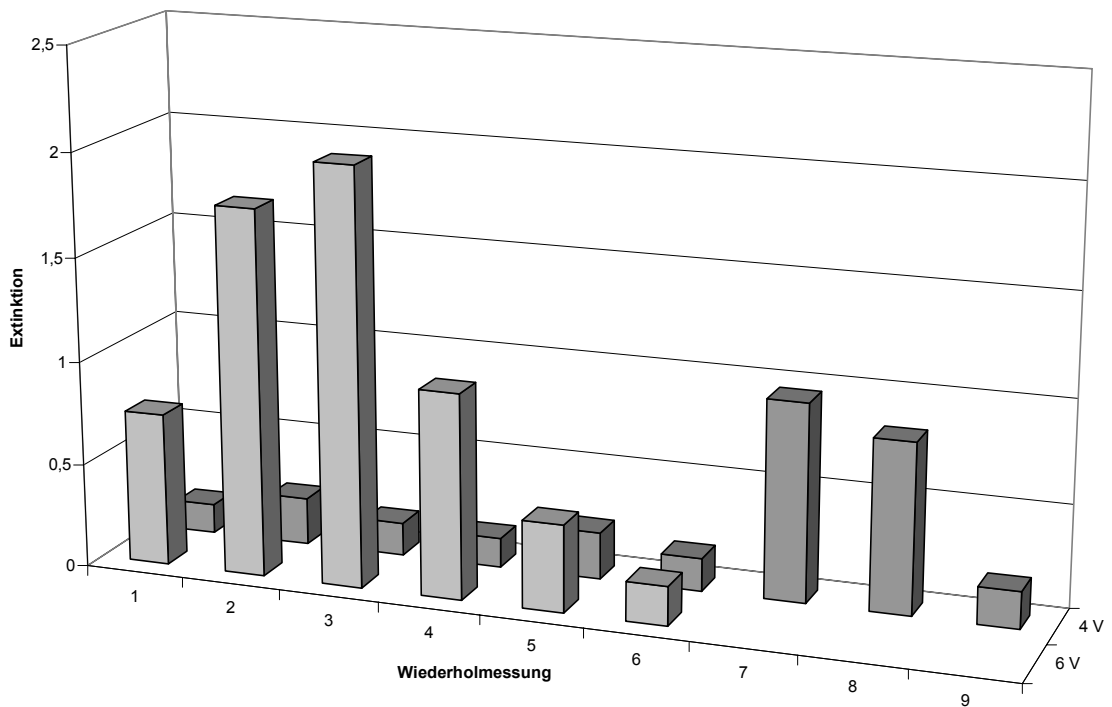


Abb. 7: Maxima der Wiederholmessungen mit gleicher Elektrode bei einem Antimongehalt von 10 ng

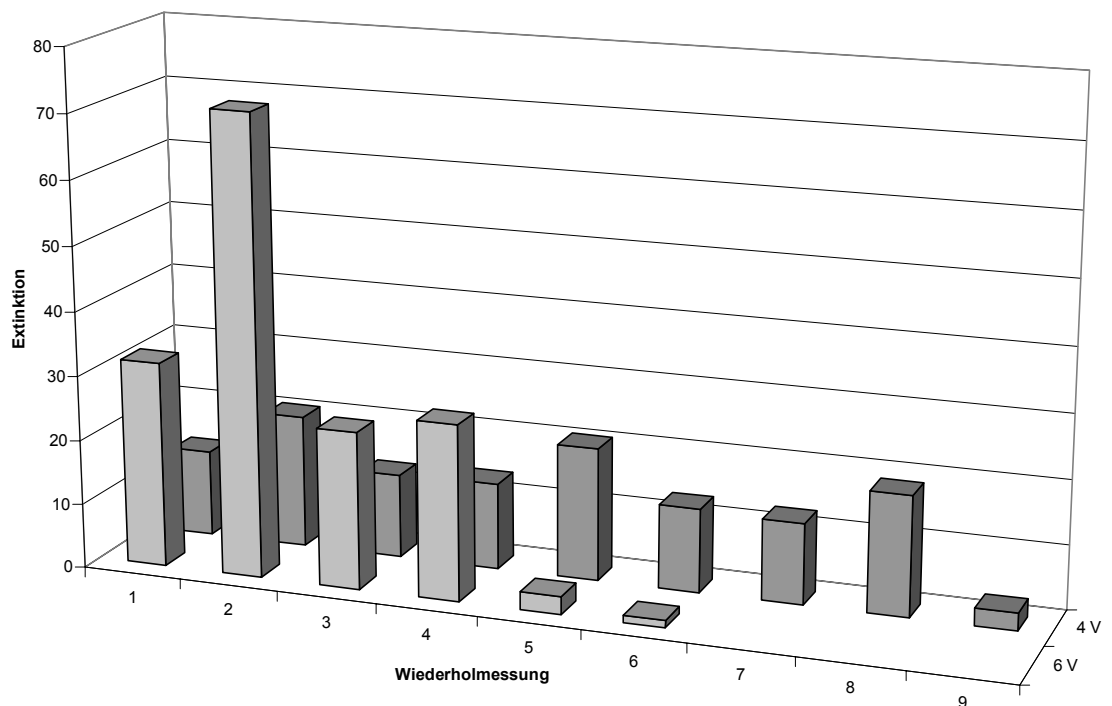


Abb. 8: Integralwerte der Wiederholmessungen mit gleicher Elektrode bei einem Antimongehalt von 10 ng

In beiden Fällen ist ein Anstieg des Signals von der ersten zur zweiten Messung zu sehen, danach erfolgt bei einer angelegten Spannung von 6 V ein starker Abfall des Signals, während es bei einer Spannung von 4 V in etwa konstant bleibt.

Die sich aus diesen Messungen ergebenden Standardabweichungen liegen zwischen 40 und 100 %. Weiterhin haben die Signale eine ungewöhnliche Größe, was einem Antimongehalt von einigen μg entspricht.

3.4.2.1 Vergleichsmessung mit einem ICP-MS

Um die Ursache für die großen Signale zu untersuchen, wurden Messungen ohne Zugabe eines Antimonstandards mit einem ICP-MS unternommen.

Das ICP-MS bietet die Möglichkeit, mehrere Elemente gleichzeitig zu messen. Dadurch können Störungen, die evtl. durch diese Elemente hervorgerufen werden, lokalisiert werden.

In Abbildung 9 ist der Versuchsaufbau für die Online-Kopplung dargestellt. Der Analyt wird mit dem Zerstäubergas in das Plasma transportiert.

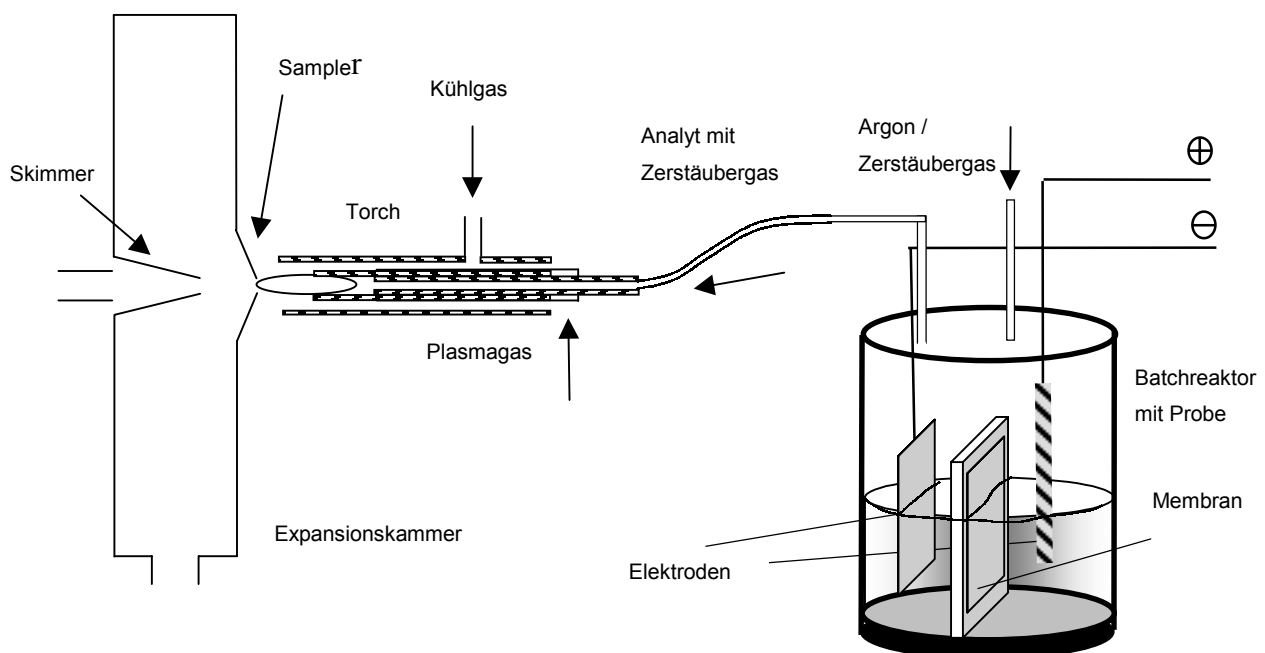


Abb. 9: Kopplung Hydridgenerator-ICP-MS, Messzeit /Masse 0,2 s, Zerstäubergas 1 L/min

Bei dieser Messung wurden die Elemente untersucht, die als Verunreinigung im System vorhanden sein können und Störungen bei der Messung mit dem AAS verursachen können.

Dabei wurde während der Messung zwischen dem stromführenden und dem stromlosen Zustand gewechselt. Da die Messungen für die anderen untersuchten Elemente vergleichbar mit dem Bleisignal sind, sind in Abbildung 10 die Messungen für Blei und Antimon dargestellt.

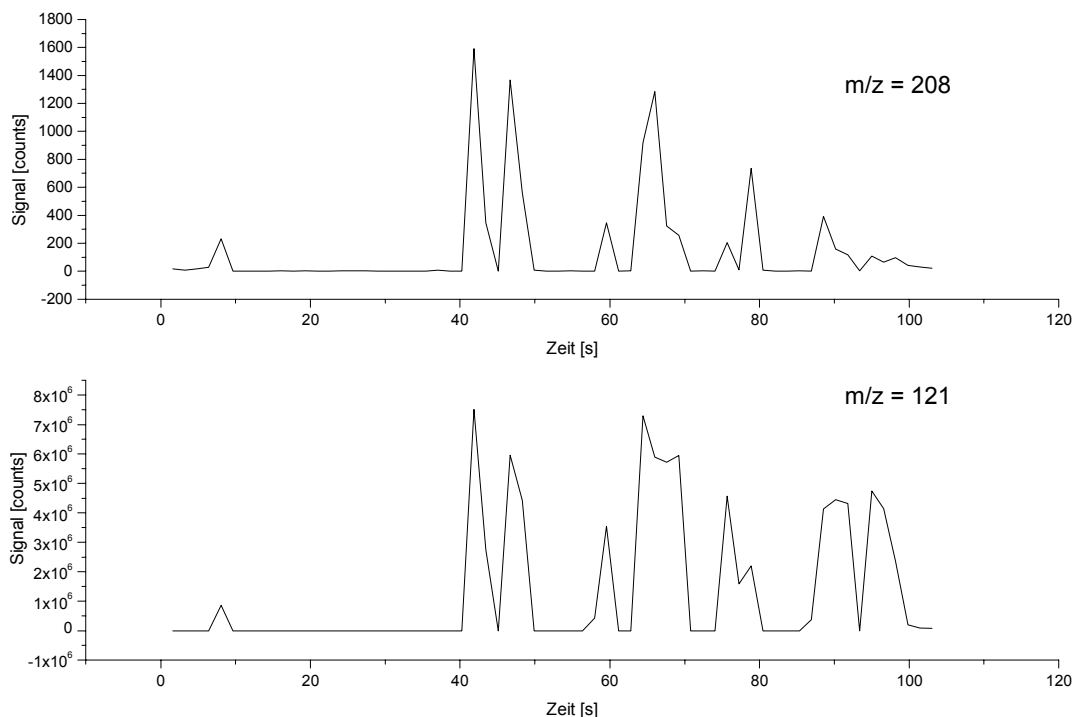


Abb. 10: Vergleich der Signale von Blei (oben) und Antimon (unten), 5 V, Elektrolyt Schwefelsäure, Peak-Jump-Modus

Bei gleichem Untergrund sind die Signale in der stromführenden Zeit beim Antimon um den Faktor 1000 größer, obwohl kein Antimon zugesetzt wurde. Dieses kann nur über sehr große Leerwerte von Antimon im Blei erklärt werden. Dies erklärt auch den Anstieg und dann folgenden Abfall des Signals. Zuerst kann nur das Antimon auf der Oberfläche der Elektrode umgesetzt werden, bei der Wiederholmessung ist die Oberfläche der Elektrode durch die Bedingungen im Reaktor (saure Lösung, Stromfluss) korrodiert und hat sich vergrößert; es wird mehr Antimon freigesetzt. Bei weiteren Wiederholmessungen verarmt die Randzone der Elektrode an Antimon, das Signal nimmt ab.

In den folgenden Untersuchungen mit einer Bleielektrode wurde aufgrund dieses Ergebnisses nur noch hochreines Blei mit einer Reinheit von 99,999 % benutzt (vgl. Abbildung 14).

Eine weitere nach Literaturangaben gut geeignete Elektrode ist die Graphitelektrode.

In Abbildung 11 ist ein Vergleich von zwei Messungen mit dem Massenspektrometer mit jeweils einer neuen Graphitelektrode dargestellt, wobei bei dem oberen Signal kein Antimonstandard zugesetzt wurde.

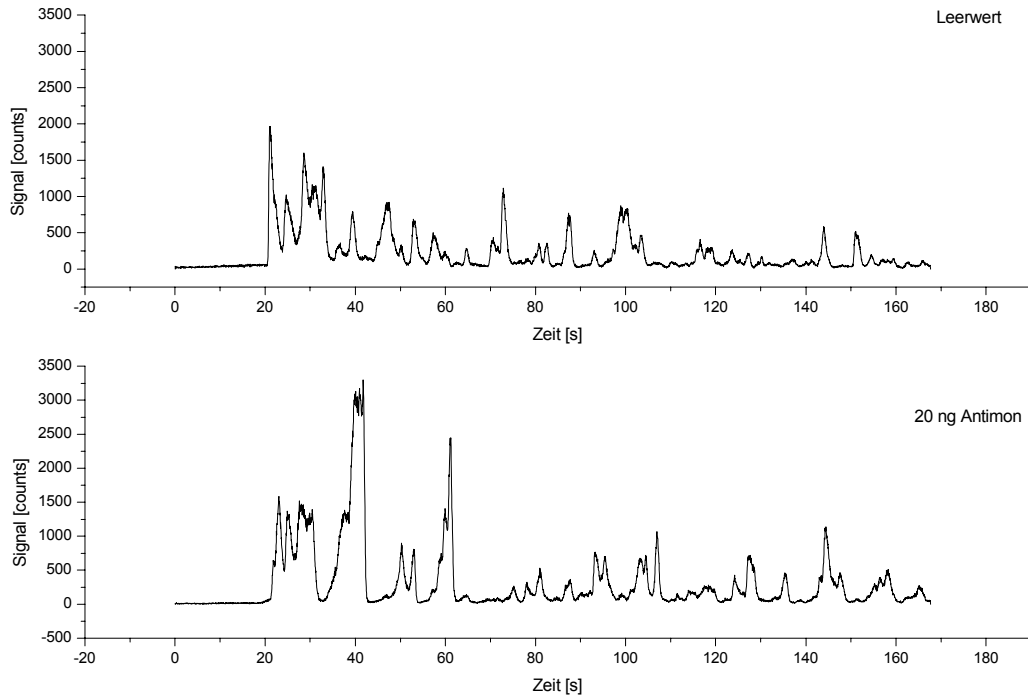


Abb. 11: Vergleich einer Leerwertmessung (oben) mit einem Antimonstandard von 20 ng. 5 V, Elektrolyt Schwefelsäure, Einkanalmessung, 0,04 s pro Messpunkt

Trotz des hohen Leerwertes bei dieser Elektrode liefert die Integration über die Messzeit ein 40 % größeres Ergebnis des Standards im Vergleich zum Leerwert.

Bei Wiederholmessungen mit der gleichen Elektrode zeigt sich eine starke Abnahme der Signale. Parallel zur Abnahme der Signalintensität zeigt sich auch eine optische Veränderung an der Oberfläche der Elektrode. Die Oberfläche quoll bereits nach der ersten Messung auf, nach weiteren Messungen bilden sich Krater und Risse, die dann zur Zerstörung der Elektrode führten.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 12 dargestellt.

3.4 Elektrochemische Hydrierung

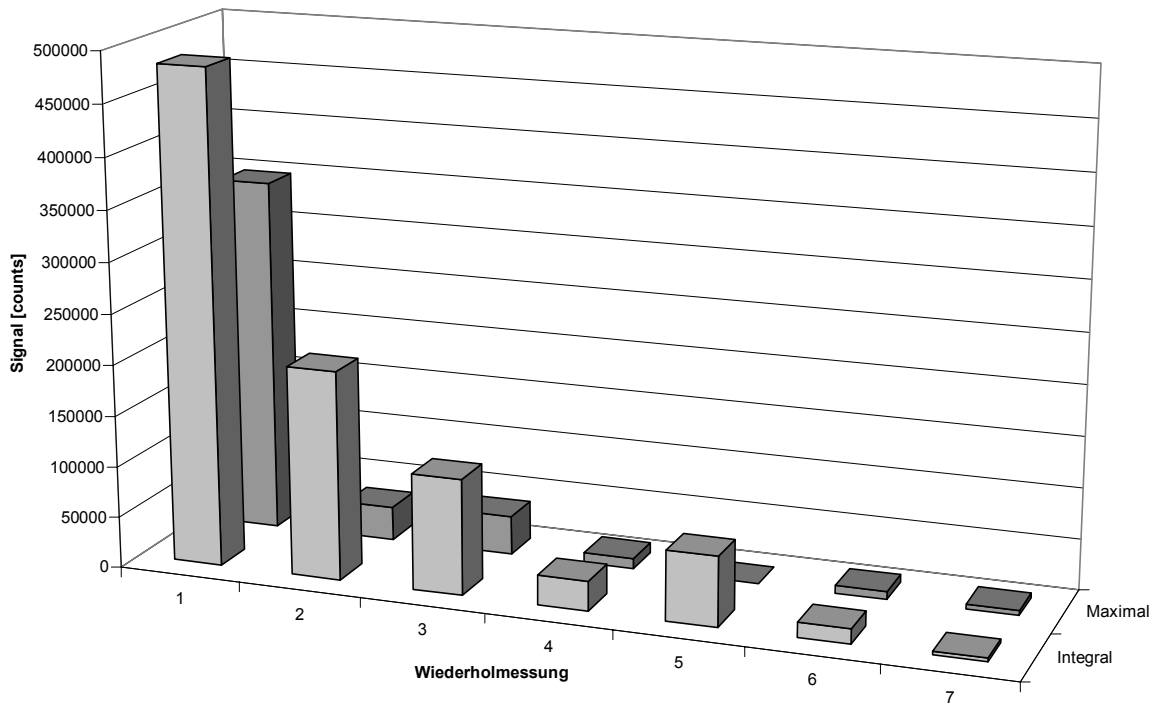


Abb. 12: Wiederholmessungen mit Graphitelektrode, 5 V, Elektrolyt Schwefelsäure, 20 ng Antimon

Diese Elektrode erwies sich damit als unbrauchbar.

Eine weitere als brauchbar vorgeschlagene Elektrode war die Kupferelektrode. Die Ergebnisse der Wiederholmessungen im Massenspektrometer sind in Abbildung 13 dargestellt.

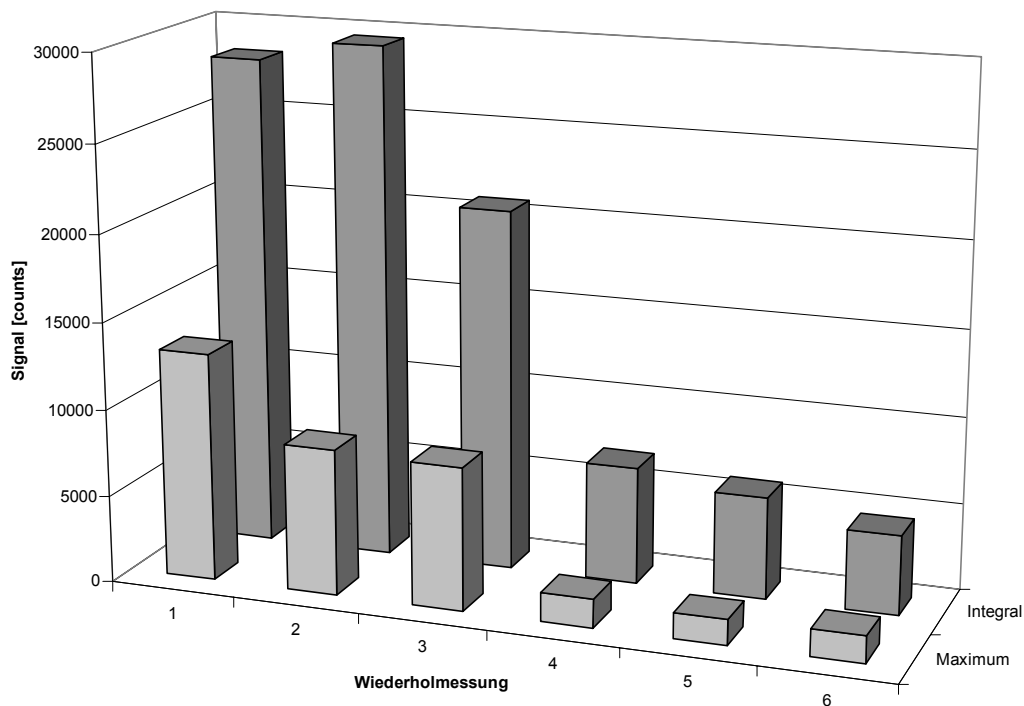


Abb. 13: Kupferelektrode, 4V, Elektrolyt Salzsäure, 20 ng Antimon

Auch bei Wiederholmessungen mit der Kupferkathode zeigte sich der bereits bekannte Signalabfall, so dass auch diese Elektrode als nicht geeignet erschien.

Stopped-flow-System

Da die bisherigen Versuche nicht zum Erfolg geführt haben, wurde der bis dahin benutzte kontinuierliche Gasfluss auf ein stopped-flow-System umgestellt. Das heißt der Gasfluss wurde nach dem Spülen des Systems auf 0 L/min gesetzt und erst nach der Reaktionszeit wieder auf 48 L/min eingestellt.

Dieses sollte dazu beitragen, die bisher sehr lange Signaldauer von mehreren Minuten deutlich zu verkürzen und damit die Signale leichter auswertbar zu machen.

Die durchgeführten Messungen zeigten jedoch keine Analytsignale. Dieses ist auf den im Reaktor entstehenden Sauerstoff zurückzuführen, der die Analyten oxidiert und damit die Detektion verhindert.

Um die Oxidation zu verhindern, wurden die Gasräume im Reaktor getrennt. Dazu wurde ein Reaktor gebaut, bei dem die Anode von einer Teflonhülse umgeben ist. Die an der Anode entstehenden Gase können dadurch nicht in den in Abbildung 14 dargestellten Reaktor gelangen.

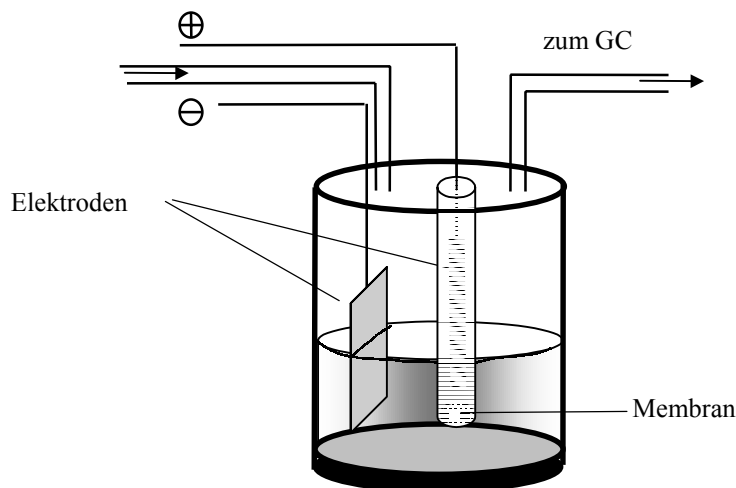


Abb. 14: Zweikammersystem, auch Gasräume getrennt

Mit diesem Reaktor wurden vergleichende Messungen mit unterschiedlichen Elektroden durchgeführt.

Bei den in Abbildung 15 dargestellten Messungen wurden als Elektrodenmaterial jeweils hochreine Materialien benutzt (s. Anhang), um die Kontamination möglichst gering zu halten. Die Bleielektrode zeigt dabei die geringste Intensität, während die Nickel- und die Silberelektrode deutlich größere Signale ergeben.

3.4 Elektrochemische Hydrierung

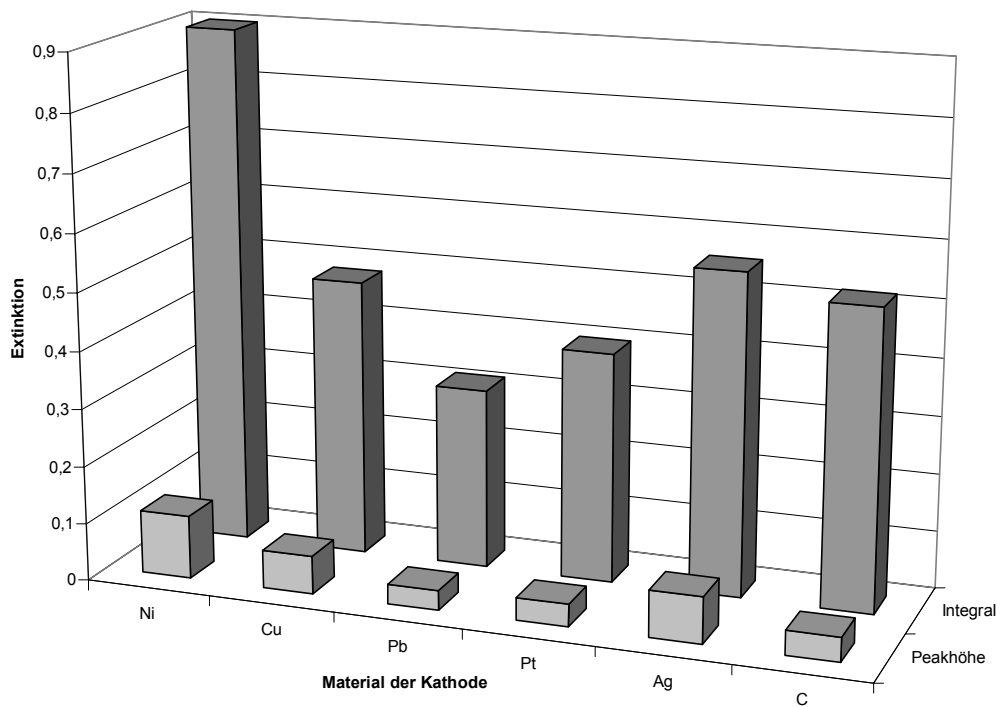


Abb. 15: Vergleich von Elektrodenmaterialien, jeweils mit einer neuen Elektrode, 5 V, 50 ng Antimon

In Abbildung 16 sind die Wiederholmessungen für die Silberelektrode dargestellt.

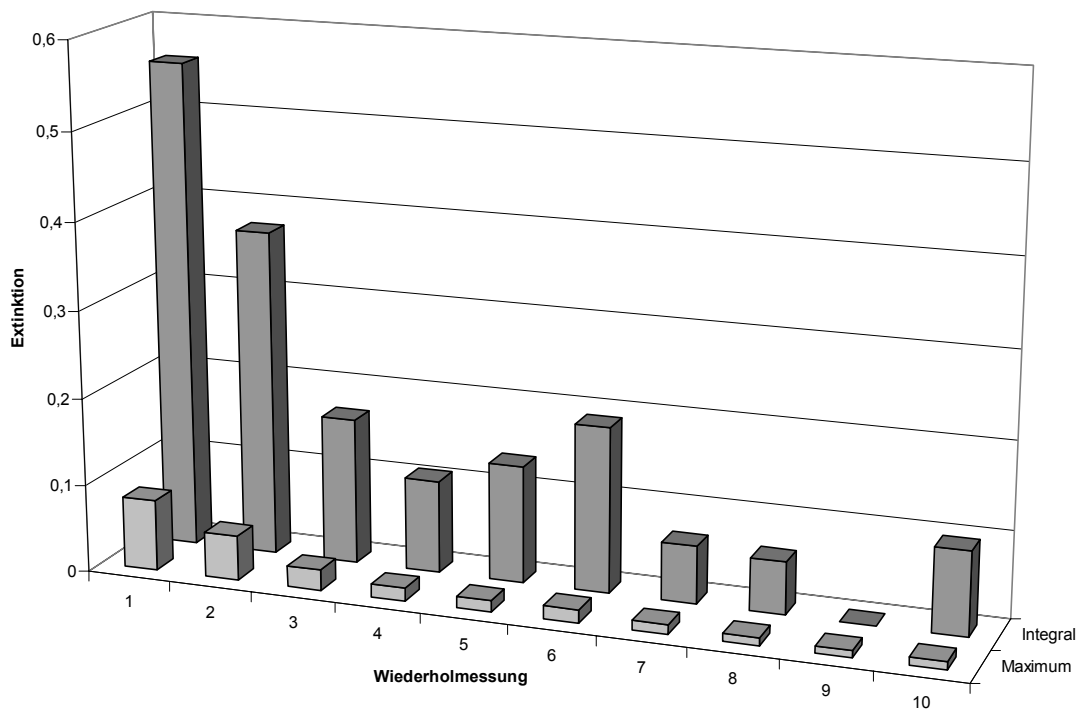


Abb. 16: Wiederholmessungen mit Silberelektrode, 5 V, 50 ng Antimon

Die Wiederholmessungen zeigten jedoch auch mit diesem Batchreaktor und für diese Elektroden das bekannte Bild. Bei beiden Elektroden nahm die Intensität der Signale mit jeder Wiederholmessung ab.

Wie aus Abbildung 15 deutlich wird, wurden auch bei dem Gebrauch von Platin als Kathode im Gegensatz zu den Literaturangaben Antimonsignale erzeugt. Da Platin weiterhin den Vorteil hat, dass es chemisch relativ inert ist, wurden Wiederholmessungen mit Platin durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Platinelektrode im Gegensatz zu den anderen Elektroden nicht verändert wurde und die Signalintensität nicht abnahm.

Das bei vorherigen Untersuchungen bei dem Gebrauch einer Platinkathode keine Antimonsignale erhalten wurden (vgl. Abbildung 5), kann nur auf die veränderten Reaktionsbedingungen zurückzuführen sein (vgl. Abbildung 14).

In Abbildung 17 sind die Wiederholmessungen mit der Platinkathode bei einer Spannung von 3 V und einem Antimongehalt von 100 ng dargestellt.

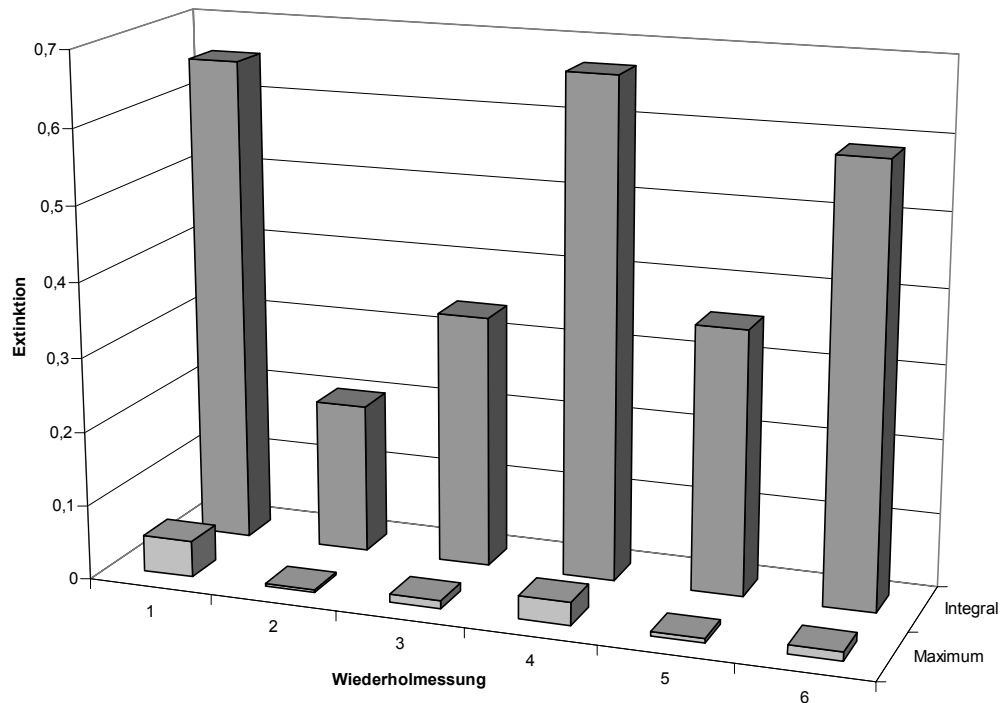


Abb. 17: Wiederholmessungen mit einer Platinkathode, 3 V, 100 ng Antimon, Elektrolyt Schwefelsäure

Die bei den Wiederholmessungen erzielten Standardabweichungen liegen bei 42 % für den Integralwert und bei 93 % für den Maximalwert. Diese Standardabweichungen liegen deutlich über den bei einer Reduktion mit Natriumborhydrid erreichten und stellen somit keine Verbesserung dar.

Auswechselbare Elektroden

Da fast alle bisher untersuchten Elektrodenmaterialien bei den Wiederholmessungen sinkende Signalintensitäten zeigten und die Platinelektrode aufgrund der hohen Standardabweichung ebenfalls nicht geeignet war, wurde das Reduktionsverhalten mit einer Aluminiumelektrode untersucht. Diese hat den Vorteil, dass die Elektrode nach jeder Messung ausgewechselt werden kann und damit jede Messung mit einer neuen Elektrode erfolgt. In Abbildung 18 sind Messungen mit einer Aluminiumelektrode dargestellt. Das hellgraue, jeweils vordere Signal stellt dabei die erste Messung dar, während das dunkelgraue die zweite Messung mit der gleichen Elektrode darstellt.

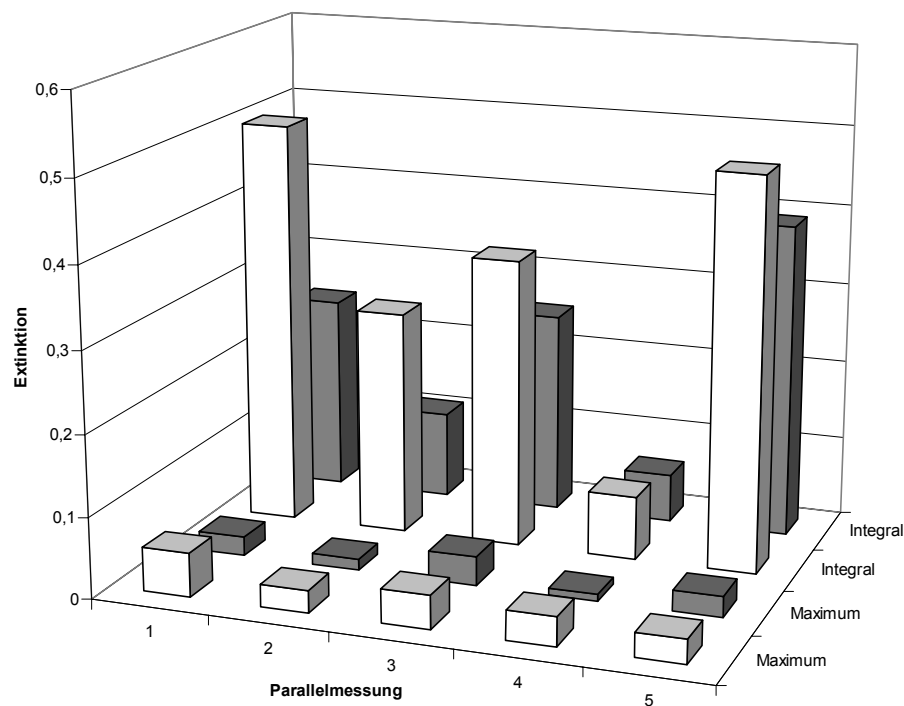


Abb. 18: Messungen mit Aluminiumelektrode, 5 V, Elektrolyt Schwefelsäure

Die jeweils vorderen Signale zeigen dabei eine größere Intensität als die hinteren, demnach nimmt auch bei dieser Elektrode die Intensität mit der Wiederholmessung ab. Bei den Messungen mit jeweils neuer Elektrode zeigt sich dieser Trend jedoch nicht. Die Standardabweichung für die Parallelmessungen liegen für den Integralwert bei 51 % für die Messung mit neuer Elektrode und bei 62 % für die Wiederholmessung. Für den Maximalwert ergeben sich 28 % und 50 %. Auch diese Werte rechtfertigen nicht den erhöhten Aufwand für die elektrochemische Reduktion.

3.4.3 Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, Antimonverbindungen elektrochemisch in einem Batchreaktor zu reduzieren. Somit bietet diese Art der Reduktion eine Alternative zur herkömmlichen Reduktion mit Natriumborhydrid.

Die verschiedenen eingesetzten Batchreaktoren haben gezeigt, dass die Wahl des Reaktors entscheidend für das Ergebnis sein kann. Es hat sich herausgestellt, dass es bei längeren Verweilzeiten der Analyten im Reaktor zu starken Signaldepressionen durch den an der Anode entstehenden Sauerstoff kommt. Aus diesem Grund erwies sich der Einsatz eines Reaktors mit getrennten Elektrodenräumen als notwendig.

Ein Vergleich der Elektrodenmaterialien hat gezeigt, dass die Reduktion mit verschiedenen Kathodenmaterialien möglich ist, die jedoch alle Probleme bei der Reduktion zeigen. Bei den meisten der untersuchten Materialien führt der wiederholte Einsatz der selben Elektrode zu Gebrauchsspuren infolge von Korrosion und einer damit einhergehenden Signaldepression.

Weiterhin besitzen einige Metalle, wie zum Beispiel Blei, sehr hohe Leerwerte an Antimon, was den Einsatz hochreiner Metalle als Elektrode erfordert. Da diese jedoch sehr teuer sind und die Signaldepression für jede Messung den Einsatz einer neuen Elektrode erfordert, stellt diese Reduktion eine sehr teure Variante dar.

Auch der Einsatz von Platin als Kathode hat sich nicht bewährt. Platin zeigte nicht die Signaldepression der anderen Metalle bei Wiederholmessungen, aber bei den Wiederholmessungen mit der Platinelektrode traten sehr große Signalschwankungen mit Standardabweichungen von bis zu 93 % auf. Da diese Werte deutlich schlechter sind als bei der Reduktion mit Natriumborhydrid, bietet sich auch die Reduktion mit einer Platinkathode nicht an.

Der Versuch, Aluminium als Kathode zu benutzen, führte ebenfalls nicht zum gewünschten Ergebnis. Aluminium zeigte die Signaldepression bei den Wiederholmessungen, jedoch ist diese Elektrode in Form von Aluminiumfolie sehr günstig, so dass bei jeder Messung eine neue Elektrode benutzt werden konnte. Die Standardabweichungen waren dagegen vergleichbar mit den Standardabweichungen der Platinelektrode.

Insgesamt kann man sagen, dass sich die elektrochemische Reduktion in einem Batchreaktor nicht bewährt hat und diese damit keine Verbesserung zur Reduktion mit Natriumborhydrid

darstellt. Die Standardabweichungen waren deutlich schlechter als bei der Reduktion mit Natriumborhydrid und rechtfertigen daher nicht den Mehraufwand an Zeit und benötigtem Gerät.

[1] Rigin, V.I., Zh. Anal. Khim., 33, 1978, S. 1966

[2] Ding, W.W., Sturgeon, R.E. J. Anal. Atom. Spec., 11, 1996, S. 225

[3] Lin, Y., Wang, X., Yuan, D., Yang, P., Huang, B., Zhuang, Z., J. Anal. Atom. Spec., 7, 1992, S. 287

3.5. Mikrowelleninduziertes Plasma Atomemissionsspektrometrie

Für die Detektion und Speziierung von Antimonverbindungen soll eine Kombination von Gasentwicklungsverfahren, Mikrowellenanregung und Atomemission untersucht werden.

Die Mikrowellenplasmen besitzen eine hohe Elektronentemperatur (über 12.000 K) und eine relativ geringe Gastemperatur (1.000 - 6.000 K) (vgl. Kapitel 2.2.2) und wurden häufig als Anregungsquelle für die Atomemissionsspektrometrie verwendet. Einer der größten Vorteile der Mikrowellenplasmen als Anregungsquelle ist die große Anregungseffizienz, besonders bei dem Gebrauch von Helium als Plasmagas. Dadurch können nahezu alle Elemente, die Halogene eingeschlossen, detektiert werden.

Für die Bestimmung des Gesamtgehaltes von Antimon mit Mikrowellenplasmen wurde das kapazitive Mikrowellenplasma mit Stickstoff als Plasmagas [1], sowie mikrowelleninduzierte Plasmen mit Argon [2, 3, 4, 5, 6] und Helium [7, 8] als Plasmagas eingesetzt.

3.5.1 MIP-AES

3.5.1.1 Aufbau des MIP-AES

Aus einem ICP-AES Spektrometer der Firma Jobin-Yvon wurden bis auf die Optik und die Steuereinheit für die Optik alle Teile entfernt. Ein handelsübliches Mikrowellenplasma der Firma Feuerbacher wurde auf einem in zwei Raumrichtungen beweglichen und sehr fein einstellbarem Justiertisch befestigt (kleinste Justierung: 0,02 mm). Der Justiertisch selber wurde auf einer beweglichen Schiene angebracht.

Dieser Aufbau ist in Abbildung 1 zu sehen.



Abb. 1: Aufbau des MIP-AES

Der Justiertisch ermöglicht eine optimale Justierung des Plasmas vor der Optik. Dieses ist notwendig, da das Mikrowellenplasma ein von den Ausmaßen her kleines Plasma ist (Innendurchmesser der Torch: 2 mm) und die Zone mit den angeregten Ionen dementsprechend ebenfalls klein ist. Diese Zone sollte sich genau in der Mitte vor der Öffnung der Optik befinden, bereits kleine Abweichungen führen zu einer starken Abnahme der Signalintensität.

Die bewegliche Schiene hat zwei Funktionen, zum einen ermöglicht sie eine Justierung der Entfernung zur Optik, zum anderen kann so das Zünden des Plasmas einfacher erfolgen (siehe hierzu Kapitel 3.5.1.2).

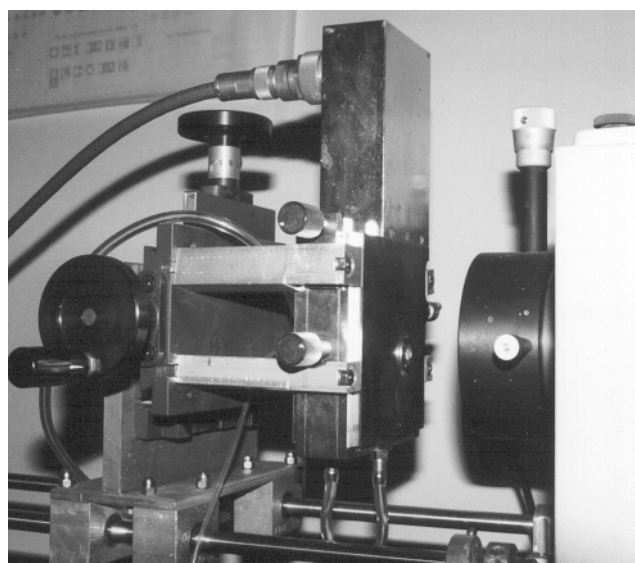


Abb. 2: Anbringung des MIP-Resonators vor der Optik

Am Resonator befinden sich mehrere Anschlüsse, die in Abbildung 2 zu sehen sind. Diese haben folgende Funktionen.

Ein Koaxialanschluss für die Verbindung zum Generator. Der Anschluss sollte gerade und fest sowohl am Generator als auch am Resonator angebracht sein. Ist dies nicht der Fall, kann es zu einer Zerstörung der Kontakte führen, das Mikrowellenplasma ist nicht mehr betriebsbereit. Aufgrund der Bewegung des Resonators kann sich ein Anschluss lockern, daher sollte man die Anschlüsse vor jeder Inbetriebnahme überprüfen.

Die Versorgung des Plasmas mit Plasmagas erfolgt über den seitlichen Gasanschluss.

Geeignet als Plasmagase sind Helium und Argon, wobei Argon ein linienreicheres Spektrum besitzt.

Am Resonatorgehäuse befinden sich weiterhin Anschlüsse für Kühlwasser. Diese sind für den Betrieb nicht unbedingt erforderlich, es hat sich jedoch gezeigt, dass bei längerem Betrieb eine Erwärmung des Resonatorgehäuses stattfindet. Um dem entgegenzuwirken und für gleichbleibende Bedingungen zu sorgen, wurde das Plasma mit Kühlwasser betrieben.

Der Anschluss am Ende der Torch wird für die Zufuhr des Analyten benutzt, wobei die Analyten mit einem Hilfgas in das Plasma transportiert werden. Dieses ist in Abbildung 3 zu sehen.

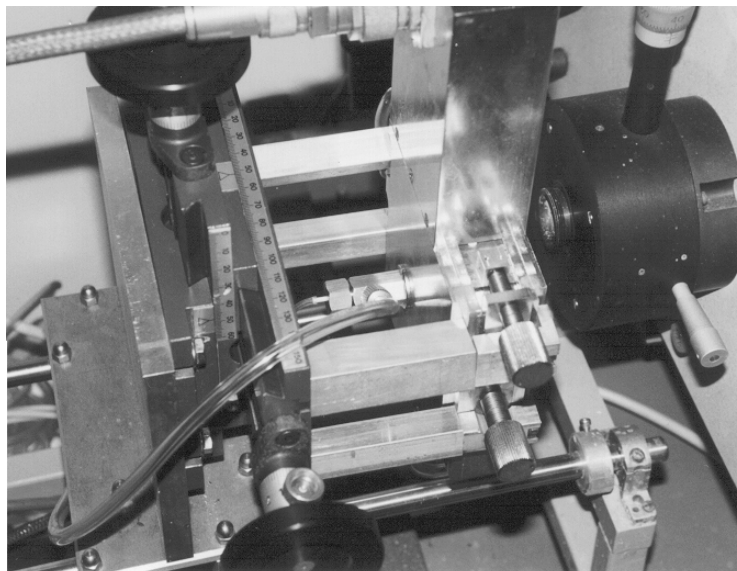


Abb. 3: Anschlüsse der Torch sowie Gasversorgung

3.5.1.2 Inbetriebnahme des MIP-AES

Die Inbetriebnahme des Plasmas erfolgt in folgender Reihenfolge:

- Einschalten des Netzteils des Mikrowellengenerators, Vorlaufzeit ca. 5 min
- Einstellen des Plasmagases auf ca. 0,3 L/min
- Öffnen des Kühlwassers
- Einschalten der Mikrowellenleistung, dabei das Erreichen der zweiten Stufe abwarten
- Einstellen der Leistung auf ca. 80 W
- Zünden des Plasmas

Da das Zünden des Plasmas etwas Übung erfordert und nicht ungefährlich ist, soll dieses hier genauer beschrieben werden.

Vor dem Zünden sollten die Justierschrauben für die Impedanz und die Resonanzeinstellung auf eine mittlere Position eingestellt werden. Das Zünden kann im Prinzip auf zwei Arten erfolgen, mit Hilfe eines Piezo-Zünders oder mit Hilfe eines Metalldrahtes, wobei bei günstigen Einstellparametern auch eine Selbstzündung geschehen kann.

a) Zünden des Plasmas mit dem Piezo-Zünder

Bei der Piezo-Zündung wird der Zünder an das Gehäuse des Resonators gehalten und dann der Zündknopf am Piezo-Zünder gedrückt. Dabei entsteht am Ende des Zünderkabels ein Funke, der bei günstigen Resonanz- und Impedanzeinstellungen das Plasma zündet. Hierbei ist darauf zu achten, dass das Ende des Zündkabels vor das Ende der Torch zeigt. Zündet das Plasma nicht, so kann mit der Einstellung der Resonanz oder der Impedanz versucht werden, günstigere Bedingungen für das Zünden des Plasmas zu finden. Als Hilfe für das Zünden dient die Anzeige "Reflected Power" am Generator. Diese Anzeige gibt Auskunft, wie viel der eingestrahlten Leistung vom Resonator reflektiert wird und wieder am Generator ankommt. Dieser Wert kann über die Justierung von Resonanz und Impedanz variiert werden und sollte auf ein Minimum eingestellt werden. Sollte auch dieses Feintuning nicht zum Zünden des Plasmas führen, so kann versucht werden, über die Variation des Plasmagasstromes günstigere Bedingungen herzustellen. Wichtig ist hierbei, dass bei einer nicht erfolgten Zündung des Plasmas die Mikrowellenleistung nach 5 min wieder ausgeschaltet wird und erst nach dem Abkühlen ein neuer Versuch unternommen wird. Wird

die Mikrowellenleistung längere Zeit ohne Verbraucher eingespeist, führt dieses zum Überhitzen des Generators und damit zum Ausfall des Gerätes.

b) Zünden des Plasmas mit einem Metalldraht

Die zweite Variante, das Zünden mit einem Metalldraht, hat sich als deutlich einfacher und erfolgreicher erwiesen, wobei man hierbei jedoch sehr vorsichtig sein muss. Zum Zünden des Plasmas muss hierbei ein dünner Metalldraht kurz in das Innere der Torch gehalten werden, dabei zündet das Plasma im allgemeinen spontan. Sollte dies nicht der Fall sein, so kann über geringe Veränderung der Justierung die Zündung erreicht werden. Wichtig bei dieser Methode ist es, dass das andere Ende des Metalldrahtes niemals auf den eigenen Körper bzw. auf eine andere Person zeigt, da dieses zu erheblichen Verbrennungen führen kann. Der Metalldraht wirkt, sobald er sich im Feld der Mikrowellen befindet, wie eine Antenne, und strahlt am anderen Ende Mikrowellen ab. Weiterhin schmilzt der Draht, wenn er zu lange in das Mikrowellenfeld gehalten wird, und kann mit der Torch verkleben und diese zerstören.

Nach dem Zünden des Plasmas erfolgt die Feinabstimmung der Impedanz und der Resonanz. Dabei sollte zum einen die reflektierte Leistung möglichst gering sein, zum anderen sollte das Plasma ruhig sein und ein gleichmäßiges Rauschen zu hören sein. Das Plasma knackt in den ersten Minuten oft sehr stark, was auf Ablagerungen in der Torch zurückzuführen ist, dieses lässt jedoch nach einiger Zeit nach und führt zu keiner Beeinträchtigung.

3.5.1.3 Steuerung der Optik

Nach der Inbetriebnahme des Plasmas erfolgt die Justierung der Optik auf die 0. Ordnung. Dazu wird die Software¹ für das ICP-System gestartet, welche den Schrittmotor der Optik ansteuert. Nach dem Start der Software muss man sich entscheiden, ob die erzeugten Daten an den Drucker gesandt werden sollen, oder ob sie in einer Datei abgespeichert werden sollen. Dabei sollte man unbedingt als Ziel die Datei wählen, da die Ergebnisse sonst nicht gespeichert werden. Das Programm beginnt dann selbständig mit der Suche nach der 0. Ordnung. Nach dem Einstellen der 0. Ordnung geht das Programm in den Bereitschaftsmodus

¹ Bei der Software handelt es sich um ein für das Betriebssystem DOS geschriebenes Programm. Es ist nicht möglich, dieses Programm unter einem modernen Betriebssystem zu starten.

und kann dann für Messungen benutzt werden. Da das verwendete Programm für ein ICP-AES entwickelt wurde, sind viele Programmpunkte für eine Messung nicht von Bedeutung. Es werden daher im Folgenden die für eine Messung notwendigen Schritte erklärt. In Abbildung 4 ist der nach dem Programmstart erscheinende Bildschirm zu sehen.

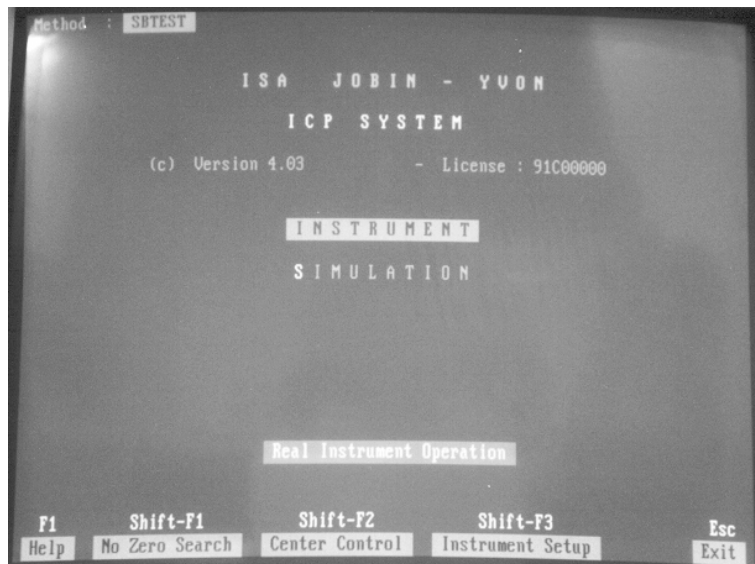


Abb. 4: Startbildschirm der Steuerungssoftware

Wählt man den Menüpunkt SIMULATION, so gelangt man zum Hauptmenü. Dieses ist in Abbildung 5 dargestellt.

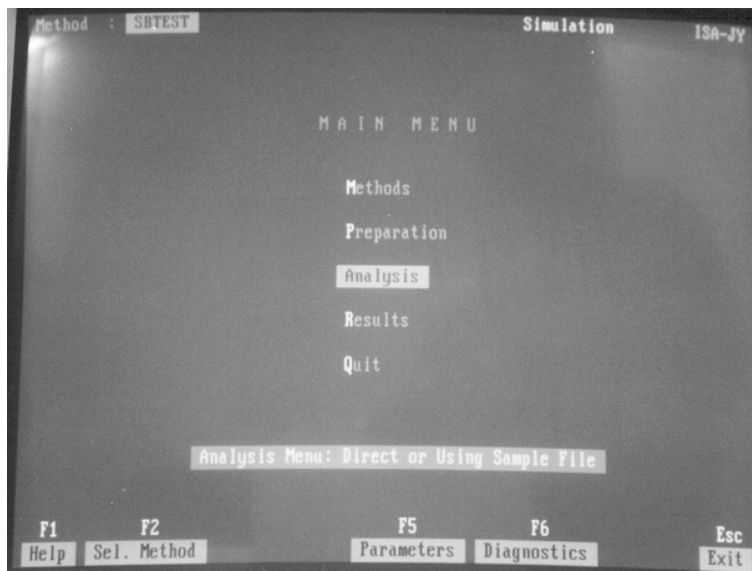


Abb. 5: Hauptmenü

Das Hauptmenü bietet vielfältige Funktionen, die jedoch für den Betrieb der Optik nicht wichtig sind. Da diese Software wie bereits erwähnt nicht für dieses System entwickelt wurde, empfiehlt es sich, Messungen mit Hilfe der manuellen Analytik durchzuführen. Dahin gelangt man über das Feld DIAGNOSTICS mit der Taste F6. Das dann folgende Bild ist in Abbildung 6 dargestellt.

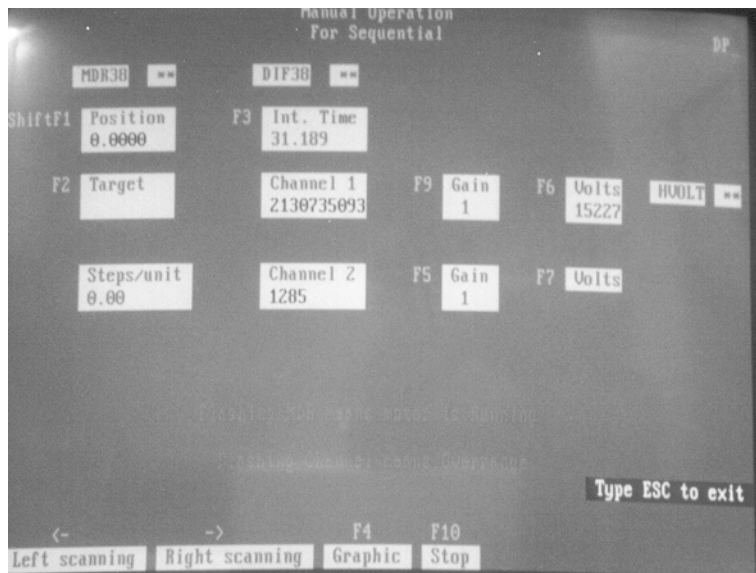


Abb. 6: Manuelle Steuerung

Dieser Bildschirm bietet nun folgende Funktionen. In dem Feld POSITION wird die aktuelle Position des Monochromators in nm angezeigt. Das Feld TARGET ermöglicht das gezielte Ansteuern einer Wellenlänge, diese kann auch über die Pfeiltasten angefahren werden. Das Feld INT.TIME zeigt die Messzeit auf einer Wellenlänge in Sekunden an. In CHANNEL wird das Messsignal dargestellt, wobei 1 für den Hauptmonochromator steht. GAIN gibt den Verstärkungsfaktor an, wobei 1, 2 oder 3 einem Verstärkungsfaktor von 1, 10 oder 100 entspricht. Die im Photomultiplier angelegte Spannung kann über F6 im Feld VOLTS verändert werden.

Nach den Einstellen der gewünschten Parameter kann über F4 GRAPHIC die graphische Ansicht der Messung gewählt werden. Diese ist in Abbildung 7 zu sehen.

In diesem Fenster kann eine Messung gestartet und auf dem Bildschirm verfolgt werden.

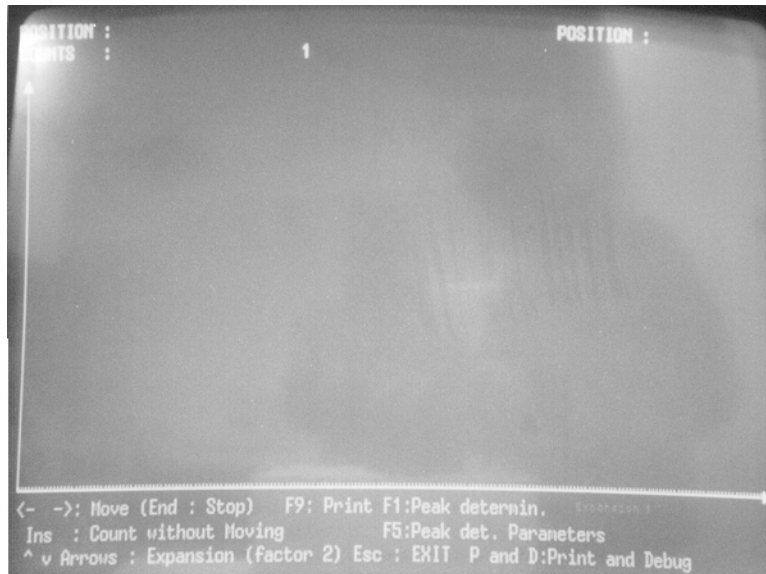


Abb. 7: Graphisches Messfenster

Mit den Pfeiltasten beginnt man einen Wellenlängenscan, wobei der rechte Pfeil einen Scan zu den größeren Wellenlängen, der linke Pfeil einen Scan zu den kleineren Wellenlängen startet. Die Einfügen-Taste ermöglicht eine Messung auf der unter POSITION angezeigten Wellenlänge. Beendet wird die Messung mit der Ende-Taste. Die Daten, die in diesem Fenster dargestellt werden, werden in der Ergebnisdatei gespeichert, jedoch nicht die eingestellten Parameter.

3.5.1.4 Konvertierung der erhaltenen Daten

Die so erhaltenen Messergebnisse werden vom Programm in einer Datei output.xxx gespeichert, wobei xxx für den Tag des Jahres steht. Das Programm speichert sämtliche Daten eines Tages in dieser Datei ab, daher empfiehlt es sich, bereits nach wenigen Messungen die Datei zu konvertieren oder umzubenennen, da es sonst unmöglich wird, die Messungen in der Datei wiederzufinden. Die Konvertierung der Datei unter Excel erfolgt in folgenden Schritten:

1. getrennt
2. tab und Leerzeichen
3. Format der Daten in allen Spalten „Text“

Als nächstes werden in der Tabelle alle Punkte durch Kommata ersetzt. Die Zahlen besitzen jetzt ein von Excel lesbares Format und können bearbeitet werden.

3.5.1.5 Stabilität des Plasmas und Einfluss der Gasflüsse

Um die Plasmastabilität sowie den Einfluss der beiden Gasflüsse auf das Plasma zu überprüfen, wurde der Untergrund auf einer Wellenlänge (gewählt wurden 460 nm) bei konstanter Generatorleistung von 90 Watt gemessen. Dabei wurden die Signale über jeweils 5 min aufgenommen und der Mittelwert bestimmt.

Dies ist in Abbildung 8 dargestellt. Die Standardabweichung des Untergrundrauschens liegt dabei bei allen Messungen zwischen 3 und 5 %.

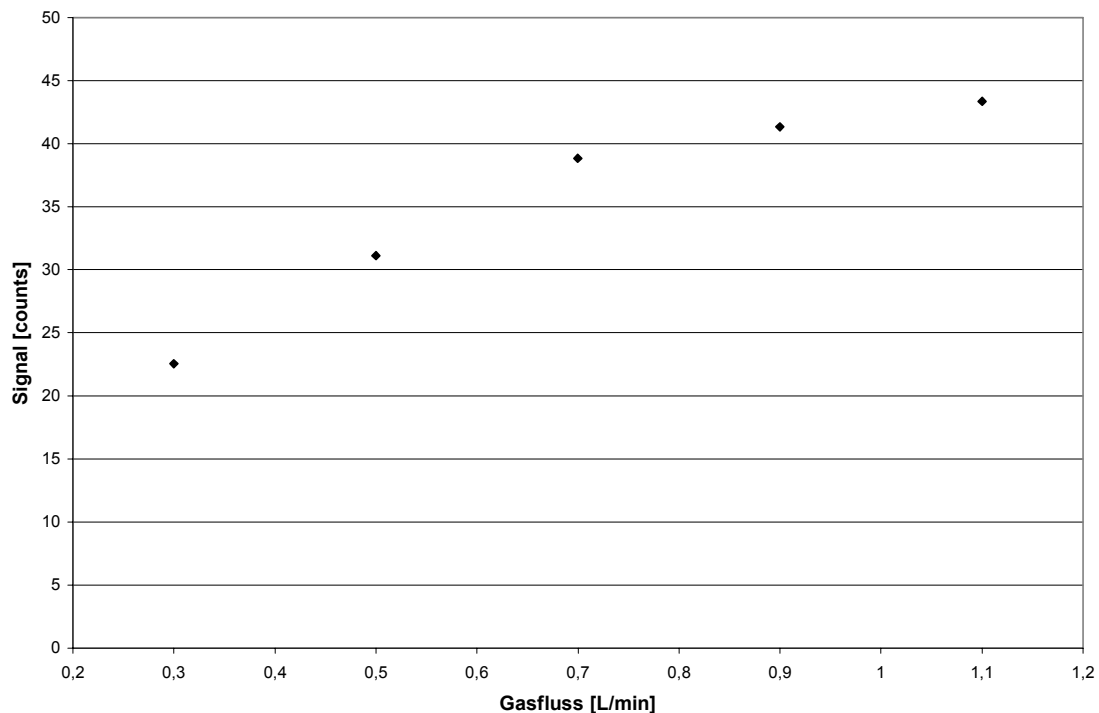


Abb. 8: Einfluss des Plasmagasflusses auf das Signal, Generatorleistung 90 W

Der Verlauf der Kurve deutet an, dass bei weiterer Erhöhung des Gasflusses die Signale nur noch eine geringe Steigerungsrate haben bzw. gegen einen Grenzwert laufen.

Der akustische Eindruck des Plasmas lässt vermuten, dass die analytisch günstigsten Bedingungen bei einem geringen Plasmagasfluss liegen, da das Rauschen des Plasmas dann auffallend gering ist und das Plasma einen sehr ruhigen Eindruck macht. Dem widerspricht jedoch die berechnete Standardabweichung, die bei allen Messungen vergleichbar ist.

Als nächste wird der Einfluss des Trägergasflusses auf das Plasma auf die gleiche Weise untersucht. Dieses ist in Abbildung 9 für zwei Plasmagasflüsse dargestellt.

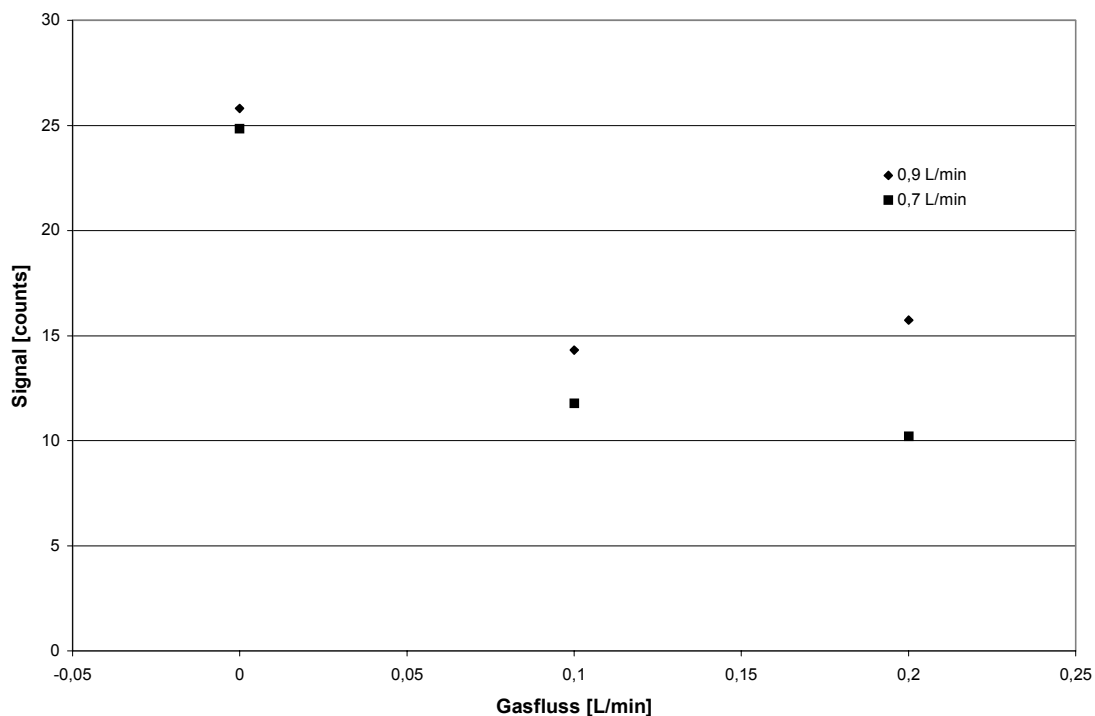


Abb. 9: Einfluss des Trägergasfluss bei einem Plasmagasfluss von 0,7 L/min und 0,9 L/min, 90 W

Die Signalintensität sinkt beim Zuschalten eines zweiten Gasflusses (des Trägergasflusses) teilweise um mehr als 50 %, dabei steigt die Standardabweichung auf über 10 %. Dieser Effekt ist auf die Abkühlung des Plasmas durch den zweiten Gasstrom zurückzuführen, wobei der Effekt bei dem geringeren Plasmagasfluss von 0,7 L/min deutlicher wird.

3.5.2 HG-GC-MIP-AES

Die Untersuchung von Antimonspezies mit dem MIP-AES erfolgt nach vorheriger Reduktion zu den Hydriden, da in das Plasma lediglich gasförmige Proben eingebracht werden können. Das Einbringen eines Aerosols in das Plasma ist zwar theoretisch möglich, es hat sich jedoch gezeigt, dass das Plasma sehr empfindlich auf Veränderungen jeglicher Art reagiert (siehe Kapitel 3.5.1.5). Das Einbringen von Aerosolen oder feuchten Gasen führt zu einem starken Rauschen und Flackern des Plasmas, was eine sinnvolle Analytik unmöglich macht.

Bevor mit der Analytik von Antimonspezies begonnen werden kann, ist es notwendig, Analysenlinien auszuwählen, die für die Bestimmung geeignet sind. Für die Analytik mit dem ICP-AES stehen Tabellen bereit, die Linien der einzelnen Elemente mit den dazugehörigen rel. Intensitäten beinhalten.

Ein solches Tabellenwerk existiert jedoch nicht für mikrowelleninduzierte Plasmen. Um die bei MIP-Anregung geeigneten Linien zu finden, wurde ein Wellenlängenscan mit kontinuierlicher Stibanzufuhr durchgeführt. Dazu wurde folgender in Abbildung 10 gezeigter Aufbau gewählt.

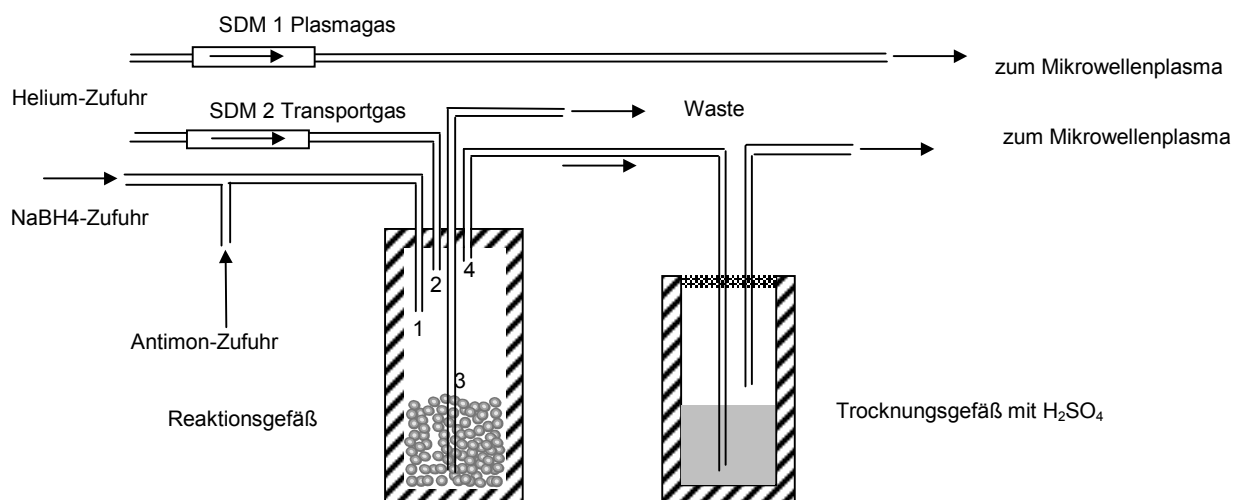


Abb. 10: Schematischer Versuchsaufbau für die kontinuierliche Zufuhr von Antimon

Im Versuchsaufbau sind zwei verschiedene Gasströme zu sehen, der erste dient zur permanenten Versorgung des Plasmas, der zweite hat die Aufgabe eines Trägergases, um den Analyten in das Plasma zu transportieren (2). Das Reaktionsgefäß besitzt vier Anschlüsse, wobei die Natriumborhydridlösung sowie die saure Probelösung bereits vor dem Reaktor zusammengeführt werden (1). Der mit 3 bezeichnete Anschluss hat die Aufgabe, die sich in dem Reaktor sammelnde Lösung abzuführen. Dies ist notwendig, da sich bei längeren Messungen zu große Mengen an Lösung im Reaktor sammeln (ein Scan über 100 nm kann je nach eingestellten Parametern weit über eine Stunde dauern).

Am Boden des Reaktors befinden sich kleine Glaskugeln. Diese haben die Funktion eines Gas-Liquid-Separators und trennen die Analyten von der wässrigen Lösung. Der mit 4 bezeichnete Anschluss ist ein Ausgang, über den die gebildeten Analyten mit Hilfe des Trägergasstromes in das Trocknungsgefäß geleitet werden. Der Trocknungsschritt hat sich als sehr sinnvoll erwiesen, da ohne Trocknung Flüssigkeit in den Verbindungsschläuchen

kondensiert und größere Tropfen durch den Gasstrom in das Plasma transportiert werden und dort zu Störungen bis hin zum Erlöschen des Plasmas führen.

Abbildung 11 zeigt ein Spektrum, wie es nach Angaben in den Wohlers Tabellen [9] nach Anregung in einem ICP aussehen müsste.

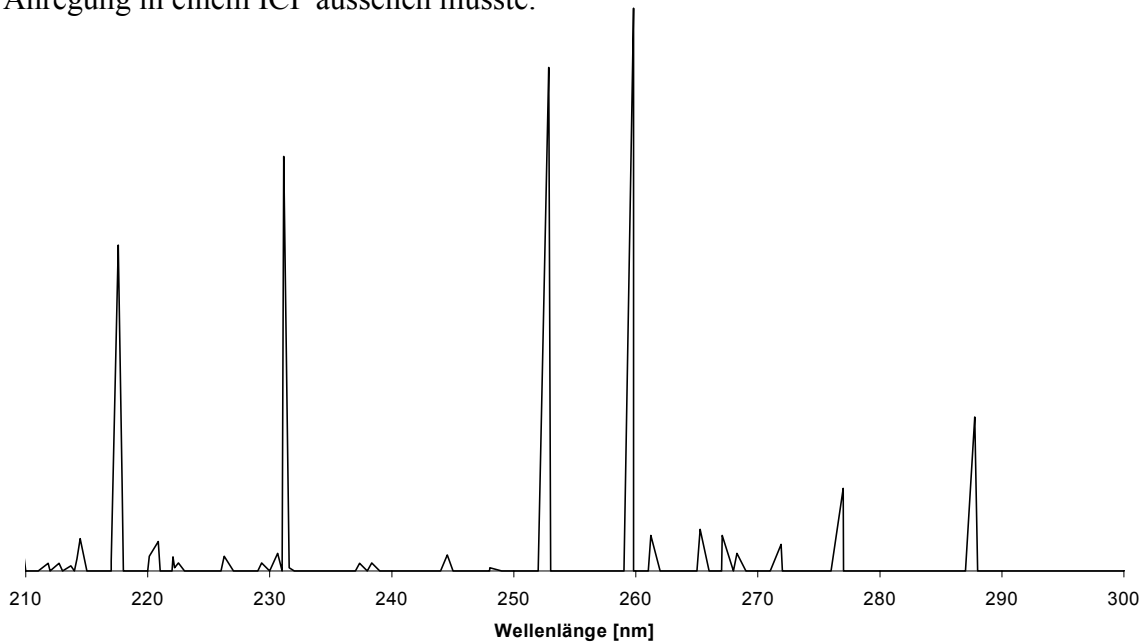


Abb. 11: Muster der Antimonlinien nach der Wohler Tabelle.

In Abbildung 12 sind zwei Spektren von 210 bis 300 nm zu sehen.

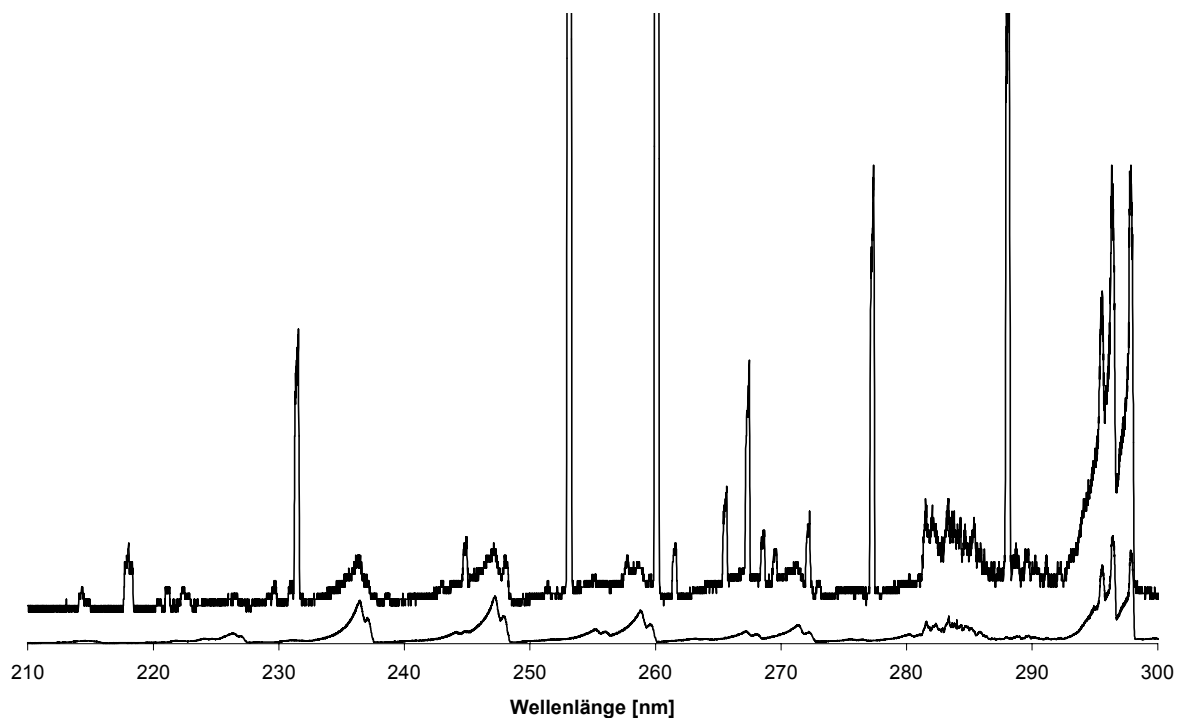


Abb. 12: Wellenlängenscan zwischen 210 und 300 nm mit Antimon (oben) und ohne Antimon, Plasmagas 0,9 L/min, Trägergas 0,2 l/min, 90 W

Im oberen Spektrum ist dem Plasma kontinuierlich Stiban zugeführt worden, so dass die durch das Mikrowellenplasma angeregten Emissionslinien von Antimon zu sehen sind. Vergleicht man das gemessene Spektrum mit dem theoretischen, so erkennt man eine gute Übereinstimmung in Zahl und Intensitätsverhältnis der Linien. Es fällt jedoch ebenso auf, dass mit größeren Wellenlängen die Intensität der Linien im gemessenen Spektrum zunimmt.

Dieses wird noch deutlicher, wenn man Abbildung 13 betrachtet.

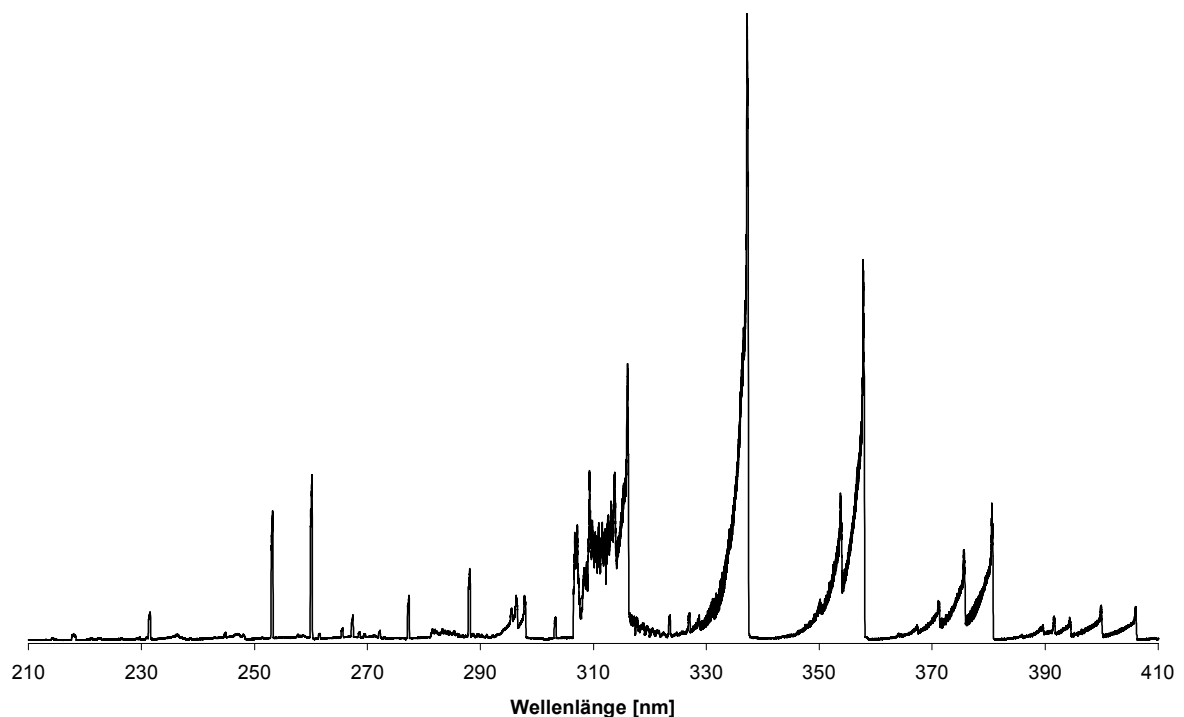


Abb. 13: Wellenlängenscan zwischen 210 und 410 nm mit Antimon, Plasmagas 0,9 L/min, Trägergas 0,2 l/min, 90 W

Es ist zu sehen, dass nicht nur die Intensität der Antimonlinien mit größer werdender Wellenlänge zunimmt, sondern auch der Untergrund.

Aus diesem Grund wurden für die weitere Analytik die Antimonlinien bei 252,825 nm und 259,805 nm gewählt. Bei einer genauen Untersuchung der gemessenen Spektren ist jedoch zu sehen, dass bei diesen Wellenlängen keine Antimonsignale liegen. Diese sind vielmehr zu höheren Wellenlängen verschoben und liegen bei ca. 253,2 nm und 260,2 nm. Die genaue Position der Antimonlinien schwankte von Tag zu Tag im Detektor, sodass vor Beginn weiterer Messungen mit der in Abbildung 10 gezeigten Apparatur ein Scan in diesem Bereich durchgeführt wurde, um die genauen Analysenlinien zu bestimmen.

3.5.3 Qualitative Beschreibung des Analysystems

Für die weitere Untersuchung des System wurde der Versuchsaufbau leicht verändert. Die kontinuierliche Probenzufuhr wurde gegen ein Batchsystem ausgetauscht, bei dem die Probe im Reaktionsgefäß vorgelegt wurde und anschließend die Reduktionslösung zugegeben wurde. Dieser Versuchsaufbau ist in Abbildung 14 zu sehen.

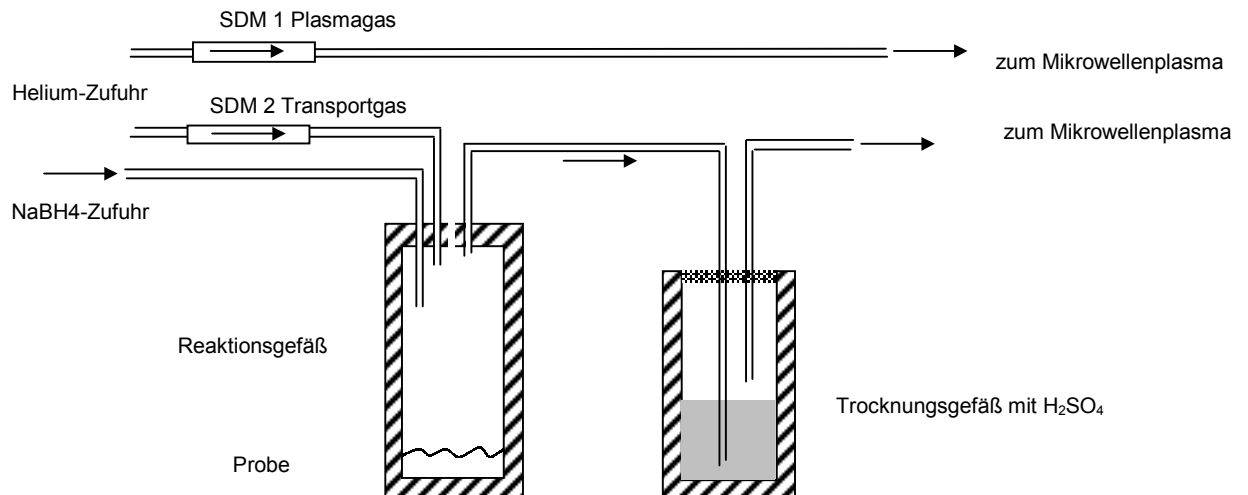


Abb. 14: Versuchsaufbau für die Detektion von Antimon

Dieser Aufbau entspricht dem Versuchsaufbau der Hydrid-AAS mit dazwischengeschaltetem Trocknungsschritt. Die Analyten gelangen nach der Reduktion und anschließender Trocknung direkt in das Plasma. Als Probevolumen wurde 1 mL gewählt.

Es zeigte sich jedoch nach einigen Versuchen, dass die Signalintensität nicht mit dem Antimongehalt korrelierte.

Um sicherzustellen, dass dieser Effekt nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, wurden gleiche Untersuchungen mit dem Analyten Arsen unternommen. Dazu wurde wie beim Antimon die genaue Position der Arsenlinie mit einem Scan bestimmt und diese Linie dann für die weiteren Untersuchungen eingestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 15 dargestellt.

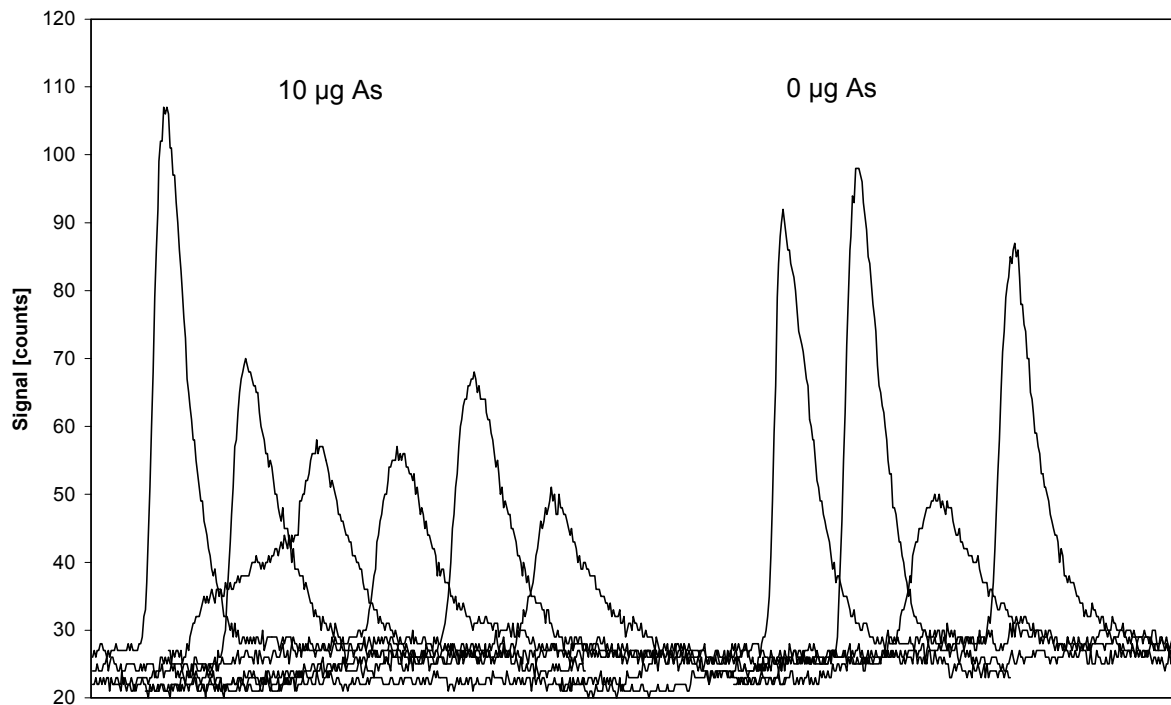


Abb. 15: Analytsignale bei einem Arsengehalt von 10 µg bzw. 0 µg auf der Arsenlinie bei 278,2 nm und 90 Watt Generatorleistung, Plasmagas 0,9 L/min, Trägergas 0,2 l/min

Dargestellt sind die Analytsignale von 10 µg/mL Arsen und einer Blindprobe ohne Arsen bei einem Probenvolumen von 1 mL. Auf der Ordinate ist in diesem Diagramm nicht die Zeitachse dargestellt, sondern aus Gründen der Vergleichbarkeit lediglich die Messungen nebeneinander gesetzt.

Wie deutlich zu sehen ist, bestehen keine Unterschiede zwischen der Blindprobe und der Arsen enthaltenden Probe. Aufgrund der hohen Konzentration der arsenhaltigen Probe von 10 µg/mL, die bei einer kontinuierlichen Messung zu deutlichen Signalen führte, kann es sich nur um vom Untergrund auf dieser Linie verursachte Signale und nicht um den Blindwert handeln. Dafür sprechen auch die vergleichbaren Ergebnisse mit Antimon als Analyt.

Nach den bisherigen Erfahrungen mit dem Mikrowellenplasma kommt die durch die Reaktion im Reaktor verursachte Gasentwicklung als Verursacher ebenfalls nicht in Frage. Die Analyten gelangen mit dem Trägergasstrom in das Plasma, und wie bereits gezeigt verursacht der Trägergasstrom leicht ein Abkühlen des Plasmas und damit eine Verringerung der Intensität.

Im Reaktor entsteht neben Stibian auch Wasserstoff durch die Reaktion von Säure mit Natriumborhydrid. Dieses wird ebenfalls mit dem Trägergas in das Plasma transportiert und kommt dort gleichzeitig mit den Analyten an. Durch die Anregung im Plasma emittiert auch Wasserstoff Strahlung; da Wasserstoff im UV-Bereich jedoch ein Kontinuumstrahler ist, führt diese Strahlung zum Anstieg des Untergrundes. Das bedeutet, dass unabhängig von der Konzentration der Analyten mit Emissionslinien im Bereich unter 400 nm ein durch Wasserstoff verursachtes Signal entsteht, welches jedes Analytsignal überdeckt.

Um diesen Effekt zu verhindern, ist es notwendig, dass die Analyten nicht gleichzeitig mit dem Wasserstoff das Plasma erreichen. Eine Möglichkeit, dieses zu erreichen, stellt das Cryo-Trapping dar. Bei dieser Methode werden die Analyten in einer Kühlfalle gefangen und so vom Wasserstoff getrennt. Der Versuchsaufbau dafür ist in Abbildung 16 zu sehen.

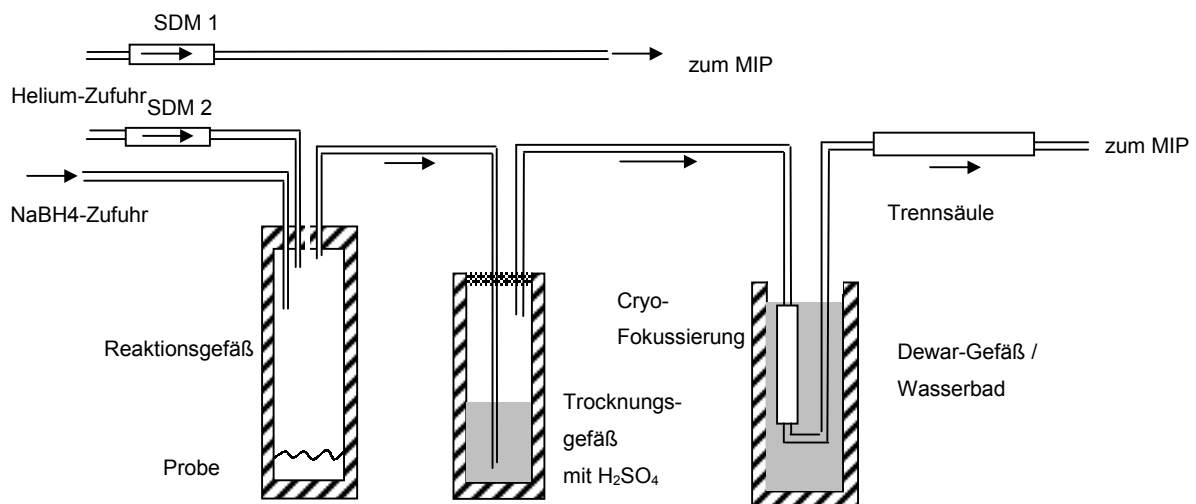


Abb. 16: Versuchsaufbau für die Determination von Antimon mit Cryo-Trapping

Die Kühlfalle besteht in diesem Versuchsaufbau aus einem Dewar-Gefäß mit flüssigem Stickstoff. Die tiefe Temperatur des flüssigen Stickstoff ermöglicht ein schnelles Abkühlen der Kühlfalle. Die Kühlfalle ist dabei so in den Aufbau integriert, dass ein Austausch des Dewar-Gefäßes gegen ein Wasserbad während der Messung problemlos möglich ist. Dies hat sich als notwendig erwiesen, da ein Wasserbad mit heißem Wasser sich als effektivste und einfachste Möglichkeit herausgestellt hat, um die Analyten wieder aus der Kühlfalle herauszutreiben.

Es wurden Versuche unternommen, die zur Cryo-Fokussierung benutzte Säule mit einem Heizdraht zu erwärmen, um eine elektronische Steuerung des Aufheizens zu ermöglichen. Jedoch zeigte sich diese Methode als zu langsam, da bei der größtmöglichen Spannung, die

am Heizdraht angelegt wurde, immer noch mehr als zwei Minuten vom Einschalten der Heizung bis zum Erscheinen der Analytsignale am Detektor vergingen. Beim Einsatz des Wasserbades verringerte sich diese Zeit auf wenige Sekunden.

3.5.4 Speziierung von Antimon mit HG-CT-GC-MIP-AES

Nach der Entwicklung eines geeigneten Versuchsaufbaues wurden die Spezies Stiban und Trimethylstiban untersucht.

Dazu wurden die Proben in das Reaktionsgefäß vorgelegt und nach einer Spülzeit von ca. 30 Sekunden die als Kühlfalle benutzte Säule in den flüssigen Stickstoff getaucht. Die Spülzeit verhindert, dass sich der Luftsauerstoff ebenfalls in der Kühlfalle anreichern kann und die Messung stören kann. Nach dem Abkühlen der Kühlfalle wird Natriumborhydridlösung dem Reaktor zugesetzt.

Nach einer Wartezeit von ca. 2 Minuten - die Gasentwicklung im Reaktor ist abgeschlossen und der Wasserstoff vollständig aus dem System herausgespült - kann mit der Messung begonnen werden. Dazu werden mit der Software Messpunkte auf der gewählten Analytlinie aufgenommen und das Dewar-Gefäß gegen das Wasserbad ausgetauscht.

Als Startpunkt der Messung wurde dabei jeweils das Eintauchen in das Wasserbad gewählt. Die genauen Versuchsbedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Plasma- und Geräteeinstellungen für die nachfolgenden Untersuchungen

Mikrowellenleistung	150 W	Plasmagas	0,75 L/min
Reflektierte Leistung	8 W	Trägergas	0,15 L/min
Cryo-fokussierung	-180 °C	Wasserbad	80°C
Trennsäule	gepackte Säule 125x4 mm Chromosorb W AW mit 10 % Trennflüssigkeit		
Fokussierung	gepackte Säule 55x4 mm Chromosorb W AW		

Das Ergebnis der ersten Untersuchungen zeigt, dass die Messsignale bei gleicher Antimonkonzentration für die Spezies Trimethylstiban deutlich kleiner ausfallen als die Signale von Stiban, gleichzeitig nimmt die Plasmastabilität beim Wechsel von Stiban auf Trimethylstiban stark ab.

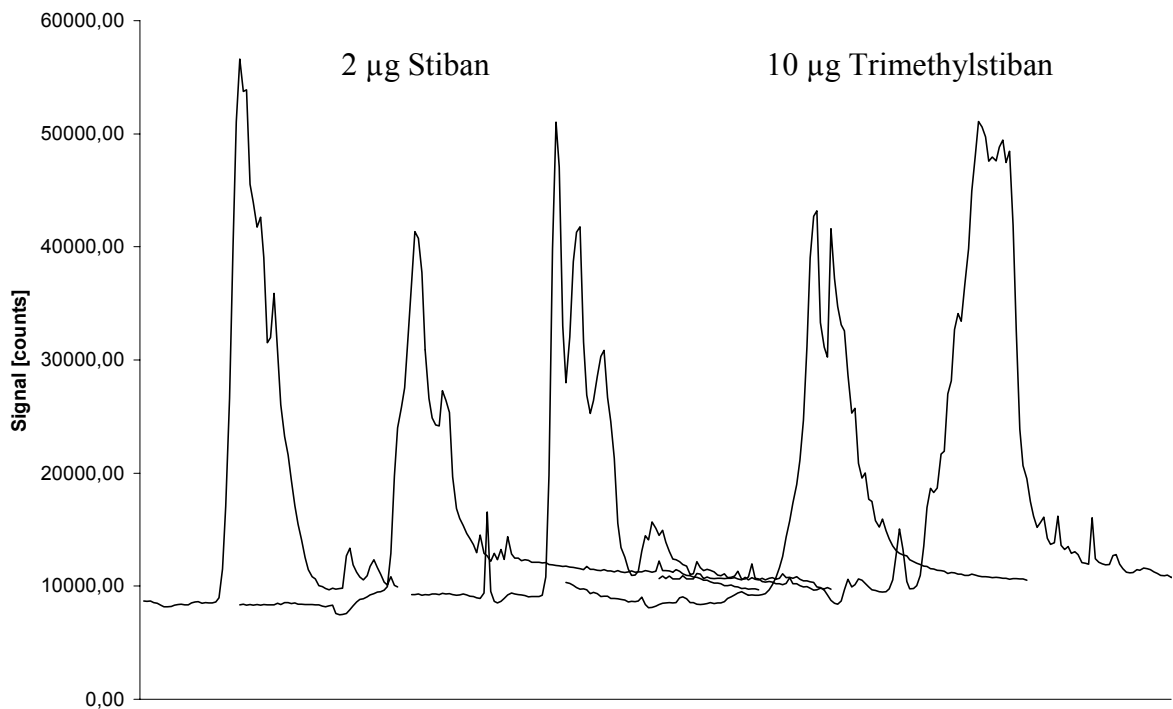


Abb. 17: Signale von 2 µg Stiban und 10 µg Trimethylstiban bei gleichen Plasmabedingungen ohne Trennsäule

In Abbildung 17 sind Signale zu sehen, die durch einen Gehalt von 2 µg Antimon als Stiban bzw. von 10 µg Antimon als Trimethylstiban verursacht werden. Diese Signale haben rein optisch etwa die gleiche Größenordnung, zumindest lässt sich kein der Analytmenge proportionaler Faktor von 5 erkennen.

Sowohl das vermehrte Rauschen des Plasmas als auch die geringere Signalintensität des Analyten Trimethylstiban deuten auf eine schlechtere Ionisierung hin.

Da die Analyten in diesen Konzentrationen vergleichbare Signale liefern, wurden für die weiteren qualitativen Untersuchungen diese Gehalte gewählt.

Weiterhin fällt an diesen Signalen die ungewöhnliche Peakform auf. Diese unterscheidet sich deutlich von der sonst in der Chromatographie üblichen Gaußform. Die Signale sind stark gezackt und haben das Aussehen von mehreren sich überlagernden Peaks. Dies ist auf das Aufheizen der Fokussierungssäule zurückzuführen. Aufgrund des sehr schnellen Aufheizens ist im Inneren der Säule ein Temperaturgradient von außen nach innen vorhanden. Dieses führt dazu, dass die äußeren Bereiche der Säule den Siedepunkt der Analyten bereits überschritten haben, während das Säuleninnere diesen noch nicht erreicht hat.

Um diese Effekte zu verhindern, wurden Versuche mit anderen Methoden zur Cryo-Fokussierung unternommen. Dabei war das Ziel, die Ausmaße der Kühlfalle zu minimieren, um die zeitliche Dauer des Temperaturgradienten zu reduzieren. Dazu wurden Versuche mit Schläuchen, Metall- und Peekkapillaren ohne Packungsmaterial unternommen. Bei diesen Versuchen wurde jedoch kein Signal detektiert. Vermutlich wurden die Analyten trotz der tiefen Temperaturen mit dem Gasstrom mitgerissen.

Eine weitere Möglichkeit, die Signalform zu beeinflussen, stellt die Länge der Trennsäule dar. Bei Versuchen mit längeren Säulen als der in Tabelle 1 beschriebenen zeigte sich jedoch ein anderes Problem; der Staudruck des Systems stieg so stark an, dass am Ausgang der Säule kein messbarer Gasfluss mehr festgestellt werden konnte und auch kein Signal vom Detektor aufgenommen wurde. Ein größerer Systemdruck führte zu Undichtigkeiten und teilweise zu sich lösenden Schlauchverbindungen, so dass wieder auf die anfangs gewählte Säulenlänge zurückgegriffen wurde.

In Abbildung 18 sind Chromatogramme von den einzelnen Spezies sowie von dem Gemisch zu sehen.

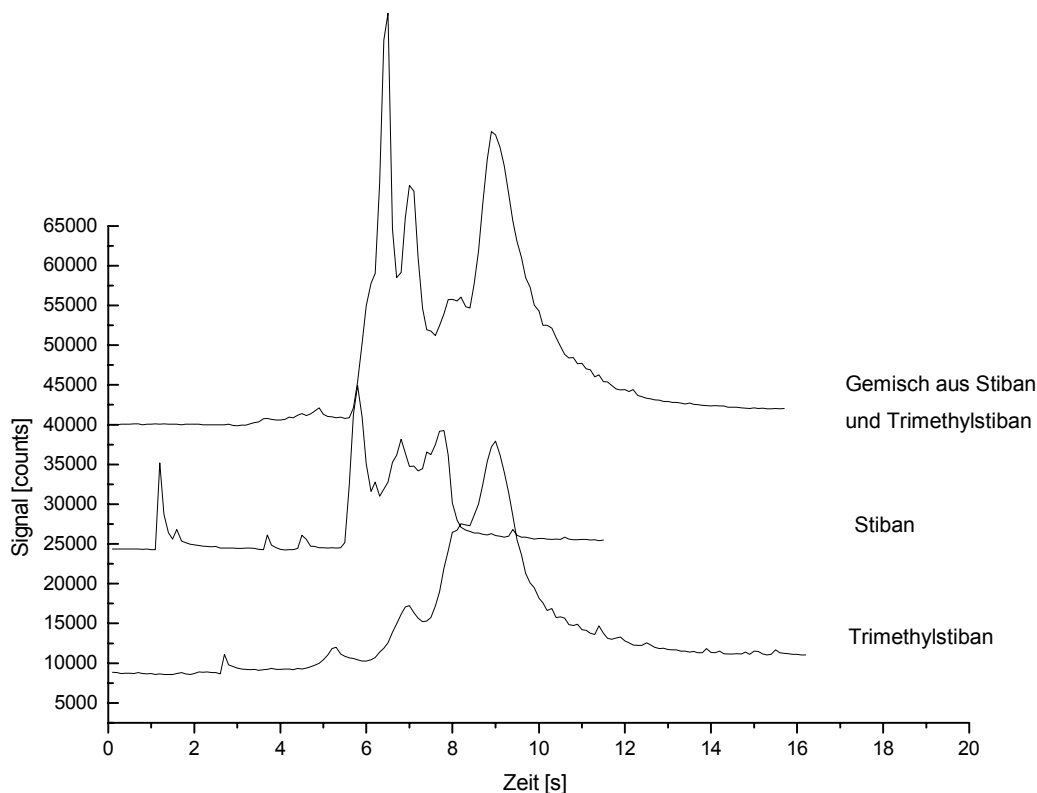


Abb. 18: 10 µg Trimethylstiban, 2 µg Stiban und einem Gemisch dieser Spezies, Trennflüssigkeit Adipinsäure, die Ordinatenbeschriftung bezieht sich nur auf das untere Chromatogramm

Bei einem Vergleich der Retentionszeiten der Analyten zeigt sich, wie auch schon in Kapitel 3.2 dargestellt, eine größere Retentionszeit für den Analyten Trimethylantimon. Diese liegen bei den in Tabelle 1 gewählten Versuchsbedingungen bei 7 s für Stiban und bei 9 s für Trimethylstiban. Auch in diesen Chromatogrammen ist wieder die starke Aufspaltung der Signale zu erkennen.

Die Aufspaltung ist bei dem Signal von Stiban deutlich stärker als bei dem Signal von Trimethylstiban. Dieses ist durch die stärkeren Wechselwirkungen von Triethylstiban mit dem Packungsmaterial zu erklären. Bei geringen Wechselwirkungen zwischen stationärer und mobiler Phase wird das Aussehen des Detektorsignals stark durch die Entstehung des Signals beeinflusst, in diesem Fall durch das Aufheizen der Säule. Bei stärkeren Wechselwirkungen der stationären Phase auf die mobile Phase wird das durch die Entstehung verursachte Signal durch die Verweilzeitverteilung überlagert, das Signal nimmt immer mehr die Form eines Gaußsignals an.

3.5.5 Einfluss des Packungsmaterials

In Abbildung 19 ist eine Gegenüberstellung der vier zur Verfügung stehenden Trennflüssigkeiten zu sehen.

Alle vier Trennflüssigkeiten ergeben dabei vergleichbare Effekte, eine starke Peakaufspaltung im Stibansignal und eine dem Gaußsignal ähnliche Signalform bei dem Analyt Trimethylstiban. Der Grund hierfür sind die Wechselwirkungen der Methylgruppen des Trimethylstiban mit dem organischen Anteil der Trennflüssigkeiten.

Die Chromatogramme mit den Trennflüssigkeiten TDTMABr und Hallcomid M18 zeigen in Bezug auf die Retentionszeiten die größten Ähnlichkeiten, die Retentionszeiten liegen für Stiban bei ca. 6 s und für Trimethylstiban bei 8,6 s und 8,7 s. Die Retentionszeit für Stiban kann aufgrund der Signalform nur ungefähr angegeben werden. Bei der Trennflüssigkeit Adipinsäure verschieben sich die Retentionszeiten zu ca. 7 s und 9,6 s.

Das Signal der Trennflüssigkeit Marlophen 87 zeigt die größten Unterschiede zu den anderen Chromatogrammen, da zum einen Signalverbreiterung zu sehen ist, zum anderen aber auch die beste Trennleistung erreicht wird. Die Retentionszeiten liegen bei ca. 6,5 s und 10,7 s.

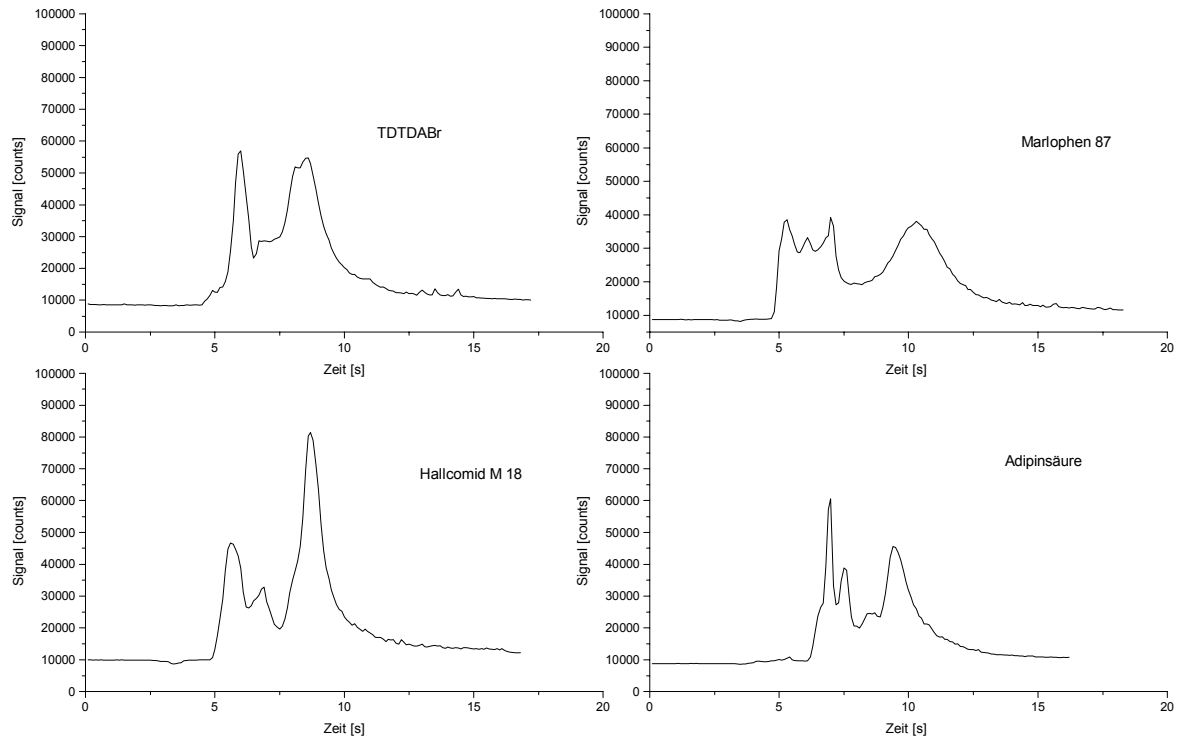


Abb. 19: Vergleich von vier verschiedenen Trennflüssigkeiten

Bei dem Vergleich der Trennflüssigkeiten besteht der einzige Unterschied im System in der Zusammensetzung der Säulenpackung. Diese beeinflussen die Wechselwirkungen zwischen der stationären und der mobilen Phase, wobei die Wechselwirkungen die Retentionszeit verändern können.

Weiterhin kann durch die unterschiedlichen Packungsmaterialien die Dichte der Säulenpackung beeinflusst werden. Die Dichte der Säulenpackung beeinflusst den Gasfluss. Eine Erhöhung des Gasflusses führt zu einer Verschiebung der Retentionszeiten bei gleichzeitiger Peakverbreiterung.

Die bessere Trennleistung der Trennflüssigkeit Marlophen 87 geht demnach einher mit einem geringeren Gasfluss, was deutlich an der Verbreiterung der einzelnen Peaks zu erkennen ist. Die Verschiebung der Retentionszeiten zeigt, dass die Wechselwirkung von Trimethylstiban mit der Trennsäule größer ist als bei den anderen Trennflüssigkeiten, während die Wechselwirkung von Stiban geringer ist. Dies geht aus dem vorgezogenen Beginn des Signals bei einem geringeren Gasfluss hervor.

3.5.6 Quantitative Beschreibung des Analysystems

Bei der quantitativen Beschreibung des Systems soll untersucht werden, ob das System so weit entwickelt ist, dass es für quantitative Analysen eingesetzt werden kann. Zur Beurteilung dienen dabei die in Kapitel 3.3.2.1 beschriebenen mathematischen Kenngrößen Standardabweichung und Nachweisgrenze.

Zur Bestimmung der Standardabweichung wurden acht Wiederholmessungen mit jeweils einem Gehalt von 1 μg Antimon durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 20 zu sehen.

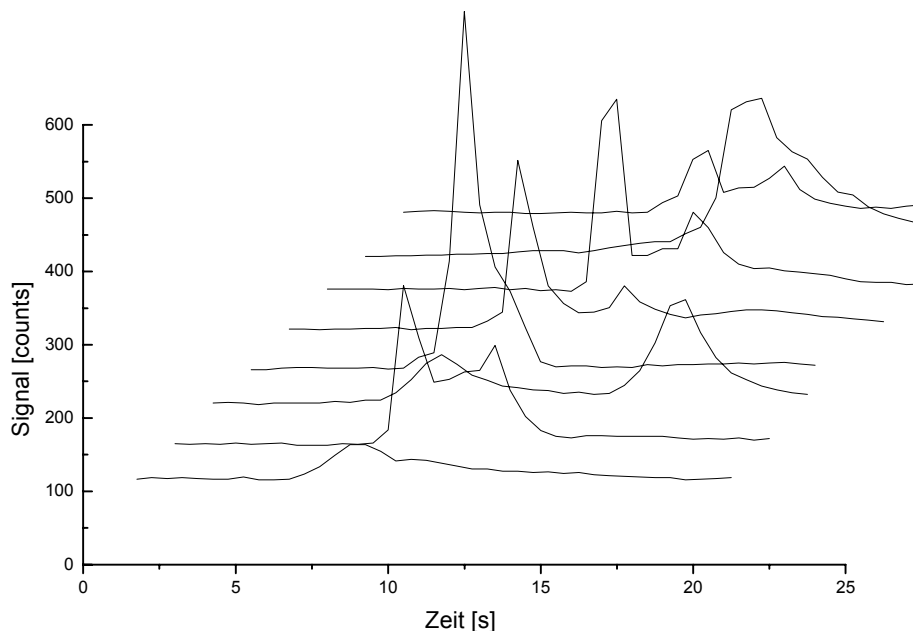


Abb. 20: Wiederholmessungen mit einem Probevolumen von 1 mL und einem Gehalt von 1 μg Antimon

Die unterschiedlichen Retentionszeiten sind darauf zurückzuführen, dass die Messungen nacheinander durchgeführt wurden, ohne einen einheitlichen Startpunkt zu wählen. Da es sich nur um einen Analyten handelte, sollte nur die Wiederholbarkeit der Messungen in Bezug auf die Integration überprüft werden.

Daraus ergibt sich eine Standardabweichung mit einem Wert von 41,8 %.

3.5 Mikrowelleninduziertes Plasma Atomemissionsspektrometrie

Für die Bestimmung der Nachweisgrenze wurden Messungen an fünf Proben mit einem Gehalt von 0,2 μg Antimon bis zu einem Gehalt von 1,2 μg Antimon mit jeweils 2 Wiederholungen durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 21 dargestellt.

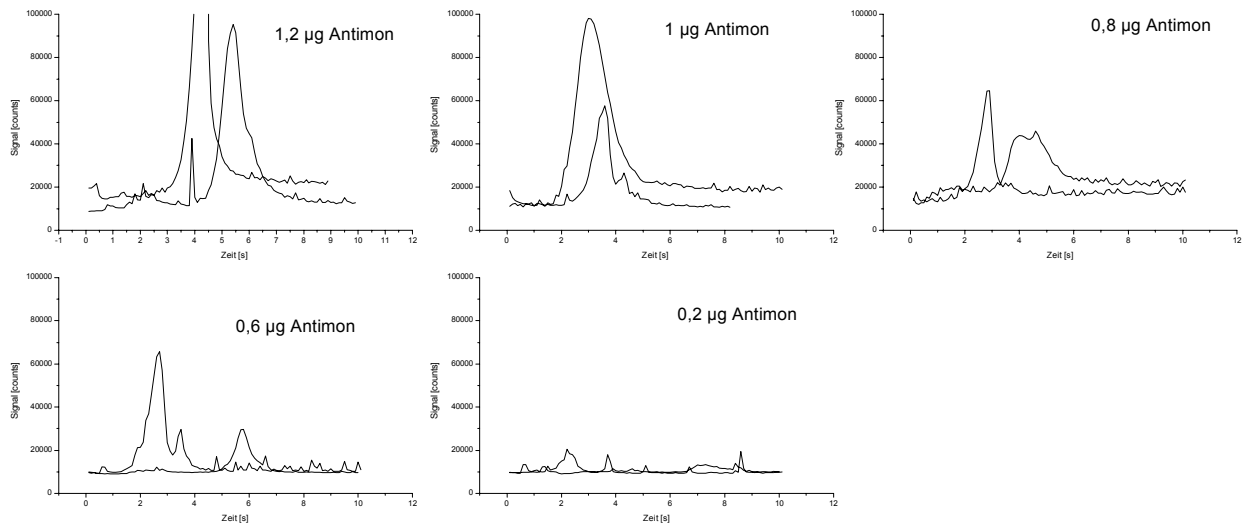


Abb. 21: Wiederholmessungen bei fünf verschiedenen Antimongehalten

Auch bei diesen Messungen ergibt sich die Retentionszeit aus den unterschiedlich gewählten Startpunkten der Messungen.

Die Berechnungen wurden nach der in Kapitel 3.3.2.1.1 beschriebenen DIN durchgeführt. Für fünf Messpunkte ergeben sich 3 Freiheitsgrade und somit für den t-Faktor ein Wert von 3,18.

Die für die Berechnung der Verfahrensstandardabweichung benötigte Empfindlichkeit ergibt sich aus der Steigung der Kalibriergeraden, die in Abbildung 22 zu sehen ist.

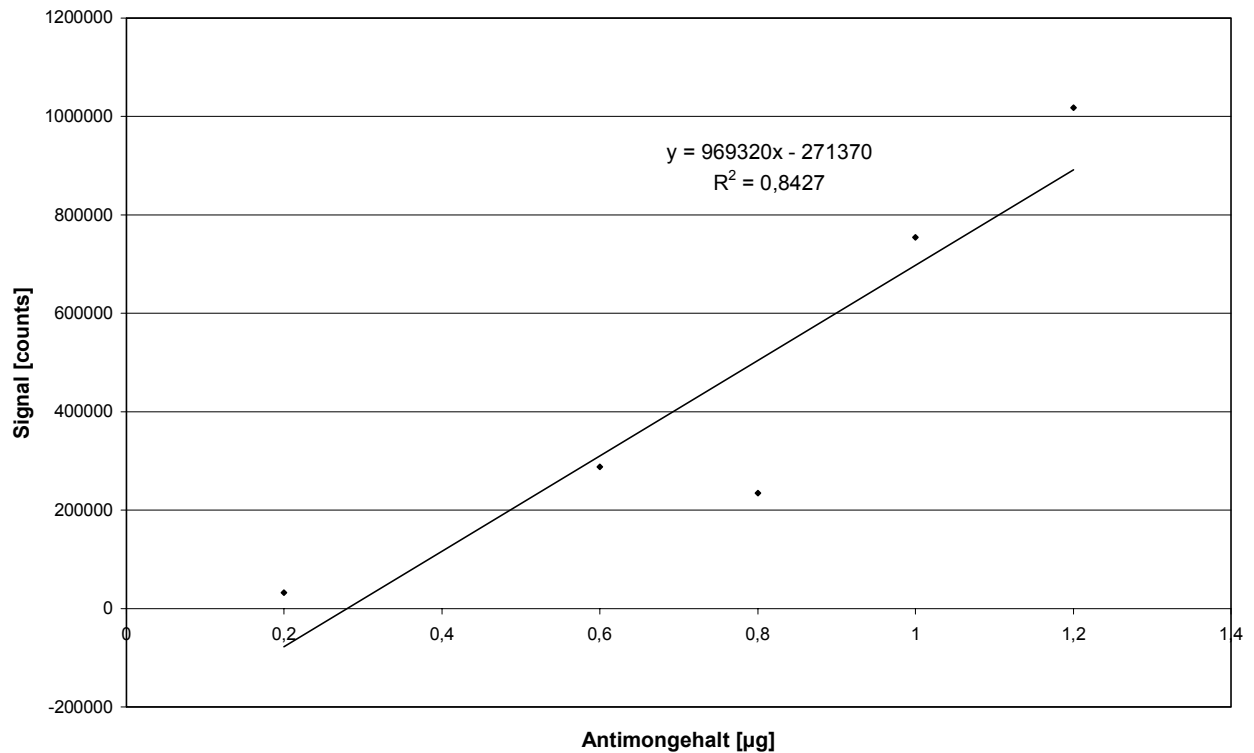


Abb. 22: Kalibriergerade für das Verfahren

Aus diesen Werten ergibt sich für die Verfahrensstandardabweichung ein Wert von 0,5 µg/mL und damit eine Nachweisgrenze von 2 µg/mL Antimon.

Dieser Wert liegt oberhalb der für die Kalibration gewählten Messpunkte. Dies bedeutet jedoch nicht, dass für die Kalibration zu kleine Messpunkte gewählt wurden. Vielmehr ist auch hier die hohe Nachweisgrenze auf die schlechte Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zurückzuführen, die unabhängig von der Konzentration der Analyten ist. Wie in Abbildung 21 zu sehen ist, zeigen sich bereits bei der größten gewählten Konzentration sehr große Signalschwankungen.

3.5.7 Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, dass die Kombination von Mikrowellenplasma mit Atomemissionsspektrometrie für die Speziesanalytik von Antimon geeignet ist, jedoch ist dieses System noch weit von der Praxistauglichkeit entfernt.

Der bisherige Versuchsaufbau erlaubt nur eine manuelle Arbeitsweise, da es nicht möglich ist, die Kühlfalle automatisch in angemessener Zeit zu heizen. Eine elektrische Heizung, die steuerbar ist und mit einem Startsignal für die Software koppelbar wäre, hat sich als nicht praktikabel gezeigt.

Das Plasma selber reagiert sehr empfindlich auf Veränderungen jeglicher Art, sei es eine Variation der Gasströme oder auch das Einbringen von Fremdstoffen, so zum Beispiel der Analyten. Hier konnten keine Einstellungen gefunden werden, die ein auf Dauer stabiles Plasma garantieren. Ein Problem stellt dabei auch der Wechsel der Torch dar, da eine neue Torch neue Plasmabedingungen schafft und die bisherigen Plasma- und Geräteeinstellungen nicht zu einem ruhigen Plasma führen. Ein Schritt in die richtige Richtung scheint die Verwendung von längeren Torch zu sein. Diese zeigten bei ersten Versuchen stabilere Plasmabedingungen.

Die Optik ist nur mit der Herstellersoftware zu bedienen, aber für ein anderes Gerät entwickelt. Es ist während bzw. kurz nach der Messung nicht möglich, Aussagen über die Messung zu machen, da erst eine Konvertierung der Daten eine qualitative Analyse erlaubt. Für eine quantitative Analyse sind weiterhin aufwendige Integrationen nötig. Vor allem die notwendige Konvertierung der Daten für eine qualitative Aussage stellt ein Problem in der Entwicklungsarbeit dar. Eine unter einem modernen Betriebssystem laufende Steuersoftware, die eine parallele Auswertung der Messungen erlaubt, wäre für weitere Entwicklungsarbeit an diesem System sehr sinnvoll.

Betrachtet man die analytischen Daten dieses Systems, so ist zu sehen, dass auch daran noch erhebliche Verbesserungen nötig sind. Abgesehen von der schlechten Reproduzierbarkeit, die auf gerätebedingte Probleme zurückzuführen ist, zeigt auch die Trennleistung noch die

Notwendigkeit der Verbesserung. Da wie erwähnt die Veränderung der Säulenparameter zu technischen Problemen führt, ist eine weitere Möglichkeit die Variation der Säulenfüllungen. Hierbei sind vielfältige Möglichkeiten von der Variation der Träger und Trennflüssigkeiten bis hin zum Mischen unterschiedlicher Säulenfüllungen gegeben.

Die Nachweisgrenze liegt aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit viel zu hoch, sollte jedoch im Bereich der ICP-AES liegen (HG-ICP-AES 0,8 ng/mL [10]), da nicht die Anregungsart, sondern die Optik die Grenzen setzt. Für eine weitere Senkung der Nachweisgrenze kann das Mikrowellenplasma mit anderen Detektoren, wie zum Beispiel dem Massenspektrometer gekoppelt werden. Die ersten Versuche dazu sind in Kapitel 3.6 dargestellt.

[1] Dahman, H., ICP Inf. Newsl., 6, 1981, S. 576

[2] Fricke, F.L., Rose, O., Caruso, J.A., Anal. Chem., 47, 1975, S. 2018

[3] Kaiser, G., Götz, D., Schoch, P., Tölg, G., Talanta, 22, 1975, S. 889

[4] Fricke, F.L., Robbins, W.B., Caruso, J.A., J. Assoc. off Anal. Chem., 61 No 5, 1979, S. 1118

[5] Kawaguchi, H., Hasegawa, M., Mizuike, A., Spectrochim. Acta, Part B, 27, 1972, S. 205

[6] Beenakker, C.I.M., Bosman, B., Boumans, P.W.J.M., Spectrochim. Acta, Part B, 33, 1978, S. 373

[7] Abdallah, M.H., Coulombe, S., Mermet, J.M., Hubert, J., Spectrochim. Acta, Part B, 37, 1982, S. 625

[8] Mulligan, K.IJ., Hahn, M.H., Caruso, J.A., Fricke, F.L., Anal. Chem., 51, 1979, S. 1935

[9] Wohlers, C.C., ICP Inf. Newsletter, 10, No. 8, 1985, S. 593

[10] Feng, Y.-L., Chen, H.-W., Chen, H.-W., Tian, L.-C., Fresenius J Anal Chem, 361, 1998, S. 155

3.6 Mikrowelleninduziertes Plasma-Massenspektrometrie

Die erste Kombination von einem Argonmikrowellenplasma mit der Massenspektrometrie wird von Douglas und French [1] erwähnt und als Ionenquelle mit dem induktiv gekoppeltem Plasma verglichen [2]. Dabei zeigten sich größere Matrixeffekte für das MIP, aber eine bessere Nachweisgrenze.

Weitere Vorteile des mikrowelleninduzierten Plasmas gegenüber dem ICP sind ein geringerer Gas- und Energieverbrauch und die Möglichkeit, Plasmen mit alternativen Gasen zu erzeugen.

Eine Begrenzung der Argon-ICP ist die ineffektive Anregung für Nichtmetalle wie z.B. der Halogene mit Anregungseffizienzen von zum Teil nur 1 % (Chlor).

Ein anderer Vorteil alternativer Gase sind die isobaren Interferenzen im ICP-MS. Der Gebrauch von Helium eliminiert diese Interferenzen, da Helium ein monoisobares Element (99,999862 %) mit einem Masse zu Ladungsverhältnis von $m/z = 4$ ist.

Für das Element Antimon kommen diese Vorteile zwar nicht zum Tragen (es sind keine isobaren Störungen für die Antimonisotope ^{121}Sb und ^{123}Sb durch Argon bekannt), aber das Massenspektrometer ist im Vergleich zum Atomemissionsspektrometer ein sehr nachweisstarker Detektor, was den Einsatz des MS bei den bisher erzielten Nachweisgrenzen rechtfertigt.

Das bei diesen Experimenten verwendete Massenspektrometer ist das PQ2 der Firma Fisons. Hierbei handelt es sich um ein ICP-MS mit einem Quadrupolmassenfilter.

3.6.1 Umbau des ICP-MS für den Betrieb mit einem Mikrowellenplasma

Um das Mikrowellenplasma mit dem Massenspektrometer zu betreiben, müssen am Aufbau des Massenspektrometers einige Veränderungen vorgenommen werden.

- Die Torchbox wird aus ihrer Befestigung gelöst und in den hinteren Bereich des Gehäuses geschoben.
- Die Gas- und Kühlwasseranschlüsse an der Torch und der Zerstäuberkammer werden gelöst und Torch und Zerstäuberkammer entfernt.

- Die Mikrowellencavity, die sich auf einer in alle drei Raumrichtungen verstellbaren Befestigung befindet, wird auf die Schienen der Torchbox gestellt und mit der Torchboxjustierung arretiert.
- Der Mikroschalter zur Überprüfung der Torchbox wird kurzgeschlossen.
- Die Kühlwasseranschlüsse werden am Resonator befestigt.
- Das Nebulizer-Gas wird als Plasmagas angeschlossen, das Auxiliary-Gas als Trägergas.
- Das Cool-Gas des ICP wird nicht angeschlossen. Dieser Gasanschluß wird über die Steuerelektronik des ICP-MS mit einem sehr großen Gasstrom (ca. 20 L/min) versorgt, der beim Anschluß an die Mikrowellentorch einen zu großen Staudruck verursachen würde und dadurch zum Abspringen der Gasanschlüsse im Gerät führen könnte.
- Nach dem automatischen Einschalten des Cool-Gases wird dieser Gasfluß auf ein Minimum verringert und mit Hilfe einer Stellschraube ein Gegendruck erzeugt. Dieses ist notwendig, da sich im Gasweg des Cool-Gases ein Drucksensor befindet, der ab einem gewissen Gegendruck ein Kontrollsignal an die Steuerelektronik liefert. Erst nach dem Erhalt des Kontrollsignals erlaubt die Steuerelektronik das Einschalten der Vakuumpumpen.
- Das Mikrowellenplasma wird nun so vor dem Sampler des Massenspektrometers positioniert, dass die Plasmafackel direkt auf die Öffnung des Samplers brennt.

In Abbildung 1 ist der schematische Aufbau dargestellt. Der Resonator des Mikrowellenplasmas sitzt dabei direkt vor der Öffnung des Samplers, so dass das Plasma in die Expansionskammer hineinbrennt.

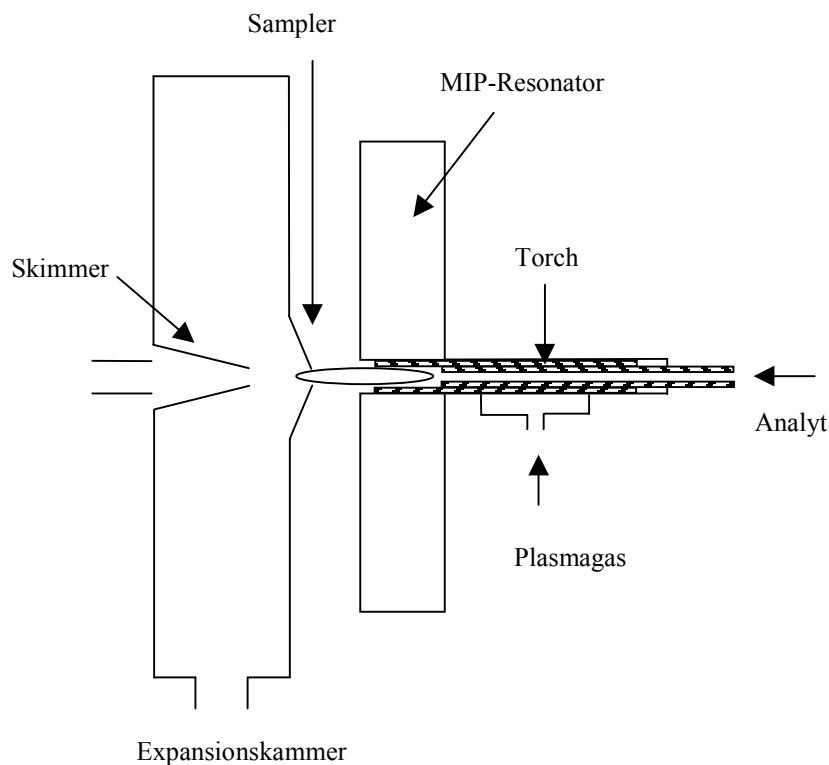


Abb. 1: Schematische Darstellung eines MIP-MS-Systems

Bevor mit einer Messung des Massenspektrometers begonnen werden kann, muß in der Expansionskammer ein Vakuum von $< 3 \cdot 10^{-3}$ mbar erreicht werden, da sich erst dann die Verbindung zwischen Expansionskammer und Quadrupolraum, das sogenannte Slide-Wave, öffnet. Dieser Druck kann jedoch nur bei dem Betrieb mit einem ICP erreicht werden, da dieses Plasma deutlich größer ist und somit durch die Öffnung im Sampler nur heiße Argonteilchen gezogen werden. Diese sind deutlich besser zu pumpen als Luft, wodurch ein geringerer Druck erreicht werden kann. Anders verhält es sich mit dem Mikrowellenplasma. Dieses besitzt deutlich geringere Ausmaße als das ICP, so dass durch die Sampleröffnung zusätzlich Luft in die Expansionskammer gezogen wird und so ein deutlich schlechteres Vakuum erreicht wird. Aus diesem Grund muss der Schaltdruck für das Slide-Wave manuell auf $4 \cdot 10^{-3}$ mbar erhöht werden.

Erst nach diesen Veränderungen ist die Steuerelektronik des Massenspektrometers bereit, Messungen zu beginnen.

3.6.2 Argonmikrowellenplasma

Es zeigte sich, dass keine Signale mit einem größeren Verhältnis Masse zu Ladung als $m/z = 70$ erzeugt werden konnten, was wahrscheinlich auf das unzureichende Vakuum zurückzuführen war. Daher wurden im folgenden lediglich die Gase ohne Analyten untersucht.

In Abbildung 2 sind Massenscans für ein Argon Mikrowellenplasma zu sehen. Bei diesen Massenscan wurden Gasfluss und Generatorleistung variiert.

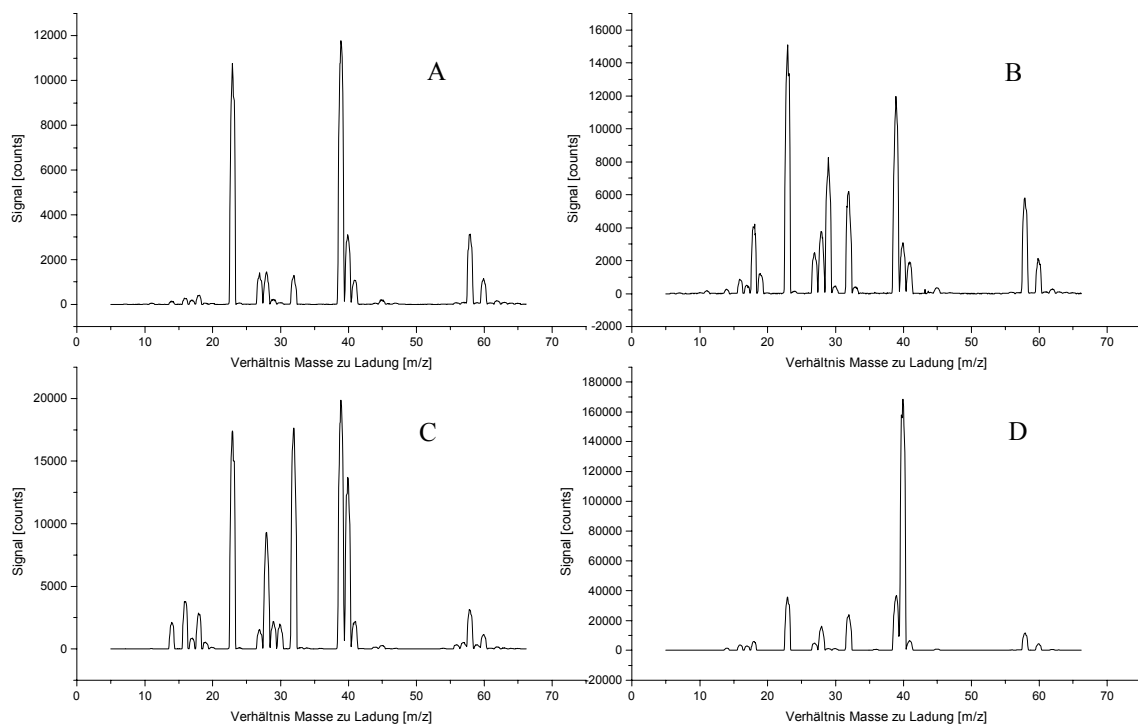


Abb. 2: Massenscan für ein Mikrowellenplasma mit Argon als Plasmagas;

Graph A: Gasfluss 1,0 L/min, 80 Watt, Graph B: Gasfluss 0,7 L/min, 80 Watt,

Graph C: Gasfluss 0,7 L/min, 100 Watt, Graph D: Gasfluss 0,7 L/min, 150 Watt

In Graph A liegen die stärksten Signale auf m/z 23 und 39. Dies sind die Signale der Alkalimetalle Natrium und Kalium, die sehr leicht ionisierbar sind. Wird der Gasfluss gesenkt, so werden aufgrund der längeren Verweilzeit auch andere Elemente ionisiert, weiterhin führt der verringerte Gasfluss zu einem Ansteigen des von den Seiten in das Plasma gesogenen Luftanteils, was einen Anstieg der Sauerstoff- und Stickstoffsignale erklärt.

In Graph C ist ein besonders starker Anstieg des Sauerstoffsignals (m/z 32) sowie des Argonsignals bei m/z 40, bedingt durch die höhere Plasmaleistung, zu erkennen. Im letzten Graph dominiert das Argonsignal, welches durch die nochmals erhöhte Plasmaleistung zu erklären ist.

In Tabelle 1 sind die Signale den einzelnen Elemente zugeordnet.

Tabelle 1: Verhältnis Masse zu Ladung der Ionen

m/z	14	16	17	18	23	27	28
Ion	N^+	O^+	OH^+	OH_2^+	Na^+	Al^+	N_2^+
m/z	29	30	32	39	40	41	58/60
Ion	Si^+	NO^+	O_2^+	K^+	Ar^+	ArH^+	Ni^+

Die Signale mit dem Masse zu Ladungsverhältnis von 27 und 29 sind auf das Torchmaterial zurückzuführen. Erstaunlicherweise findet sich im Gegensatz zu den Literaturdaten[1,2,3] in den Spektren kaum ein Signal von NO^+ , welches mit einem Ionisierungspotential von 9,25 eV leichter zu ionisieren ist als N_2^+ mit 15,6 eV. In Tabelle 2 sind die Ionisierungsenergien der Ionen dargestellt.

Tabelle 2: Erste Ionisierungsenergie

Ion	He	N	O	Na	Al	N₂
Ionisierungsenergie [eV]	24,58	14,53	13,6	5,14	5,98	15,58
Ion	Si	NO	O₂	K	Ar	Ni
Ionisierungsenergie [eV]	8,15	8,25	12,07	4,34	15,74	7,64

3.6.3 Helium Mikrowellenplasma

Im Vergleich dazu zeigt sich bei der Verwendung von Helium als Plasmagas der in Abbildung 3 dargestellte Massenscan.

Die Empfindlichkeit ist deutlich geringer als bei der Verwendung von Argon als Plasmagas. Auch in diesem Spektrum befinden sich wieder die Signale der Alkalimetalle sowie das N_2^+ und O_2^+ Signal.

Trotz des höheren Ionisierungspotentials von Helium im Vergleich zu Argon zeigen sich deutlich geringere Signalintensitäten. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der Dichte von Helium. Diese ist deutlich geringer als die Dichte von Argon (Helium 0,18 g/L, Argon 1,66 g/L), was dazu führt, dass Helium deutlich schlechter zu pumpen ist und der erforderliche Mindestdruck nicht erreicht werden kann.

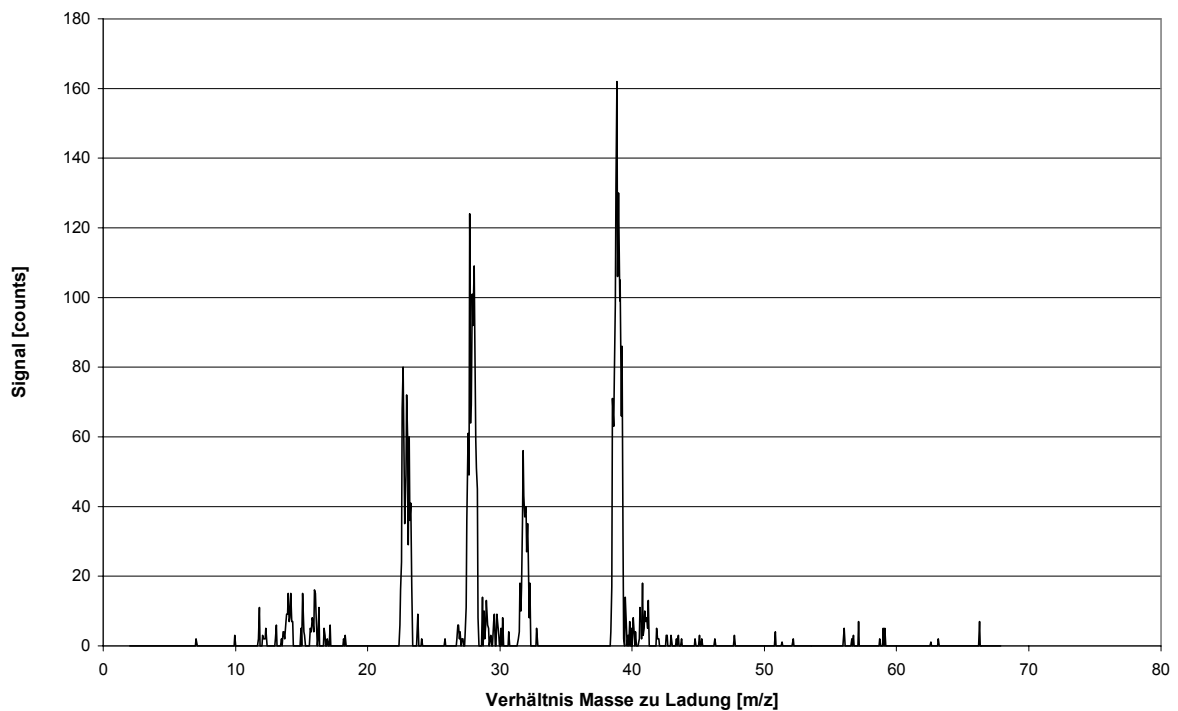


Abb. 3. Massenscan für das Mikrowellenplasma mit Helium als Plasmagas

3.6.4 Zusammenfassung

Bei diesen Versuchen ist es nicht gelungen, Analyten mit m/z von mehr als 70 zu detektieren. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich im unzureichenden Vakuum.

Ein besseres Vakuum kann erreicht werden, indem man versucht, das Eindringen von Luft in die Expansionskammer zu verhindern. Dies kann auf mehrere Arten geschehen. Eine Möglichkeit ist die Verwendung eines Samplers mit einer kleineren Öffnung. Dadurch gelangen weniger Gasteilchen in die Expansionskammer, wobei es sich bei den in die Kammer gelangenden Teilchen fast ausschließlich um Plasmateilchen handelt.

Die zweite Möglichkeit ist die Verbindung von Expansionskammer mit dem Resonator, wobei diese Verbindung nicht dauerhaft sein darf, da sonst ein Zünden des Plasmas

unmöglich ist. Vorstellbar wäre eine Metallhülse, die am Resonator angebracht ist und mit einer Dichtung zum Sampler abschließt.

Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz eines Schutzgases, z.B. Stickstoff, um das Eindringen von Sauerstoff zu verhindern.

Mit einer dieser Varianten, oder vielleicht einer Kombination, sollte es möglich sein, auch Elemente mit größeren Massen zu detektieren.

Der Vorteil bei dem Gebrauch des Massenspektrometers als Detektor liegt neben der besseren Nachweisstärke des Gerätes in den stabileren Plasmabedingungen. Da sich auf der anderen Seite des Samplers ein Vakuum befindet, wird das Plasma in die Expansionskammer hineingezogen. Durch diesen Sog herrschen im Plasma gleichbleibende Bedingungen, die durch leichte Schwankungen in der Gaszufuhr nicht gestört werden.

[1] Douglas, D.J., French, J.B., *Anal. Chem.*, 53, 1981, S. 37

[2] Douglas, D.J., Quan, E.S.K., Smith, R.G., *Spectrochim. Acta*, 38 B, 1983, S. 39

[3] Satzger, R.D., Fricke, F.L., Caruso, J.A., *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 1988, S. 319

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Verfahren für die Antimonspeziesanalytik vorgestellt und in Bezug auf ihre Einsetzbarkeit in Hinblick auf das Problem der Speziierung hin untersucht. Bei den untersuchten Spezies handelte es sich um anorganisches Antimon und um eine dreifach methylierte Verbindung.

Da bei der Speziierung elementspezifische Detektoren genutzt wurden, mussten für die Bestimmung der Spezies Standards eingesetzt werden. Der Standard für die methylierte Verbindung war käuflich nicht erhältlich und wurde daher im Rahmen dieser Arbeit selbst hergestellt.

Die Ergebnisse aus den Spektren zeigten, dass es sich bei der hergestellten Verbindung um eine methylierte Antimonverbindung, das Trimethylantimonbromid, handelt. Das bei der Reduktion entstehende Trimethylstiban ist ein Zwischenprodukt bei der Synthese von Trimethylantimonbromid. Bei weiteren Untersuchungen kann versucht werden, Trimethylstiban zu isolieren und direkt als Analyt einzusetzen.

Bei dem ersten Analyseverfahren handelte es sich um die Kombination aus dem Hydridsystem und der Atomabsorptionsspektrometrie mit einer chromatographischen Trennung. Dabei wurde einem Batchsystem gegenüber einem FIAS-System der Vorzug gegeben, da ersterer den Einsatz einer größeren möglichen Probenmenge erlaubt und eine besser einstellbare Reaktionszeit besitzt. Für die Chromatographie wurde ein Tieftemperatur-GC gewählt, da dieses neben der Trennung der Spezies die Möglichkeit der Anreicherung bei einer geringen Säulentemperatur bietet.

Es konnte gezeigt werden, dass eine qualitative Beurteilung mit diesem System möglich ist. Es ist gelungen, die Analyten auf der Anreicherungssäule zu fokussieren und anschließend zu trennen und zu detektieren.

Bei den Versuchen, quantifizierbare Ergebnisse zu erzielen, zeigten sich sehr hohe Leerwerte in den eingesetzten Chemikalien, schlechte Nachweisgrenzen, die deutlich über den Herstellerangaben lagen, und große Standardabweichungen bei den Messungen im unteren Konzentrationsbereich.

Es wurden Chemikalien sowie Bauteile der Apparatur variiert bzw. ausgetauscht, die Ergebnisse zeigten jedoch, dass dies keinen Einfluss auf die Standardabweichung hatte.

Es wurde versucht, das System zu verbessern und die Reduktion mit Natriumborhydrid gegen eine elektrochemische Reduktion ausgetauscht. Hierbei finden keine zusätzlichen Kontaminationen statt, da nur eine angesäuerte Probelösung benötigt wird, wobei der Einfluss des Elektrodenmaterials untersucht werden sollte.

Die Ergebnisse zeigten, dass es möglich war, Antimonverbindungen elektrochemisch in einem Batchreaktor zu reduzieren. Somit bietet diese Art der Reduktion eine Alternative zu herkömmliche Reduktion mit Natriumborhydrid.

Ein Vergleich der Elektrodenmaterialien hat gezeigt, dass die Reduktion mit verschiedenen Kathodenmaterialien möglich ist. Dabei ist es jedoch notwendig, dass die Gasräume der Elektroden voneinander getrennt werden. Wurden die Gasräume nicht getrennt, so konnten bei geringen Analytkonzentrationen aufgrund des im System entstehenden Sauerstoffs keine Signale detektiert werden.

Bei den meisten der untersuchten Materialien führten Wiederholmessungen mit der selben Elektrode zu Gebrauchsspuren infolge von Korrosion und einer damit einhergehenden Signaldepression.

Einige Metalle, wie zum Beispiel Blei, zeigten sehr hohe Leerwerte an Antimon, was den Einsatz hochreiner Metalle als Elektrode erforderte. Die Signaldepression erforderte für jede Messung den Einsatz einer neuen Elektrode, so dass sich diese Elektroden als nicht praktikabel zeigten.

Das Verhalten einer Platinkathode wurde untersucht. Platin zeigte zwar nicht die Signaldepression der anderen Metalle bei Wiederholmessungen, aber es traten sehr große Signalschwankungen mit Standardabweichungen von 93 % auf.

Eine Aluminiumkathode zeigte ebenfalls die Signaldepression bei den Wiederholmessungen und sehr große Standardabweichungen bei dem Einsatz einer neuen Elektrode für jede Messung.

Die elektrochemische Reduktion in einem Batchreaktor hat sich nicht bewährt und stellt keine Verbesserung zur Reduktion mit Natriumborhydrid dar. Die Standardabweichungen waren deutlich schlechter als bei der Reduktion mit Natriumborhydrid und rechtfertigen daher nicht den Mehraufwand an Zeit und benötigtem Gerät.

Eine Verbesserung für dieses System stellt ein FIAS-System dar. Dieses erlaubt zwar nicht den Einsatz größerer Probemengen, jedoch sind im gesamten Analysesystem über die ganze Messzeit konstante Bedingungen vorhanden. Die einzige Veränderung stellt der Analyt dar, während im Gegensatz dazu im Batchsystem sich während einer Messung viele Parameter verändern.

Bei dem zweiten untersuchten System handelt es sich um die Kombination von Reduktion mit Natriumborhydrid, Cryofokussierung mit gaschromatographischer Trennung und Detektion mit mikrowelleninduziertem Plasma Atomemissionsspektrometrie.

Der Detektor MIP-AES wurde aus einem ICP-AES Spektrometer der Firma Jobin-Yvon und einem handelsüblichen Mikrowellenplasma der Firma Feuerbacher zusammengebaut und die Funktionsweise untersucht. Als erste Anwendung wurde überprüft, ob das Mikrowellenplasma mit Atomemissionsspektrometrie für die Speziesanalytik von Antimon geeignet ist. Dabei zeigte sich ein Versuchsaufbau am geeignetsten, bei dem die gasförmigen Analyten zuerst in einer Kühlfalle gesammelt werden, und nach der Trennung im Gaschromatographen vom MIP-AES detektiert werden.

Es zeigten sich bei diesem System noch einige Kinderkrankheiten, die in nachfolgenden Arbeiten genauer untersucht werden müssen. Das Plasma reagierte sehr empfindlich auf Veränderungen jeglicher Art. Hier konnten keine Einstellungen gefunden werden, die ein auf Dauer stabiles Plasma garantieren. Ein Wechsel der Torch schaffte neue Plasmabedingungen, so dass die bisherigen Plasma- und Geräteeinstellungen nicht übernommen werden konnten. Die Optik war nur mit der Herstellersoftware zu bedienen, aber für ein ICP-AES entwickelt, so dass viele Funktionen der Software nicht genutzt werden konnten und andere wünschenswerte nicht vorhanden waren.

Die qualitativen Ergebnisse zeigten, dass das System für die Speziesanalytik geeignet ist, die Trennung und anschließende Detektion der Analyten konnte durchgeführt werden. Bei den quantitativen Ergebnissen zeigte sich eine schlechte Reproduzierbarkeit, die auf gerätebedingte Probleme zurückzuführen ist. Die Trennleistung könnte durch eine Variation der Säulenfüllungen verbessert werden. Hierbei sind vielfältige Möglichkeiten von der

Variation der Träger und Trennflüssigkeiten bis hin zum Mischen unterschiedlicher Säulenfüllungen gegeben.

Das Mikrowellenplasma wurde mit dem Massenspektrometer gekoppelt. Dazu wurde ein Aufbau für das Massenspektrometer entwickelt, das einen Austausch von ICP gegen das MIP ermöglicht.

Es ist bei diesen Versuchen nicht gelungen, Analyten mit einem Masse zu Ladungsverhältnis von mehr als 70 zu detektieren. Der Grund hierfür lag wahrscheinlich im unzureichenden Vakuum. Ein besseres Vakuum kann erreicht werden, indem man versucht, das Eindringen von Luft in die Expansionskammer zu verhindern. Dies kann durch die Verwendung eines Samplers mit einer kleineren Öffnung, einer festen Verbindung von Expansionskammer mit dem Resonator oder dem Einsatz eines Schutzgases geschehen.

Insgesamt wurden verschiedene Systeme für die Antimonspeziesanalytik untersucht, wobei sich kein System als besonders geeignet oder besonders ungeeignet erwiesen hat. Der Einsatz des Mikrowellenplasmas bietet die meisten Möglichkeiten zu Verfahrensverbesserungen. Es ist bisher wenig untersucht und stellt eine Herausforderung für jeden Analytiker dar. Das Atomabsorptionsspektrometer mit Hydridgenerator zeigt für ein Routinesystem sehr große Schwankungen und empfiehlt sich daher nicht für weitere Untersuchungen.

Anhang 1: Geräte

Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometer

Hersteller: VG Elemental, Winsford, UK
Bezeichnung: PlasmaQuad 2 Turbo + Quadrupol ICP-MS

Betriebsparameter

Generatorleistung: 1350 W, 10 W, reflektiert
Plasmagas: 11 L/min
Aux-Gas: 0,5 L/min
Zerstäubergas: 1,1 L/min

Mikrowelleninduziertes Plasma

Hersteller: AHF analysentechnik, Tübingen, Deutschland
Bezeichnung: Mikrowellengenerator GMW 24 – 303 DR

Betriebsparameter

Generatorleistung: 150 W, 8 W, reflektiert
Plasmagas: 0,75 L/min
Transportgas: 0,15 L/min

Atomabsorptionsspektrometer mit Hydridgenerator

Hersteller: Analytik Jena GmbH, Jena, Deutschland
Bezeichnung: AAS 5 HS
Photometer: sequentielles Einstrahlphotometer mit 6fach Lampenwechsler
Untergrundkorrektur: Deuterium Hohlkathodenlampe
Optik: Monochromator nach Czerny-Turner
Atomisator: beheizte Quarzküvette

Labornetzgerät

Hersteller: Conrad Electronic, Hirschau, Deutschland
Bezeichnung: Voltkraft Digi 40
Betriebsparameter
Spannungsbereich: 0 bis 15 V

Atomemissionsspektrometer

Hersteller: Jobin Yvon Instruments S.A. GmbH, F

Bezeichnung: JY 38⁺

Betriebsparameter

Optik: Holographisches Gitter, 3600 Linien/mm
Monochromator HR 1000 nach Czerny-Turner

Detektor: Photomultiplier Hamamatsu R 555

Gaschromatograph

Hersteller: Hewlett Packard, Bad Homburg, Deutschland

Bezeichnung: GC 5890 A, mit Cryo Cooling Option

Betriebsparameter

Temperaturbereich: -80 bis 400 °C

Anhang 2: Chemikalien

Millipore-Wasser:	Milli-Q, Millipore GmbH, Eschborn, Deutschland
Membran Nafion 350:	Du Point Company, USA
Salzsäure:	Riedel-de Haën, p.a., gereinigt durch Oberflächendestillation
Schwefelsäure:	Riedel-de Haën, ULSI Puranal, 95-97 %
Kaliumiodid:	Aldrich Chemical Company, 99,99 %
Antimonchlorid:	Merck, p.a.
Antimonstandard:	Riedel-de Haën, 1 g/L
Natriumborhydrid:	Fluka Chemika, 97 %
Chromosorb W AW:	Riedel-de Haën
Ucon LB 550 X:	Riedel-de Haën
Marlophen 87:	Riedel-de Haën
Kaliumhexahydroxo- antimonat (V):	Fluka Chemika, p.a., 99 %
Adipinsäure-1,4- butandiolpolyester:	Riedel-de Haën
Hallcomid M18:	Riedel-de Haën
TDTMABr:	Riedel-de Haën
Iodmethan:	Riedel-de Haën
Brom:	Fluka Chemika, 99,5 %
Magnesium:	Riedel-de Haën, Späne, 99,5 %

Elektroden:

Blei, Folie:	Riedel-de Haën, purum, 0,25 mm, p.a.
Nickel, Folie:	Aldrich Chemical Company, 0,25 mm, 99,98 %
Kupfer, Folie:	Aldrich Chemical Company, 0,25 mm, 99,999 %
Blei, Folie:	Aldrich Chemical Company, 0,25 mm, 99,999 %
Silber, Folie:	Aldrich Chemical Company, 0,25 mm, 99,99 %
Graphit, Folie:	Strem Chemicals, 0,25 mm
Platin, Folie:	Degussa AG, 0,25 mm

Literatur

- Abdallah, M.H., Coulombe, S., Mermet, J.M., Hubert, J., *Spectrochim. Acta, Part B*, 37, 1982, S. 625
- Abdallah, M.H., Mermet, J.M., *Spectrochim. Acta, Part B*, 37, 1982, S. 391
- Adcock, B.D., Plumtree, W.E.G., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 4, 1964, S. 29
- Ainsworth, N., Cooke, J.A., Johnson, M.S., *Environ. Pollut.*, 65, 1990, S.79
- Ainsworth, N., Cooke, J.A., Johnson, M.S., *Water Air and soil Pollut.*, 57-58, S.193
- Alander, J., Diamy, A.M., Guillerme, J.M., Legrand, J.C., Ben-Aim, J.I., *Appl. Spectrosc.*, 43, 1989, S. 681
- Alder, J.F., Jin, Q., Snook, R.D., *Anal. Chem.*, 120, 1980, S. 147
- Andreae, M.O., Asmodee, J.F., Foster, P., Vant Dack, L., *Anal. Chem.*, 53, 1981, S. 1766
- Andreae, M.O., Froehlich, P.N., *Tellus*, 36B, 1984, S.101-117
- Andreae, M.O., S. 1-19
- Ates, M., Breunig, H.J., Güleç, S., *J. Organomet. Chem.*, 364, 1989, S. 67
- Austin, L.S., Millward, G.E., *Atmosph. Environ.*, 22, 1988, S. 1395
- Avni, R., Winefordner, J.D., *Spectrochim. Acta, Part B*, 30, 1975, S. 85
- Aziz, A., Broekaert, J.A.C., Leis, F., *Spectrochim. Acta, Part B*, 37, 1982, S. 369
- Bachmann, K., Hamm, U., Werner, A., Tschöpel, P., Tölg, G., in Barnrs, R.M., *Developments in atomic plasma spectrochemical analysis*, Heyden and Son Ltd, 1981, S. 361
- Beenakker, C.I.M., Bosman, B., Boumans, P.W.J.M., *Spectrochim. Acta, Part B*, 33, 1978, S. 373
- Beenakker, C.I.M., *Spectrochim. Acta, Part B*, 32, 1977, S. 173
- Beer, A., *Ann. Physik*, 86, 1852, S. 78
- Besner, A., Moisan, M., Hubert, J., *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 1988, S. 863
- Bettineli, M., Baroni, U., Pastorelli, N., *J. Anal.Atom. Spec.*, 3, 1998, S. 1005
- Bichler, M., Platschka, R., Polijanc, K., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 165, 1992, S. 61
- Boudreau, D., Hubert, J., *Appl. Spectrosc.*, 47, 1993, S. 609
- Bouguer, P., *Essai d'Optiquesur la gradiation de la lumière*, Paris, 1729
- Boumans, P.W.J.M., DeBeor, F.J., Dahmen, F.J., Hoelzel, H., Meier, A., *Spectrochim. Acta, B*, 30, 1975, S. 449
- Brassem, P., Maessen, F.J.M., *Spectrochim. Acta, Part B*, 29, 1974, S. 203
- Brenner, I.B., *Spectrochim. Acta, Part B*, 36, 1981, S. 785
- Broekaert, J.A.C., *Atomic Spectrometry*, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5(Ed), Vol. 5, Verlag Chemie, Weinheim 1994, S. 559
- Broekaert, J.A.C., Leis, F., Laqua, K., *Spectrochim. Acta, Part B*, 34, 1979, S. 73
- Broida, H.P., Chapman, M.W., *Anal. Chem.*, 30, 1950, S. 2049
- Broida, H.P., Moyer, J.W., *J. Opt. Soc. Am.*, 42, 1952, S. 37
- Brown, P.G., Worman, J.M., Haas, D.I., Fleitz, P.A., Miller, D.A., Selisker, C.J., Caruso, J.A., *Appl. Spectrosc.*, 42, 1986, S. 477
- Bulska, E., *J. Anal. At. Spectrom.*, 7, 1992, S. 201
- Burg, A. B., Grant, L. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1959, S. 1
- Busch, K.W., Vicker, T.J., *Spectrochim. Acta, Part B*, 28, 1975, S. 85
- Caetano, M., Golding, R.E., Key, E.A., *J. Anal. At. Spectrom.*, 7, 1992, S. 1007
- Camman, K., Lendro, L., Feuerbacher, H., Ballschmiter, K., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 316, 1983, S. 194

- Chen, C.-S., Jiang, S.-J., *Spectrochimica Acta, Part B*, 51, 1996, S. 1813
- Chen, S.L., Yeh, S.J., Lin, T.H., *Biol. Trace Elem. Res.*, 48, 1995, S.263
- Chu, R.C., Barrons, G.P., Baumgardner, P.A.W., *Anal. Chem.*, 44, 1972, S. 1476
- Cobine, J.D., Wilber, D.A., *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, S. 835
- Corbin, D.R., Barnard, W.M., *At. Absorption Newslett.*, 15, 1976, S. 116
- Cullen, G.V., Siviour, N.G., *Water Res.*, 16, 1982, S. 1357
- Dahman, H., *ICP Inf. Newsl.*, 6, 1981, S. 576
- Dandeneau, R., Zerenner, E.H., *J. High Resol. Chromatogr.*, 2, 1979, 351
- Davies, A.G., Hook, S.C.W., *J. Chem. Soc., C*, 1971, S. 1660
- Decker, R.J., *Spectrochim. Acta, Part B*, 35, 1980, S. 19
- Dieke, G.H., Crosswhite, H.M., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2, 1962, S. 774
- DIN 32645, *Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze*, 1994
- DIN 38406, *Beuth Verlag, Berlin* 1987
- Ding, W.W., Sturgeon, R.E. *J. Anal. Atom. Spec.*, 11, 1996, S. 225
- D'Itri, F.M., *Environ. Monitor Assessm.*, 19, 1991, S.165
- Doerffel, K., *Statistik in der analytischen Chemie*, Deutscher Verlag für Grundstoff-
- Douglas, D.J., French, J.B., *Anal. Chem.*, 53, 1981, S. 37
- Douglas, D.J., Quan, E.S.K., Smith, R.G., *Spectrochim. Acta*, 38 B, 1983, S. 39
- Dowling, T.M., Seelig, J.A., Feuerbacher, H., Uden, P.C., in Uden, P.C., *Element specific chromatographic detection by atomic emission spectroscopy*, Washington DC, ACS symposium series, 1992, S. 90
- Drews, W., Weber, G., Toelg, G., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 332, 1989, S. 862
- Duan, Y., Jin, Q., Hieftje, G.M., *Spectrochim. Acta, Part B*,
- Ducatte, G.R., Long, G.L., *Appl. Spectrosc.*, 48, 1994, S. 493
- Durrant, A. A., Pearson, T.G., Robinson, P.L., *J. Chem. Soc.*, 1934, S. 733
- Eckl, P., Hofmann, W., Turk, R., *Rad. Environ. Biophys.*, 25, 1986, S.43
- Elbel, S., Egsgaard, H., Carlsen, L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1987, S. 481
- Fallgatter, K.R., Svoboda, V., Wineforder, J.D., *Appl., Spectrosc.*, 25, 1971, S. 347
- Fehsenfeld, F.C., Evenson, K.M., Broida, H.P., *Rev. Sci. Instrum.*, 36, 1965, S. 294
- Feuerbacher, H., *ICP Inf. Newsl.*, 6, 1981, S. 571
- Freeman, J.E., Hieftje, G.M., *Spectrochim. Acta, Part B*, 40, 1985, S. 475
- Fricke, F.L., Robbins, W.B., Caruso, J.A., *J. Assoc. off Anal. Chem.*, 61 No 5, 1979, S. 1118
- Fricke, F.L., Rose, O., Caruso, J.A., *Anal. Chem.*, 47, 1975, S. 2018
- Funk, W., Dammann, V., Donnervert, G., *Qualitätssicherung in der analytischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1. Auflage 1992
- Gebel, T. Schäfer, J., Beuermann, I., von Platen, H., Dunkelberg, H., *Biomonitoring-Untersuchungen bei Personen in Wohngebieten mit erhöhten Bodenwerten an Quecksilber, Arsen und Antimon*, *Forum Städte - Hygiene*, 46, 1995, S. 211-215
- Ghuman, G.S., Motes, B.G., Fernandez, S.J., *J. Environ. Radioact.*, 21, 1993, S.161
- Glückauf, E., *Trans Faraday Soc.*, 51, 1955, S. 34
- Golay, M.J.E., *Nature*, 180, 1957, S. 435

- Goode, S.R., Buddin, N.P., Chambers, B., Baugham, K.W., Deavor, J.P., *Spectrochim. Acta, Part B*, 40, 1985, S. 317
- Goode, S.R., Kimbrough, L.K., *Spectrochim. Acta, Part B*, 42, 1987, S. 309
- Gray, A.L., *Proc. Soc. Anal. Chem.*, 11, 1974, S. 182
- Greenfield, S., Jones, I.L., Berry, C.T., *Analyst*, 89, 1964, S. 713
- Gürleyük, H., Van Fleet-Stalder, V., Chasteen, T.G., *Applied organometallic Chemistry*, Vol 11, 1997, S.471-483
- Hanai, T., Coulombe, S., Moisan, M., Hubert, J., in Barnes, R.M., *Developments in Atomic Plasma Spectrochemical Analysis*, Wiley, Chichester, 1981, S. 337
- Heltai, G., Broekaert, J.A.C., Burba, P., Leis, F., Tschöpel, P., Tölg, G., *Spectrochim. Acta, Part B*, 45, 1990, S. 857
- Holak, W., *Anal. Chem.*, 41, 1969, S. 1712
- Houk, R.S., *Anal. Chem.*, 52, 1980, S. 2283
- Huang, M., Hanselmann, D.S., Jin, Q., Hieftje, G.M., *Spectrochim. Acta, Part B*, 45, 1990, S. 1339
- Huang, M., Hieftje, G.M., *Spectrochim. Acta, Part B*, 44, 1989, S. 739
- Hubert, J., Moisan, M., Ricard, A., *Spectrochim. Acta, Part B*, 34, 1979, S. 1
- Ishizaka, T., Uwamino, Y., *Anal. Chem.*, 52, 1980, S. 125
- James, A.T., Martin, A.J.P., *Analyst*, 77, 1952, S. 915
- James, A.T., Martin, A.J.P., *Biochem. J.*, 50, 1952, S. 679
- Jecht, U., Kessler, W., *Z. Phys.*, 178, 1964, S. 133
- Jin, Q., Huang, M., Hieftje, G.M., *Microwave Plasma Atomic Spectrometry*, Jilin University Press, 1993
- Jin, Q., Wang, F., Zhu, C., Chambers, D.M., Hieftje, G.M., *J. Anal. At. Spectrom.*, 11, 1990, S. 1355
- Jin, Q., Yang, G., Yu, A., Liu, J., Zhang, H., Ben, Y., *J. Natl. Sci.*, 1, 1985, S. 90
- Jin, Q., Yang, G., Yu, A., Liu, J., Zhang, H., Ben, Y., *Pittsburgh Conference Abstracts*, 1985, S. 1171
- Jin, Q., Zhu, C., Borer, M.W., Hieftje, G.M., *Spectrochim. Acta, Part B*, 46, No 3, 1991, S. 417
- Johnson, G.W., Taylor, H.E., Skogerboe, R.K., *Spectrochim. Acta, Part B*, 34, 1979, S. 197
- Kaiser, G., Götz, D., Schoch, P., Tölg, G., *Talanta*, 22, 1975, S. 889
- Kaiser, H., Specker, H., *Bewertung und Vergleich von Analyseverfahren*, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 1956, 149, 46/56
- Kawaguchi, H., Hasegawa, M., Mizuike, A., *Spectrochim. Acta, Part B*, 27, 1972, S. 205
- Kessler, W., Gebhardt, F., *Glastechn. Ber.*, 40, 1967, S. 194
- Kirchhoff, G., Bunsen, R., *Phil.Mag.*, 4, 20,1860, S. 89
- Kirchhoff, G., Bunsen, R., *Phil.Mag.*, 4, 22,1861, S. 329
- Kirchhoff, G., *Phil.Mag.*, 4, 20,1860, S. 1
- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Volume 3, pp.367-407, John Wiley & Sons, New York 1992
- Kirsch, B., Hanamura, S., Winefordner, *Spectrochim. Acta, Part B*, 39, 1984, S. 29
- Kiselev, A.V., Jazin, Y., I., *Gas Adsorption Chromatography*, Plenum Press, New York, 1969
- Kovacic, N., Ramus, T.L., *J. Anal. At. Spectrom.*, 7, 1992, S. 999
- Kováts, E., *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, S. 1915
- Krupp, E.M., Grümping, R., Furchtbar, U.R.R., Hirner, A.V., *Fresenius J Anal Chem*, 354, 1996, S.546-549

- Kustes, W.A., Moreland, C.G., Long, G.G., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 8, 1972, S. 695
- L'vov, B.V., *Ing. Fiz. Zhur.*, 11, 11, 1959, S. 56
- L'vov, B.V., *Ing. Fiz. Zhur.*, 11, 2, 1959, S. 44
- L'vov, B.V., *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, S. 761
- L'vov, B.V., *Spectrochim. Acta, Part B*, 24, 1969, S. 53
- Lambert, H., *Photometria, sive de mesurae gradibus luminis colorum et umbrae*, 1760
- Landolt, H., *Annalen*, 78, 1851, S. 91
- Lansens, P., Meuleman, C., Carais Laino, C., Baeyens, W., *Appl. Spectrosc.*, 7, 1993, S. 45
- Larson, G.F., Fassel, V.A., *Anal. Chem.*, 48, 1976, S. 1161
- Layman, L.R., Hieftje, G.M., *Anal. Chem.*, 47, 1975, S. 194
- Leis, F., Broekaert, J.A.C., *Spectrochim. Acta, Part B*, 39, 1984, S. 1459
- Leis, F., Broekaert, J.A.C., Waechter, H., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 333, 1989, S. 2
- Leis, F., Laqua, K., *Spectrochim. Acta, Part B*, 33, 1978, S. 727
- Limentani, G.B., Uden, P.C., *J. Chromatogr.*, 325, 1985, S. 53
- Lin, Y., Wang, X., Yuan, D., Yang, P., Huang, B., Zhuang, Z., *J. Anal. Atom. Spec.*, 7, 1992, S. 287
- Ling, X., Zhang, H., Bing, G., Jin, Q. *m Chim. Acta Sinica*, 48, 1990, S. 905
- Lobinski, R., Van Borm, W., Broekaert, J.A.C., Tschöpel, P., Tölg, G., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 342, 1992, S. 563
- Long, G.G., Doak, G.O., Freedman, L.D., *Journal of Amer. Chemical Soc.*, Vol 86, 1964, S. 209
- Long, G.L., Ducatte, G.R., Lancaster, *Spectrochim. Acta, Part B*, 49, 1994, S. 75
- Löwig, *Ibid.*, 75, 1850, S. 315
- Maier, L., Rochow, E.G., Fernelius, W.C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 1961, S. 213
- Margoshes, M., Scribner, B., *Spectrochim. Acta*, 15, 1959, S. 138
- Martin, A.J.P., Synge, R.L.M., *Biochem. J.*, 35, 1941, S. 91
- Massmann, H., *Méthodes Physiques d'Analyse*, 4, 1968, S. 193
- Massmann, H., *Spectrochim. Acta, Part B*, 23, 1968, S. 215
- Matsamura, Y., Okawara, R., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 5, 1969, S. 449
- Matsamura, Y., Shindo, M., Okawara, R., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 3, 1967, S. 219
- Matusiewicz, H., *Chem Anal.*, 40, 1995, S. 667
- Matusiewicz, H., *Spectrochim. Acta Rev.*, 13 (1), 1990, S. 47
- Matusiewicz, H., *Spectrochim. Acta, Part B*, 47, 1992, S. 1221
- Matusiewicz, H., Sturgeon, R.E., *Spectrochim. Acta, Part B*, 48, 1993, S. 515
- Matusiewicz, H., Sturgeon, R.E., *Spectrochim. Acta, Part B*, 48, 1993, S. 723
- Matusiewicz, H., *J. Anal. At. Spectrom.*, 8, 1993, S. 961
- Mavrodineanu, R., Hughes, R.C., *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, S. 1309
- McCleary, K.A., Ducatte, G.R., Renfro, D.H., Long, G.I., *Appl. Spectrosc.*, 47, 1993, S.994
- McCormack, A.J., Tong, S.C., Cooke, W.D., *Anal. Chem* 37, 1965, S. 1470
- McDaniel, M., Shendrikar, A.D., Reiszner, K.D., West, P.W., *Anal. Chem.*, 48, 1976, S. 2240
- McKenney, R. L., Sisler, H. H., *Inorg. Chem.*, 6, 1967, S. 1178
- McWhirter, R.W.P., in Huddleston, R.H. and Leonard, S.L., *Plasma Diagnostic Techniques*, Academic Press, New York, 1965, Kapitel 5

- Meinema, H.A., Martens, H.F., Noltes, J.G., *J. Organomet. Chem.*, 51, 1973, S. 223
- Meinema, H.A., Martens, H.F., Noltes, J.G., *J. Organomet. Chem.*, 110, 1976, S. 183
- Meinema, H.A., Noltes, J.G., *J. Organomet. Chem.*, 36, 1972, S. 313
- Mermet, in J.M., Boumans, P.W.J.M., *Inductively Plasma Emission Spectroscopy, Part II*, Wiley, New York, 1987, Kapitel 10
- Metals and Minerals Annual Review - 1994*, The Mining Journal Ltd, London 1994, S. 76
- Moisan, C.B., Beautry, C., LePrince, P., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 3, 1975, S. 55
- Moreland, C.G., Beam, R.J., *Inorg. Chem.*, 11, No 12, 1972, S. 3112
- Morgan, G.T., Davies, G.R., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 110, 1926, S. 523
- Moussounda, P.S., Ranson, P., Mermet, J.M., *Spectrochim. Acta, Part B*, 40, 1985, S. 641
- Mulligan, K.I.J., Hahn, M.H., Caruso, J.A., Fricke, F.L., *Anal. Chem.*, 51, 1979, S. 1935
- Murayama, S., *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, S. 5478
- Murayama, S., *Spectrochim Acta, Part B*, 25, 1970, S. 191
- Nakamura, K., Kinishita, S., Takatuki, H., "The origin and behaviour of lead, cadmium and antimony in MSN incinerators, Seminar on cycle and stabilization technologies of MSW incineration residues", 5-8 March 1996, Kyoto Research Park, Japan
- Nakashima, S., *Analyst*, 105, 1980, S. 732
- Nesmeyanov, A.N., Borisov, A.E., Novikova, N.V., Fedin, E.I., Petrovskii, P.V., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, 8, 1973, S. 1833
- P. Crowson, "Minerals Handbook 1992-1993", Stockton Press, New York 1992
- Parkes, D.A., Keyser, L.F., Kaufmann, F., *Astrophys. J.*, 149, 1967, S.217
- Parris; G.E., Brinckmann, F.E., *Environmental Science and Technology*, 1976, S.1128-1134
- Patel, B.M., Heithmar, E., Winefordner, J.D., *Anal. Chem.*, 59, 1987, S. 2374
- Pilarski, J., Waller, P., Pickering, W.F., *Water Air and Soil Pollut.*, 84, 1995, S.51
- Poluektov, N.S., Vitkun, R.A., Zelyukova, Y.V., *Zh. Anal. Khim.*, 19, 1964, S. 873
- Poluektov, N.S., Vitkun, R.A., *Zh. Anal. Khim.*, 18, 1963, S. 33
- Pullock, E.N., West, S.J., *At. Absorption Newslett.*, 12, 1973, S. 6
- Purnell, J.H., *J. Chem. Soc.*, 1960, 1268
- Quimby, B.D., Uden, P.C., Barnes, R.M., *Anal. Chem.*, 50, 1978, S. 2112
- Reimann, D.O., "Antimon (Sb) - im Abfall sowie quantitativer Vergleich zu weiteren Restabfallinhaltsstoffen" *Kurzbericht UO1/539A/AM*, Dezember 1995
- Reimann, D.O., "Heavy metals in domestic refuse and their distribution in incinerator residues", *Waste Management and Research* 7, 57-62, 1989
- Rheingold, A.L., Choudhury, P., El-Shazly, M.F., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 8 (5&6), 1978, S. 453
- Rigin, V.I., *Zh. Anal. Khim.*, 33, 1978, S. 1966
- Riviere, B., Mermet, J.M., Dernaz, D., *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 1988, S. 551
- Saager, R., *Metallische Rohstoffe von Antimon bis Zirkonium*, Bank Vontobel Verlag, Zürich 1984, S. 91
- Satzger, R.D., Fricke, F.L., Caruso, J.A., *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 1988, S. 319
- Schmidt, F.J., Royer, J.L., *Anal. Letters*, 6, 1973, S. 17
- Schmidt, W., *Elektron. Rundsch.*, 13, 1959, S. 404
- Schwedt, G., *Taschenatlas der Analytik*, Thieme Verlag Stuttgart 1991

- Schwedt, G., Taschenatlas der Analytik, Thieme Verlag, Stuttgart New York, 1992
- Seelig, M., Bings, N.H., Broekaert, J.A.C., Fresenius J. Anal. Chem., 360, 1998, S. 161
- Serravallo, F.A., Risby, T.H., Anal. Chem., 47, 1975, S. 2141
- Skogerboe, R.K., Coleman, G.N., Anal. Chem., 48, 1976, S. 611
- Skogerboe, R.K., Dick, D.L., Pavlica, D.A., Lichte, F.E., Anal. Chem., 47, 1975, S. 568
- Sloof, W., Bont, P.F.H., Hesse, J.M., Loos, B., "Exploratory Report Antimony and Antimony Compounds", Dutch National Institute of Public Health and Environmental Protection (R.I.V.M.), Report No. 710401020, October 1992
- Spencer, B.M., Rhagani, A.R., Winefordner, J.D., Appl. Spectrosc., 48, 1994, S. 643
- Struppe, H.G., in Leibnitz, E., Struppe H.G., Handbuch der Gaschromatographie, Geest & Portig KG, Leipzig, 1984, S. 83
- Szpunar-Lobinska, J., Ceulemans, M., Anal. Chim. Acta, 278, 1993, S. 99
- Tanabe, K., Haraguchi, H., Fuwa, K., Spectrochim. Acta, Part B, 38, 1983, S. 49
- Tapp, W., Van Calker, J., Fresenius Z. Anal. Chem., 198, 1963, S. 13
- Thompson, K.C., Thomerson, D.R., Analyst, 99, 1974, S. 595
- Thorne, A.P., Spectrophysics, Chapman and Hall, London, 1988
- Trivelpiece, A.W., Slow Wave Propagation in Plasma Waveguides, San Francisco Press, San Francisco, 1967
- Tsujii, K., Anal. Lett., 14, 1891, S. 181
- Tsujii, K., Anal. Lett., 14, 1891, S. 181
- Uchida, H., Berthaud, A., Winefordner, J.D., Analyst, 115, 1990, S. 933
- Ullmans Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 8, "Antimon und Antimonverbindungen", pp. 1-17, Verlag Chemie, Weinheim 1974
- Ulrich, N., Analytica Chimica Acta, 359, 1998, S.245-253
- Urasa, I.T., Ferede, F., Anal. Chem., 59, 1987, S. 1563
- van de Beck, A.I.M., Cornelissen, A.A.J., Aalders, T.G., Dutch National Institute of Public Health and Environmental Protection (R.I.V.M.), Report No738505007, 1989
- Van Deemter, J.J., Van Zuiderweg, F.J., Klinkenberg, A., Chem. Eng. Sci., 5, 1956, S. 271
- W. Funk, V. Dammann, G. Donnervert, Qualitätssicherung in der analytischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1. Auflage 1992
- Walsh, A., Spectrochim. Acta, 17, 1955, S. 108
- Wendt, R.H., Fasel, V.A., Anal. Chem., 37, 1965, S. 920
- Wohlens, C.C., ICP Inf. Newsletter, 10, No. 8, 1985, S. 593
- Woodson, T.T., Rev. Sci. Instrum., 10, 1939, S. 308
- Workmann, J.M., Fleitz, P.A., Fannin, H.B., Selisker, C.J., Caruso, J.A., Appl. Spectrosc., 42, 1988, S. 96
- Yamamoto, M., Murayama, S., Spectrochim. Acta, Part B, 23, 1967, S. 773
- Yamamoto, M., Urata, K., Murashige, K., Yamamoto, Y., Anal. Lett., 14, 1981, S. 21
- Yamamoto, M., Urata, K., Murashige, K., Yamamoto, Y., Spectrochim. Acta, 36 B, 21, 1981, S. 671
- Yamamoto, M., Yasuda, M., Yamamoto, Y., Anal. Chem., 57, 1985, S. 1382
- Zander, A.T., Anal. Chem., 58, 1986, S. 1139
- Zander, A.T., Hieftje, G.M., Appl. Spectrosc., 35, 1981, S. 357

Lebenslauf

Name: Maik Cordes
Anschrift: Von-Alten-Allee 15,
D-30449 Hannover
Geburtsdatum: 02.05.1969
Geburtsort: Nienburg/Weser, Deutschland
Familienstand: ledig

Ausbildung:

08/1981 - 05/1988 Albert-Schweitzer-Schule Nienburg/Weser mit dem Abschluß Abitur
10/1990 - 08/1996 Studium der Chemie, Universität Hannover
08/1996 Diplom Chemie
Thema: "Entwicklung eines chromatographischen Analysenverfahrens zur Bestimmung von Nichtmetallen in der Matrix Arsen"
09/1996- 04/2001 Promotion Universität Hannover
Thema: " Entwicklung von Analysenverfahren zur Bestimmung von Antimonspezies mit EC-HG-LT-GC-AAS und HG-CT-GC-MIP-AES "
02/2000 - 11/2000 Weiterbildung zum Euromanager, LEB Niedersachsen e.V.

Wehrdienst:

10/1988 - 09/1990 Reserveoffizieranwärterlaufbahn
10/1991 Beförderung zum Leutnant der Reserve

Berufliche Erfahrungen:

03/1991 - 04/1991 Befristete Einstellung in der Produktion bei der Kali-Chemie AG
Werk Nienburg/Weser
01/1995 - 09/1995 Studentische Hilfskraft am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der
Universität Hannover
11/1996 - 10/1999 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der
Universität Hannover
09/2000 - 11/2000 3-monatiges Praktikum bei SGS Laboratoire Crépin (Rouen, Frankreich)

Hannover, den 30.04.2001

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich,

Maik Cordes, geboren am 02. Mai 1969 in Nienburg/Weser, an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertation nicht bereits als Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet worden ist.

Hannover, den 06.04.2001

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich,

Maik Cordes, geboren am 02. Mai 1969 in Nienburg/Weser,
an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und alle Hilfsmittel
angegeben habe.

Hannover, den 06.04.2001