

Institut für Anorganische und Analytische Chemie

der Technischen Universität München

**Entwicklung und Optimierung von
modernen Probenvorbereitungsmethoden zur
Ultraspurenbestimmung umweltrelevanter Elemente
mittels Graphitofenatomabsorptionsspektrometrie**

Kerstin Boch

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. H. Schmidbaur

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. M. Schuster

2. Univ.-Prof. Dr. A. Türler

Die Dissertation wurde am 25.11.2002 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät am 21.01.2003 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2000 bis August 2002 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Schuster am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München.

Besonderen Dank schulde ich **Herrn Prof. Dr. M. Schuster** für das mir entgegengebrachte Vertrauen und Wohlwollen, sowie für die interessante Aufgabenstellung und die mir gewährte wissenschaftliche Freiheit.

Dank

Mein Dank gilt:

meinen derzeitigen und früheren Kollegen aus dem Arbeitskreis, Herrn F. Geistmann, Frau C. Hahn, Herrn A. Leopold, Frau S. Püttmer, Herrn A. Rether, Herrn S. Ringmann, Herrn S. Schlumberger, Herrn Dr. F. Vilsmeier und Frau S. Weber.

Herrn Dr. G. Schlemmer und Herrn P. Kainrath vom Bodenseewerk, Perkin-Elmer GmbH für die materielle und ideelle Unterstützung, sowie für das rege Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur für die Möglichkeit, die instrumentellen Einrichtungen des Lehrstuhls zu nutzen.

Frau H. Froh für Ihre wertvollen Hilfestellungen und immerwährende Unterstützung bei der Bewältigung administrativer Probleme.

Herrn M. Barth sowie seinen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern für die Durchführung der Elementaranalysen.

allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts, deren Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

allen Studenten, die im Rahmen ihrer Praktika wertvolle Untersuchungen durchgeführt haben.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern für die liebevolle und großzügige Unterstützung, die mir diese Ausbildung ermöglicht hat.

Verwendete Abkürzungen

a	Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion
A-s	<i>Absorbance seconds</i>
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AES	Atomemissionsspektrometrie
AFS	Atomfluoreszenzspektrometrie
AS	Autosampler
ASB	Arsenobetain
b	Steigung der Kalibrierfunktion
bidest.	bidestilliert
BOC	<i>Baseline Offset Correction</i>
c	Konzentration
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>
cm	Zentimeter
CNRC	<i>Conseil national de recherche Canada</i>
CRM	<i>Certified Reference Material</i>
DAN	2,3-Diaminonaphtalin
DEBT	N,N-Diethyl-N'-benzoylthioharnstoff
DMA	Dimethylarsonsäure
E	Energie
ED ₅₀	<i>effective dose</i> (entspricht der Konzentration an Komplex- verbindung, bei der die Zellvitalität um 50% reduziert wird)
EDL	<i>Electrodeless Discharge Lamp</i>
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EF	Empfindlichkeitssteigerung
ETA	elektrothermische Atomisierung
FAAS	Flammenatomabsorptionsspektrometrie

FI	Fließinjektion
FIA	Fließinjektionsanalyse
FIAS	Fließinjektionsanalysensystem
FS	Fettsäuren
Gew.-%	Gewichtsprozent
GFA	Gas-Flüssig-Abscheider
GFAAS	<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
GHz	Gigahertz
h	<i>hour</i>
HCL	<i>Hollow-cathode lamp</i>
HG	Hydridgenerierung
HPA	<i>High Pressure Asher</i>
HR	<i>high resolution</i>
I.D.	Innendurchmesser
IC	Ionenchromatographie
ICES	<i>International Council for the Exploration of the Sea</i>
ICP	<i>Inductive Coupled Plasma</i>
ID	<i>Indirect Detection</i>
INAA	instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse
Kfz	Kraftfahrzeug
KHP	Kaliumhydrogenphthalat
konz.	konzentriert
L	Länge
LA	Laseraktiviert
LAFS	Laseratomfluoreszenzspektrometrie
LD ₅₀	50 % der letalen Dosis
LS	Linolensäure
min	Minute
mA	Milliampère
ml	Milliliter

µl	Mikroliter
mm	Millimeter
MMA	Monomethylarsinsäure
MS	Massenspektrometrie
MW	Mittelwert
n	Anzahl der Meßwerte
N	Gesamtanzahl aller Messungen im Kalibrierexperiment
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
n.b.	nicht bekannt
N _c	Anzahl der Mehrfachmessungen eines Kalibrierpunktes
n.d.	nicht durchgeführt
N _k	Anzahl der Kalibrierstandards
N _L	Loschmidt'sche Zahl
nm	Nanometer
N _p	Anzahl der Mehrfachmessungen der Probe
NWG	Nachweisgrenze
OES	optische Emissionsspektrometrie
P1	Pumpe 1
P2	Pumpe 2
P	statistische Sicherheit, Konfidenzniveau
p.a.	<i>per analysis</i>
PAA	Phenylarsonsäure
PE	Polyethylen
PFA	Perfluoroalkoxy
PGM	Platingruppenmetalle
PKW	Personenkraftwagen
PMD	<i>Pressure Microwave Decomposition</i>
PS	Probenschlaufe
RP	<i>Reversed Phase</i>
RS	Reaktionsschlaufe

PTFE	Polytetrafluoroethylen
PTFM	Polytetrafluorometoxil
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RNAA	Neutronenaktivierungsanalyse nach radiochemischer Trennung
RS	Reaktionsschlaufe
s	Standardabweichung / Sekunde
silikat.	silikatisch
SRM	Standardreferenzmaterial
subb.	<i>subboiled</i>
s_{x0}	Verfahrensstandardabweichung
s_y	Reststandardabweichung
t	Schranke der t-Verteilung
TFM	Tetrafluorometoxil
THGA	<i>Transversely Heated Graphite Tube Atomizer</i>
TI	thermische Ionisation
TOC	<i>Total Organic Carbon</i>
TPA-Cl	Tetraphenylarsoniumchlorid
TU	Technische Universität
TXRF	<i>Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis</i>
USA	<i>United States of America</i>
U	Umdrehung
UV	Ultraviolett
V	Volumen
VB	Vertrauensbereich
W	Watt
w/v	<i>weight / volume</i>
WD	Wellenlängen dispersiv
WHO	<i>World Health Organization</i>
x	abhängige Variable
\bar{x}	Mittelwert der x_i

x_c	eingestellte Konzentration beim Aufstellen einer Wiederfindungsfunktion
x_f	gefundene Konzentration beim Aufstellen einer Wiederfindungsfunktion
x_i	Konzentrationswert der i-ten Messung des Kalibrierexperiments
XRF	<i>X-Ray Fluorescence Analysis</i>
y	unabhängige Variable
\hat{y}	$a + bx$
y_i	Einzelmesswert der i-ten Messung des Kalibrierexperiments
\bar{y}_i	Mittelwerte der Messungen eines Standards im Kalibrierexperiment
\hat{y}_i	$a + bx_i$
\bar{y}_{N_p}	Mittelwert aus den Einzelmessungen der Probe
zert.	zertifiziert

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2	Moderne Probenvorbereitungstechniken.....	4
2.1	Allgemeines	4
2.2	Aufschlussmethoden	7
2.2.1	Übersicht über verschiedene Aufschlussstechniken.....	7
2.2.2	Mikrowellenunterstützter Probenaufschluss.....	10
2.3	Fließinjektionsanalyse	13
2.3.1	Hydridgenerierung im Fließinjektionssystem.....	13
2.3.2	Säulenbasierte Analytanreicherung im Fließinjektionssystem ..	14
3	Graphitofenatomabsorptionsspektrometrie.....	15
3.1	Allgemeines	15
3.2	Moderne Simultan-GFAAS-Geräte	20
3.3	Nachweisempfindlichkeit.....	21
3.4	Vor- und Nachteile gegenüber anderen instrumentellen Methoden.	22
3.5	Kombination der Fließinjektionstechnik mit der AAS	24
3.5.1	Allgemeines.....	24
3.5.2	Kopplung der FI-Hydridtechnik mit der AAS.....	25

4	Allgemeines zu Arsen und Selen.....	28
4.1	Arsen	28
4.1.1	Vorkommen und Verteilung in der Umwelt.....	28
4.1.2	Arsen in marinen Proben	30
4.1.3	Verwendung.....	32
4.1.4	Toxikologische Eigenschaften.....	32
4.1.5	Verfahren zur Spuren- und Ultraspurenbestimmung	36
4.2	Selen	40
4.2.1	Vorkommen und Verteilung in der Umwelt.....	40
4.2.2	Verwendung.....	42
4.2.3	Toxikologische Eigenschaften.....	43
4.2.4	Verfahren zur Spuren- und Ultraspurenbestimmung	45
5	Bestimmung von Arsen und Selen in Umweltproben .	49
5.1	Aufgabenstellung.....	49
5.2	Entwicklung und Optimierung eines Aufschlussverfahrens für die Bestimmung von Arsen in Umweltproben.....	51
5.2.1	Probleme bekannter Aufschlussmethoden und Aufgabenstellung	51
5.2.2	Vorgehensweise.....	53
5.2.3	Untersuchungen wässriger Arsenmodellösungen.....	54
5.2.4	Validierung anhand zertifizierter Referenzmaterialien.....	58
5.2.5	Analytische Parameter	63
5.2.6	Zusammenfassung.....	64

5.3	Optimierung eines HG-FIA-Systems für die direkte Messung von Arsen (V) in oxidativen Aufschlusslösungen.....	65
5.3.1	Problemstellung und Vorgehensweise	65
5.3.2	Untersuchung wässriger As(V)-Standardlösungen	66
5.3.3	Validierung anhand zertifizierter Standardreferenzmaterialien..	73
5.3.4	Vergleich der analytischen Parameter der FI-Hydridentgenierung aus As(III)- / As (V)-Lösungen.....	74
5.3.5	Zusammenfassung.....	76
5.4	Entwicklung eines Analysenverfahrens für die simultane Messung von Arsen und Selen mittels FI-HG-GFAAS	77
5.4.1	Problemstellung und Vorgehensweise	77
5.4.2	Untersuchung der Interferenzen beider Analyten anhand wässriger Lösungen.....	78
5.4.3	Bestimmung der optimalen Reduktionsbedingungen für Selen..	82
5.4.4	Optimierung des Messverfahrens für die Simultanbestimmung	86
5.4.5	Zusammenfassung der optimalen Parameter für die FI-HG-GFAAS Messung der Simultanmessung.....	90
5.4.6	Untersuchung der Vollständigkeit des Aufschlusses für Selen .	91
5.4.7	Blindwerte des Gesamtverfahrens	92
5.4.8	Validierung des Analysenverfahrens anhand eines zertifizierten Referenzmaterials.....	92
5.4.9	Zusammenfassung.....	93

6	Allgemeines zu Palladium	94
6.1	Vorkommen in der Umwelt.....	94
6.2	Verwendungsgebiete und Eintragsquellen	95
6.3	Toxikologische Eigenschaften	100
6.4	Verfahren zur Spuren- und Ultraspurenbestimmung	101
6.4.1	Instrumentelle Nachweisverfahren	101
6.4.2	Trenn- und Anreicherungsverfahren	102
7	Bestimmung von Palladium in Straßenstaub	104
7.1	Aufgabenstellung	104
7.2	Optimierung und Validierung eines Aufschlussverfahren für die Ultraspurenbestimmung von Palladium	105
7.2.1	Probleme bekannter Aufschlussverfahren und Vorgehensweise	105
7.2.2	Mikrowellenunterstütztes Aufschlussverfahren	107
7.2.3	Validierung des Verfahrens.....	108
7.2.4	Analytische Daten	111
7.3	Untersuchung des Palladiumgehalts in Straßenstaubproben	112
7.3.1	Übersicht der untersuchten Proben.....	112
7.3.2	Matrixcharakterisierung.....	113
7.3.3	Palladiumkonzentrationen in Straßenstaub.....	115
7.4	Zusammenfassung	117
8	Zusammenfassung.....	118

9	Anhang	121
9.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	121
9.2	Experimentelle Durchführung zur Bestimmung von Arsen und Selen in Umweltproben.....	122
9.2.1	Modellösungen und zertifizierte Referenzmaterialien.....	122
9.2.2	Probenaufschluss.....	123
9.2.3	Vorreduktion von Arsen(V) zu Arsen(III)	124
9.2.4	Vorreduktion von Selen(VI) zu Selen(IV)	125
9.2.5	Kalibrierung.....	125
9.2.6	FI-HG-GFAAS-Messparameter	126
9.3	Experimentelle Durchführung zur Bestimmung von Palladium in Straßenstaub	128
9.3.1	Probennahme, Probenherkunft und Probenvorbereitung.....	128
9.3.2	Mikrowellenunterstützter Probenaufschluss.....	128
9.3.3	Matrixcharakterisierung.....	130
9.3.4	Kalibrierung und Messparameter	130
9.4	Statistische Grundlagen.....	132
9.4.1	Bewertung analytischer Ergebnisse.....	132
9.4.2	Bewertung statistischer Fehler.....	133
9.4.3	Ermittlung der Verfahrenskenndaten aus einer Kalibrierfunktion	134
9.4.4	Erkennen systematischer Fehler.....	139

9.5	Geräte.....	141
9.5.1	Palladiananreicherung und Hydridgenerierung	141
9.5.2	Detektion.....	141
9.5.3	Sonstige Geräte	141
9.6	Chemikalien	142
10	Literatur	143

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Bedeutung der chemischen Analytik hat seit Mitte des letzten Jahrhunderts stark zugenommen, wobei wachsende Ansprüche vor allem an die Nachweisempfindlichkeit und die Schnelligkeit von Analyseverfahren gestellt werden. Beides resultiert hauptsächlich aus dem zunehmenden Einsatz der Analytik in der Mikroelektronik, der Werkstoffforschung, aber auch der medizinischen Labor Diagnostik sowie der Umweltforschung und Überwachung von Schadstoffen.

Der Einsatz instrumenteller Nachweismethoden zur Elementbestimmung ermöglicht zwar ein Erfassen vieler Analyten in sehr niedrigen Konzentrationen, ist jedoch meist auf einfach zusammengesetzte, klare Probenlösungen beschränkt. Häufig treten bei Anwesenheit unvollständig zersetzter Matrixbestandteile Störungen der Analysenmethode auf. Daher nimmt die Probenvorbereitung, größtenteils bestehend aus Probennahme, -aufschluss, Analytabtrennung oder -anreicherung, eine Schlüsselstellung in der modernen Ultraspurenanalytik ein. Verschiedene Weiterentwicklungen der Aufschlusstechnik zielen vor allem auf eine Automatisierbarkeit für den Einsatz in Routineanalysenverfahren. Die sehr häufig eingesetzten Nassaufschlussverfahren lassen sich einfach durch zeit- und temperaturgesteuerte Systeme automatisieren und den jeweiligen Anforderungen anpassen. Die Qualität eines Aufschlussverfahrens für den Ultraspurenbereich ist abhängig von der Vollständigkeit der Mineralisierung, sowie der Minimierung von Kontaminationen und Analytverlusten. Die zusätzliche Forderung nach möglichst kurzen Probenvorbereitungszeiten und einer einfachen Handhabung erklärt den verstärkten Einsatz der mikrowellenunterstützten Druckaufschlusstechnik in den letzten Jahren.

Eine direkte instrumentelle Bestimmung von Analyten im Ultraspurenbereich in komplex zusammengesetzten Aufschluslösungen ist oft aufgrund von Interferenzen und anderen Störeffekten oder wegen zu niedriger Analytgehalte nicht möglich. In solchen Fällen ist eine Abtrennung und / oder Anreicherung des Analyten sinnvoll. Dazu kann auf die Fließinjektionsanalysetechnik zurückgegriffen werden, welche die Vorteile der Automatisierbarkeit mit dem Arbeiten im geschlossenen System verbindet.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung von Probenvorbereitungsmethoden für Umweltproben, die für spezielle, umweltrelevante Analyten ein schnelles, mikrowellenunterstütztes Aufschlussverfahren mit einer anschließenden Abtrennung und Anreicherung des Analyten in einem Fließinjektionsanalytensystem (FIAS) verbinden und so eine störungsfreie Bestimmung im Ultraspurenbereich ermöglichen.

Die schweren Elemente der V. und VI. Hauptgruppe werden sehr effektiv als gasförmige „Hydride“ aus einer flüssigen Probenmatrix abgetrennt. Die Hydridgenerierung (HG) kann dabei vollautomatisch in einem Fließinjektionsanalytensystem (FIAS) erfolgen. Diese Methode wird seit einigen Jahren mit der Graphitofenatomabsorptionsspektrometrie (*engl. Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*, GFAAS) gekoppelt, wobei die gebildeten Hydride direkt in einem mit Iridium beschichteten Graphitrohr abgefangen werden. Die Kombination von Matrixabtrennung im FIA-System mit der Analytanreicherung in einem Graphitofen ist eine weit verbreitete und sehr empfindliche Methode zur Bestimmung dieser Elemente. Die Anreicherung des Analyten führt zum Absenken der Nachweisgrenze in den ng l^{-1} Bereich [1].

Wichtig für den Einsatz dieser Methode ist das gelöste Vorliegen der Analyten als hydridbildende Spezies. Arsen ist in biologischen Materialien in Form organischer Verbindungen vorhanden, wobei einige arsenorganische Verbindungen eine besonders hohe Oxidationsbeständigkeit aufweisen und sich so dem Nachweis mittels Hydridgenerierung entziehen. Im Vergleich zu Landtieren und –pflanzen enthalten marine Organismen besonders hohe Arsenwerte und eine der stabilsten, natürlichen arsenorganischen Verbindungen, das Arsenobetain. Zunächst wird daher ein mikrowellenunterstütztes Aufschlussverfahren zur vollständigen Mineralisierung von marinen Proben erarbeitet, das sich zur anschließenden Bestimmung von Arsen mittels Hydridgenerierung in einem FIA-System eignet. Dabei spielen die eingesetzten Aufschlussreagenzien eine besondere Rolle.

Mit neuen, simultan arbeitenden Atomabsorptionsspektrometern ist es prinzipiell möglich mehrere Elemente gleichzeitig zu bestimmen, jedoch sind derzeit nur für wenige Analyten Standardverfahren bekannt. Die simultane Bestimmung der beiden Hydridbildner Arsen und Selen konnte aufgrund ihrer unterschiedlichen Oxidationsstufen und der auftretenden Interferenzen bei der FI-HG-GFAAS-Messung bisher noch nicht erfolgreich durchgeführt werden. Beide Elemente zählen jedoch zu umweltrelevanten Analyten, deren Grenzwertüberwachung in vielen Proben aufgrund ihrer toxischen Eigenschaften von großer Wichtigkeit ist. Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Entwicklung einer Methode zur simultanen Bestimmung von Arsen und Selen in biologischen Proben mittels FI-HG-GFAAS.

Die Kombination eines geeigneten Aufschlussverfahrens mit einem FI-Anreicherungssystem spielt auch bei der Bestimmung von Palladiumspuren in Umweltproben eine Schlüsselrolle. In den letzten Jahren wurde sehr intensiv an der Entwicklung von Methoden zur Überwachung dieses Elements in Umweltproben gearbeitet, da der Palladiumeintrag in die Umwelt durch den verstärkten industriellen Einsatz in den letzten zwanzig Jahren deutlich gestiegen ist. Unter anderem ist Straßenstaub eine wichtige Probenmatrix, in der sich die Emission des Palladiums aus Autokatalysatoren verfolgen lässt. Die starke Adsorption von Palladium an Silikaten erfordert hier einen geeigneten, vollständigen Aufschluss. Die relevanten Konzentrationen in diesen Proben liegen im $\mu\text{g kg}^{-1}$ -Bereich [2], was eine einfache und direkte Bestimmung von Palladium derzeit unmöglich macht. Im Arbeitskreis wurde daher ein selektives Verfahren zur Anreicherung von Palladium in einem FIA-System entwickelt, welches auf der Komplexbildung des Palladiums in einer Mikrosäule basiert. Aufgrund dieser selektiven Anreicherung und der Abtrennung aller Matrixbestandteile ist eine störungsfreie Messung des Analyten mit verschiedenen Instrumentalmethoden möglich [3].

Ziel ist daher die Entwicklung einer mikrowellenunterstützten Aufschlussmethode, die sich zur anschließenden Anreicherung des Palladiums mit dem genannten FIA-System eignet, wobei vor allem die Validierung des Verfahrens wichtig ist. Diese ist besonders schwierig, da weder zertifizierte Standardreferenzmaterialien, noch palladiumfreie Proben gleicher Matrixzusammensetzung zur Verfügung stehen.

2 Moderne Probenvorbereitungstechniken

2.1 Allgemeines

Die Entwicklung leistungsfähiger instrumenteller Analysemethoden in der Elementanalytik führte auch zu einer Weiterentwicklung der Probenvorbereitung, da viele der neu entwickelten, hochempfindlichen Methoden ihre volle Nachweisstärke nur in einfach zusammengesetzten, klaren Probenlösungen oder erst nach Abtrennung und Anreicherung des Analyten zeigen. Daher wird heute den Gebieten der Aufschluss-, Abtrenn- und Anreicherungstechniken eine wichtige Rolle in der Analytik beigemessen, was die Automatisierung von Probenvorbereitungssystemen in den letzten Jahren zur Folge hatte.

Das Überführen schwerlöslicher Substanzen in säure- oder wasserlösliche Verbindungen und / oder die Mineralisierung organischer Bestandteile wird als Aufschließen der Probe bezeichnet. Dies bewirkt, im Gegensatz zum Lösen, eine chemische Veränderung der Ausgangssubstanzen bzw. der Matrix insgesamt. [4] Das Aufschlussverfahren als Teil der Probenvorbereitung ist daher in der modernen Elementanalytik von maßgebender Bedeutung für den Gesamtanalysenprozess. Die Anforderungen an den Aufschluss hängen stark von der gewählten Analysemethode, dem Analyt selbst, der Probenmatrix und der Konzentration des Analyten ab. In vielen Fällen ist ein in Lösung bringen der Probe ausreichend. Wird jedoch im Spuren- oder Ultraspurenbereich gearbeitet, treten häufig Störungen der Analysemethoden auf. Diese können entweder durch nicht vollständig zersetzte Matrixbestandteile, wie z.B. durch organische Verbindungen bei elektroanalytischen Bestimmungen, aber auch durch ein Adsorbieren des Analyten an z.B. silikatischen Oberflächen, ausgelöst werden. In solchen Fällen ist ein Totalaufschluss der Probe nötig, um richtige und präzise Ergebnisse zu erhalten.

Die Qualität eines Aufschlussverfahrens für den Ultraspurenbereich wird somit vor allem durch die Vollständigkeit des Aufschlusses erreicht. Ebenso wichtig ist die Minimierung von Kontaminationen und Analytverlusten während des Verfahrens. Außerdem spielen Zeit- und Reagenzienbedarf insbesondere bei Routineanalysenverfahren eine große Rolle, da hier neben einer kurzen Probenvorbereitungszeit auch die einfache und sichere Handhabung der Reagenzien gegeben sein muss.

Ein zusätzliches Absenken der Bestimmungsgrenze vieler Analyten kann durch eine Abtrennung der Probenmatrix oder die selektive Anreicherung des Analyten erreicht werden. Die vollautomatisierbare Technik der Fließinjektionsanalyse eignet sich nach dem Aufschluss fester Proben besonders, da sie im Vergleich zu Batch-Techniken sehr viele Vorteile bietet:

- bis zu zwei Größenordnungen geringerer Verbrauch an Reagenzien und Probe
- höhere Empfindlichkeit
- höherer Probendurchsatz aufgrund leichter Automatisierbarkeit
- geringes Kontaminationsrisiko durch Arbeiten im geschlossenen System
- hohe Reproduzierbarkeit.

Erstmals wurde die FIA-Technik 1975 von *Ruzicka* und *Hansen* [5] beschrieben. Danach wird ein vorgegebenes, genau definiertes Volumen (diskretes Volumen) einer flüssigen Probe in einen kontinuierlich fließenden, unsegmentierten Strom eines geeigneten Lösungsmittels injiziert [6]. Die injizierte Probe bildet eine Zone, die sich reproduzierbar und zeitlich konstant mit dem Trägerstrom vermischt („kontrollierte Dispersion“ [7]).

Eine etwas allgemeinere Definition der FI-Analyse, die auch neuere Techniken, wie z.B. das Hydrid-AAS-Verfahren und Anreicherungssysteme als FIA-Techniken einschließt, wurde von *Fang* [8] gegeben: Die Fließinjektionsanalyse ist „eine nicht-chromatographische Fließanalysetechnik, bei der Probe und Reaktionszone in einem Fließsystem unter thermodynamischen Nicht-Gleichgewichtsbedingungen reproduzierbar gehandhabt werden.“

Die Probenzone kann entweder direkt in den Detektor transportiert werden, oder der eigentliche Analyt wird erst durch Zuleiten einer geeigneten Reagenzlösung erzeugt, wie es beim Hydrid-AAS-Verfahren der Fall ist [7,9].

Die Fließinjektionstechnik findet in Kombination mit verschiedenen instrumentellen Nachweismethoden, wie z.B. der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), der optischen Emissionsspektrometrie nach Anregung mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) wie auch der Massenspektrometrie nach Anregung mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) breite Anwendung.

In den folgenden Kapiteln werden verschiedene Aufschlussmethoden und FIA-Techniken näher beschrieben.

2.2 Aufschlussmethoden

2.2.1 Übersicht über verschiedene Aufschlussstechniken

Aufschlussarten lassen sich systematisch nach dem Phasenzustand des Aufschlussmittels in Schmelzaufschlüsse, Nassaufschlüsse und Aufschlüsse durch Verbrennung einteilen. Abbildung 1 zeigt eine Übersicht der verschiedenen Anwendungen dieser drei Aufschlussarten.

Schmelzaufschlüsse		Nassaufschlüsse		Aufschlüsse durch Verbrennung		
Offenes System	Geschlossenes System	Offenes System	Geschlossenes System	Dynamisches System	Offenes System	Geschlossenes System
alkalisch sauer oxidierend reduzierend sulfurierend		alkalisch sauer oxidierend nicht oxidierend		trocken im Sauerstoffstrom mit aktivierten Sauerstoff		
Hauptsächlich anorganische Matrices: Mineralien, Oxide, Silicate, schwerlösliche Metalle		Anorganische, organische und biologische Matrices		Mineralstoff-, Elementaranalysen, organische Matrices		

Abbildung 1 Schematische Übersicht verschiedener Aufschlussarten und ihrer Anwendungen

Im Folgenden wird auf die in Abbildung 1 dargestellten Verfahren näher eingegangen.

2.2.1.1 Schmelzaufschlüsse

Schmelzaufschlüsse werden hauptsächlich für mineralische Proben eingesetzt. Aber auch organische Substanzen können im geschlossenen System beispielsweise mit Na_2O_2 in einer *Parr*-Bombe aufgeschlossen werden. Für die Elementspurenanalytik sind Schmelzaufschlüsse eher ungeeignet, da die eingesetzten Aufschlussreagenzien, wie z.B. Alkalicarbonate und Alkalihydroxide meist nicht die erforderliche Reinheit besitzen. Zudem schränkt der resultierende, sehr hohe Salzgehalt der Messlösungen die Auswahl eines geeigneten Analyseverfahrens sehr ein.

2.2.1.2 Aufschlüsse durch Verbrennung

Verbrennungsverfahren werden im Allgemeinen für die Elementaranalyse eingesetzt. Das Verbrennen von organischen Proben in Sauerstoff unter erhöhtem Druck in einer kalorimetrischen Bombe wurde erstmals vor ca. 100 Jahren von *Berthelot* beschrieben. Heute wird dieses Verfahren aufgrund der einfachen Handhabung hauptsächlich in der Lebensmittelkontrolle eingesetzt. Dabei wird die Probe in einem offenen Gefäß z.B. in einem Muffelofen bis auf ca. 500°C erhitzt.

Der Nachteil dieser Methode liegt in den inhomogenen Veraschungsvorgängen, die zu Analytverlusten durch Verflüchtigung oder Einbrennen der Probe in die Gefäßwand führen.

Eine neuere Technik ist die Kalt-Plasma-Veraschung, die mit in einem Hochfrequenzfeld aktiviertem Sauerstoff arbeitet. Im entstehenden Sauerstoffplasma kann die organische Probe schon bei 150°C durch kurzlebige Sauerstoffradikale oxidiert werden. Diese Variante ist aufgrund der geringen Kontaminationsgefahr insbesondere für die Ultrapurenanalytik von Vorteil.

2.2.1.3 Nassaufschlussverfahren

In der Routineanalytik sind Nassaufschlussverfahren sehr gebräuchlich, da sie sich leicht automatisieren lassen. Die optimale Veraschung kann in einem zeit- und temperaturgesteuerten System erfolgen. Als offenes System sei hier exemplarisch die *Kjedahl*-Apparatur genannt, als geschlossenes System der Hochdruckverascher (engl. *High Pressure Asher*, HPA) nach *Knapp* [10]. Der Vorteil des nassen Aufschlusses in der Elementspurenanalytik liegt in der Verwendung konzentrierter Säuren, die in sehr hoher Reinheit im Handel erworben werden können, oder durch isotherme Oberflächenverdampfung unterhalb der Siedetemperatur gereinigt werden. Dadurch werden Kontaminationen der aufzuschließenden Probe minimiert.

Wird ein Nassaufschluss im geschlossenen System durchgeführt, ergeben sich zwei weitere wichtige Vorteile:

- Auch Proben mit flüchtigen Analyten können ohne Verlust aufgeschlossen werden.
- Die bei der Erwärmung entstehenden gasförmigen Zerfallsprodukte der organischen Matrix, wie z.B. Kohlendioxid, und die Aufschlusschemikalien können nicht entweichen. Dadurch baut sich ein Druck auf, der den Siedepunkt der eingesetzten Säuren erhöht und somit die Aufschluss-temperatur in der Proben-Reagenzienlösung steigert.

Die Zersetzung der Probe kann durch UV-Bestrahlung, thermische Anregung oder durch Mikrowellenanregung herbeigeführt werden. Die UV-Bestrahlung hat sich besonders bei der voltammetrischen Schwermetallanalyse bewährt und wird meist unter Zusatz von oxidierenden Säuren oder Wasserstoffperoxid durchgeführt. In Abwässern kann auf diese Weise eine vollständige Zersetzung der organischen Matrix erfolgen. Auch flüssige Lebensmittel werden häufig mittels UV-Bestrahlung aufgeschlossen.

Beim konventionellen Nassaufschluss wird die Probenlösung mit konvektiv übertragener Wärme thermisch angeregt (Sekundärerhitzung). Nach diesem Prinzip arbeiten beispielsweise die bereits genannten Hochdruckaufschlussgeräte (HPA) nach *Knapp* [10]. Der Innendruck von maximal 120 bar wird durch Anlegen eines Außendrucks kompensiert, wodurch maximale Temperaturen von 320°C erreicht werden können. Dies erlaubt eine Zerstörung organischer Matrices auf einen Restkohlenstoffgehalt von weniger als 0,5 Gew.-%. Nachteil dieser Methode ist die relativ lange Verfahrensdauer von 180 min.

Eine weitere Möglichkeit der Anregung ist die Mikrowellenstrahlung, die im Gegensatz zur konventionellen Technik direkt zur Erwärmung der Probe führt (Primärheizung). Der mikrowellenunterstützte Nassaufschluss wird im folgenden Kapitel genauer beschrieben.

2.2.2 Mikrowellenunterstützter Probenaufschluss

2.2.2.1 Wirkung von Mikrowellenstrahlung

Mikrowellenstrahlung ist eine Hochfrequenzstrahlung im Bereich von 1 bis 100 GHz und durchdringt Nichtleiter wie Glas, Quarz, Sinterkeramik und spezielle Kunststoffe, während sie von Metallen reflektiert wird. In einem Wellenlängenbereich von 5 bis 1 cm regt Mikrowellenstrahlung Rotationen von Dipolen und Molekularbewegungen an, kann aber Bindungen nicht aufspalten. Bei der Relaxation der angeregten Moleküle wird schließlich Wärme frei. [11,12]

In Abbildung 2 ist exemplarisch der Effekt von Mikrowellenstrahlung auf Wasser und Dimethylsulfoxid graphisch dargestellt.

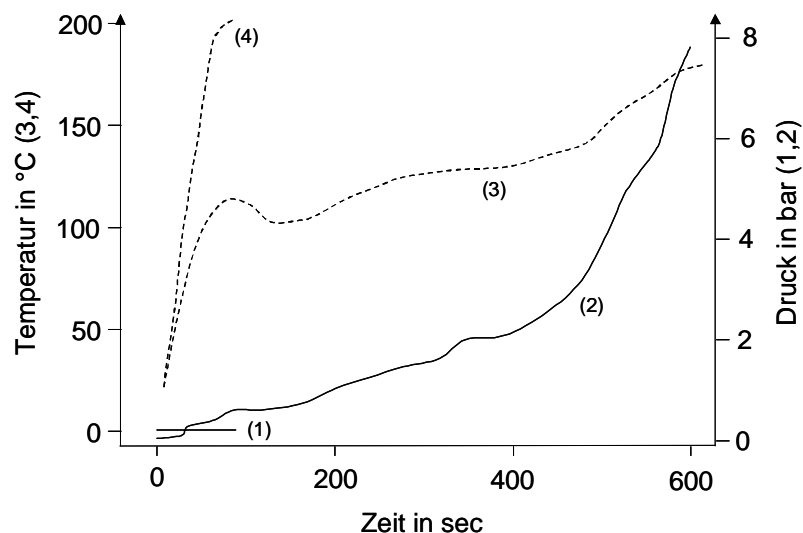


Abbildung 2 Effekt der Einwirkung von Mikrowellenstrahlung auf den Gasdruck (1,2) und die Temperatur (3,4) von Dimethylsulfoxid (1,4) und Wasser (2,3) [13]

Die Wechselwirkung der Mikrowellenstrahlung mit polaren Molekülen führt innerhalb weniger Sekunden zu einer starken Erwärmung der Probe und im Falle von wässrigen Proben im geschlossenen System zu einem schnellen Anstieg des Gasdrucks.

2.2.2.2 Einsatz der Mikrowellenstrahlung in der Probenvorbereitung

Die direkte Energieübertragung auf die einzelnen Moleküle der Probe und somit die wesentlich schnellere und gleichmäßigere Erwärmung des Materials führt zu erheblich kürzeren Aufschlusszeiten im Vergleich zu konventionellen Methoden. Daher wurde die mikrowellenunterstützte Probenvorbereitung in den letzten Jahren in allen Bereichen der Analytik erprobt und eingesetzt [14-18]. Zunächst fand sie hauptsächlich in offenen Systemen zur Feuchtigkeitsanalyse [19] und zum Nassaufschluss biologischer und geologischer Materialien [20,21] Anwendung. 1983 wurden dann erstmals die Vorteile des geschlossenen Druckaufschlusses und der schnellen Mikrowellenanregung vereint [22,23]. Seither hat die Zahl der publizierten Methoden insbesondere für spezielle Anwendungen stark zugenommen. Eine gute Literaturübersicht für den mikrowellenunterstützten Aufschluss von geologischen, biologischen, botanischen und Lebensmittelproben liefern *Frank E. Smith et al.* [15] und *Kathryn J. Lamble et al.* [24].

2.2.2.3 Kommerzielle Mikrowellenaufschlusssysteme

Mikrowellengeräte mit Maximalleistungen zwischen 500 und 1200 W und einfacher Druck- und / oder Temperatursteuerung sind seit etwa 15 Jahren kommerziell erhältlich. Die erreichbaren maximalen Druck- und Temperaturwerte sind vor allem von den verwendeten Aufschlussgefäßen abhängig. Als Gefäßmaterialien eignen sich nur mikrowellentransparente, chemisch inerte und druckfeste Materialien. Polytetrafluoroethylen (PTFE) lässt sich beispielsweise in Stützgefäßen bei Temperaturen bis zu 230°C einsetzen. Bei höheren Temperaturen von bis zu 300°C eignen sich Quarz und Polytetrafluorometoxil (PTFM), ein modifizierter Polytetrafluoroethylenkunststoff, der Methoxygruppen enthält. Die maximale Druckbeständigkeit und somit der maximale Arbeitsbereich von Mikrowellenaufschlusssystemen liegt daher bei 80 bar. Diese im Vergleich zum HPA niedrigeren Druck- und Temperaturwerte erfordern eine bessere Abstimmung der Aufschlussreagenzien um eine vollständige Mineralisierung organischer Proben zu erzielen.

2.2.2.4 MULTIWAVE Mikrowellenaufschlusssystem

Das in dieser Arbeit verwendete mikrowellenunterstützte Probenvorbereitungssystem „MULTIWAVE“ der Firma Anton Paar / Perkin-Elmer kann für den raschen und vollständigen nasschemischen Aufschluss organischer und anorganischer Materialien eingesetzt werden [25-27]. Das Kernstück des Geräts ist der Rotor, der mit maximal 6 Druckgefäßen beladen werden kann und durch die Drehung eine gleichmäßige Bestrahlung der Proben gewährleistet. Abbildung 3 zeigt den Aufbau des Rotors und der Druckgefäße.

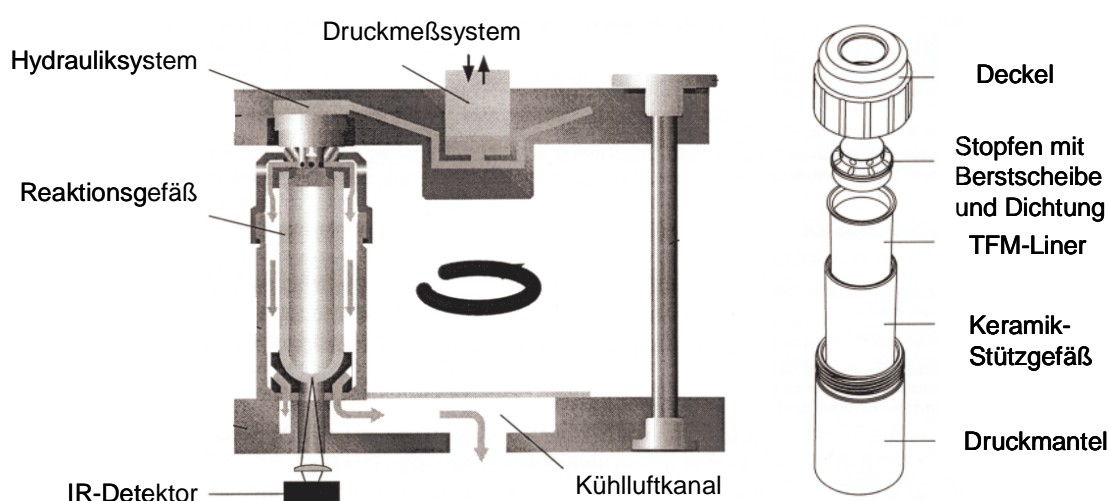


Abbildung 3 Schematischer Aufbau des MULTIWAVE-Rotor und der Druckgefäße

Das MULTIWAVE misst während des Aufschlussprogramms sowohl den entstehenden Gefäßdruck wie auch die Temperatur der Aufschluslösungen. Für die Druckmessung ist in der oberen Rotorplatte über jedem Reaktionsgefäß ein Hydraulikkolben angebracht. Der Druck, der dem jeweils höchsten Gefäßdruck entspricht, wird über sternförmige Hydraulikkanäle an einen elektronischen Drucksensor weitergegeben. Der Sensor ist gegen Mikrowellenstrahlung abgeschirmt in der Mitte der Rotoroberplatte angebracht. Bei Überschreiten des Maximaldrucks wird die Mikrowellenleistung zurückgeregelt bzw. kurz abgeschaltet. Der im Mikrowellengerät eingebaute Infrarot-Sensor misst einmal pro Umdrehung im Bodenbereich der Reaktionsgefäße die Temperatur. Eine automatische Positionserkennung ermöglicht die Zuordnung des Temperaturverlaufs einer bestimmten Probe.

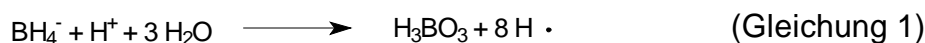
2.3 Fließinjektionsanalyse

2.3.1 Hydridgenerierung im Fließinjektionssystem

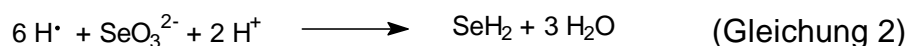
Bei den schweren Elementen der V. und VI. Hauptgruppe bedient man sich zur Abtrennung der Analyten schon lange der Bildung gasförmiger Hydride in reduktiven, wässrigen Lösungen, z.B. bei der *Marshschen* Probe [28]. Die Kopplung der Hydridgenerierung mit der FI-Technik wurde erstmals 1982 von *Åström* [29] zur Bestimmung von Bismut mittels AAS eingesetzt. Seither hat sich das Verfahren für alle hydridbildenden Elemente etabliert. Prinzipiell müssen die Elemente zur effektiven Bildung der Hydride im FIAS in anorganischer Form vorliegen. Dabei ist auch die Oxidationsstufe entscheidend für die Quantität der Hydridbildung und somit für die Empfindlichkeit des Nachweises [30].

Heute wird die Hydridgenerierung im FIAS meist in salzsaurer Lösung mittels Natriumborhydrid durchgeführt. Die Reduktion von Selenit zu Selenwasserstoff verläuft z.B. nach folgendem Mechanismus: [31]

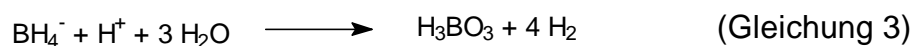
- Bildung von naszierenden Wasserstoff als Reduktionsmittel



- Reduktion von Selenit zu Selenwasserstoff



- Wasserstoffentwicklung



Die entstehenden gasförmigen Hydride werden mit einem Inertgasstrom zur Detektion, wie z.B. der ICP-MS, der ICP-OES, der AAS und auch der GFAAS transportiert.

2.3.2 Säulenbasierte Analytanreicherung im Fließinjektionssystem

Trennungen, die auf Ionenaustausch oder Adsorption beruhen, finden schon lange sowohl in der anorganischen als auch der organischen Analytik Anwendung. Erstmals wurde die Säulenreicherung im Fließinjektionsanalytensystem 1983 von *Olsen et al.* [32] beschrieben. Diese erste Methode war für die Kopplung mit FAAS entwickelt, heute werden jedoch säulenbasierte Anreicherungen im FIAS auch vielen anderen Detektionsverfahren, wie z.B. Photometrie, Leitfähigkeits-, Fluoreszenzmessungen oder auch GFAAS vorgeschaltet. [33]

Für die Anreicherung im FIAS werden meist Mikrosäulen verwendet, deren Sorbensmaterial an die jeweiligen Spezies angepasst sein muss. Die Akkumulation von Metallionen erfordert eine selektive Umsetzung der zu quantifizierenden Ionen. Diese kann bereits bei der Probenvorbereitung, beispielsweise dem Aufschluss mit Salzsäure und der daraus resultierenden Bildung anionischer Chlorokomplexe, erfolgen. Eine andere Möglichkeit ist die Umsetzung im FI-Analysezyklus, beispielsweise nach Injektion eines Komplexbildners. Die Vorteile der FI-Anreicherungstechnik ergeben sich aus der großen Vielfalt der Anwendungsmöglichkeiten und der einfachen Handhabung solcher Systeme. Durch geeignete Auswahl von Sorbens, Komplexbildner und Elutionsmittel lassen sich viele verschiedene Systeme erzeugen und somit große Selektivität aufbauen. Bei der Integration von Säulen in das FIA-System muss jedoch die Leistung der Pumpen und die Stabilität der Schläuche berücksichtigt werden, da sich in Abhängigkeit vom Sorbens und der Packungsdichte ein Druck im System aufbaut.

Der wichtigste Parameter bei der FI-Anreicherungstechnik ist der Anreicherungsfaktor, auch Empfindlichkeitssteigerung genannt. Diese ist gegeben als das Verhältnis der Analytkonzentration im Konzentrat zur Konzentration in der Ursprungsprobe. Ist eine Anreicherung nötig, so ist die Konzentration in der Ursprungsprobe jedoch nicht bekannt und kann aufgrund des sehr niedrigen Analytgehalts nicht direkt bestimmt werden, weshalb eine experimentelle Bestimmung des Anreicherungsfaktors normalerweise nicht möglich ist. Eine gute Annäherung wird erreicht, indem das Verhältnis zwischen der Steigung der Kalibriergeraden ohne und mit Anreicherung aufgestellt wird [34].

3 Graphitofenatomabsorptionsspektrometrie

3.1 Allgemeines

Das Prinzip der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) beruht auf der Resonanzabsorption von Strahlung durch Atome. Dazu wird eine Probe zunächst durch thermische Behandlung in Atome oder Elementionen umgewandelt. Eine Möglichkeit ist die Atomisierung einer flüssigen, fein zerstäubten Probe in einer Flamme. Jedoch hat dieses Zerstäuber-Brenner-System zahlreiche Nachteile, zu denen unter anderem das hohe Probenvolumen von einigen Millilitern zählt. Der Verdünnungsfaktor beträgt $10^5 - 10^6$ und bestimmt die Dichte des atomaren Dampfes. Diese wirkt sich auf das Absorptionsvermögen bzw. die Nachweisempfindlichkeit aus. [35] Aufgrund dieser Nachteile des Zerstäuber-Brenner-Systems wurde schon früh nach Methoden zur elektrothermalen Atomisierung (ETA) gesucht, heute meist Graphitofen-AAS (engl. *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*, GFAAS) genannt.

Der erste Graphitrohrföfen wurde bereits 1959 von L'vov [36,37] entwickelt. Dieser war 10 cm lang, innen mit Tantal ausgekleidet und von einer Argonkammer umschlossen [38]. Von L'vov wurden verschiedene Forderungen an einen idealen Graphitrohrföfen gestellt:

- schnelle und vollständige Verdampfung und Atomisierung des zu bestimmenden Elements
- ruhige Gasphase während der Atomisierung
- zeitlich und räumlich konstante Temperatur der Rohroberfläche und des Gasraums.

Diese Forderungen lassen sich in der Praxis nicht vollständig erfüllen, jedoch haben verschiedene Entwicklungen die heutigen Öfen dem Ideal nähergebracht. Schon 10 Jahre nach dem von L'vov entwickelten Föfen wurde von *Massmann* [39,40] ein vereinfachter Graphitrohrföfen vorgestellt, von dem sich die jetzigen Öfen kaum unterscheiden.

Ein typisches Graphitrohr heute ist ein offenes zylindrisches Rohr, welches senkrecht zur Zylinderachse eine zusätzliche Bohrung zur Probeneingabe besitzt. Das Rohr ist zwischen 2 und 5 cm lang und hat einen Innendurchmesser von weniger als 1 cm. Das austauschbare Graphitrohr wird im Ofen zwischen zwei zylindrischen, elektrischen Kontakten aus Graphit eingesetzt. Über eine Widerstandsheizung kann die Temperatur sehr genau im Bereich von 20°C bis 3000°C geregelt werden. Zwei Inertgasströme, meist Argon, umströmen das Graphitrohr außen und innen. Der äußere Strom verhindert das Eindringen von Außenluft und damit das Veraschen des Graphits, während der innere Strom an den beiden Enden in das Rohr und aus der Probeneingabeöffnung fließt und dadurch die beim Veraschen der Probenmatrix entstandenen Dämpfe aus dem Rohrofen transportiert. [4,35,41] Eine annähernd zeitlich und räumlich konstante Temperatur der Rohroberfläche und des Gasraums wird durch die L'vov-Plattform gewährleistet. Diese ist ebenfalls aus Graphit und liegt mit kleinst möglicher Kontaktfläche auf dem Graphitrohr unterhalb der Öffnung zum Probeneintrag. Erst wenn das Graphitrohr und die Gasphase die maximale Temperatur erreicht haben, wird die Plattform mit der Probe durch das heiße Gas aufgeheizt und der Analyt in eine thermisch stabile Umgebung hinein atomisiert. Dies ist für eine reproduzierbare und störungsfreie Messung notwendig, da der Atomdampf sonst an kälteren Stellen wieder kondensiert und zu Empfindlichkeitsverlusten führt. Eine gleichmäßigere Temperaturverteilung im Graphitrohr lässt sich zusätzlich durch eine Querbeheizung erreichen. Abbildung 4 zeigt ein kommerziell erhältliches querbeheiztes Graphitrohr. [41]

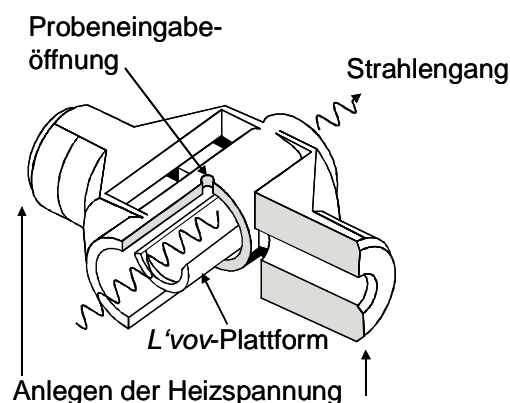


Abbildung 4 Querbeheiztes Graphitrohr mit integrierter L'vov-Plattform [42]

Eine dünne Beschichtung des Graphits mit pyrolytischem Kohlenstoff versiegelt die Poren des natürlichen Graphits [35] und verhindert so eine Diffusion des Analyten in die Rohrwand, was zu höheren Absorptionssignalen und besserer Reproduzierbarkeit führt.

Im Gegensatz zur Flammen-AAS müssen nur einige Mikroliter einer Probe in ein Graphitrohr dosiert und bei niedriger Temperatur eingedampft werden. Durch die elektrische Widerstandsheizung wird das Graphitrohr auf eine höhere Temperatur gebracht und die Probenmatrix verascht. Danach wird der Strom schnell erhöht und somit Temperaturen zwischen 2000°C und 3000°C erreicht, was zu einer Atomisierung der Probe innerhalb weniger Millisekunden bis Sekunden führt. Während des Atomisierungsschrittes wird der innere Gasstrom abgestellt und die Absorptionsmessung findet statt.

Abbildung 5 zeigt ein typisches Temperaturprogramm der GFAAS.

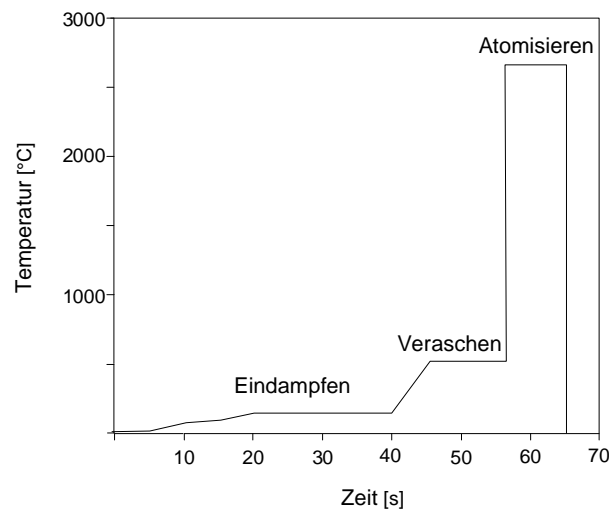


Abbildung 5 *Typisches Temperaturprogramm der GFAAS mit den Schritten Eindampfen, Veraschen und Atomisieren*

Die genaue Steuerung der Temperatur bei der GFAAS ermöglicht die Erstellung eines jeweilig optimalen Programms zur Trocknung, Veraschung und Atomisierung verschiedenster Proben.

Trotz der vielen Weiterentwicklungen der Graphitrohröfen wird das Messsignal durch Lichtstreuung und unspezifische Absorption stark gestört. Diese Störungen lassen sich durch Untergrundkompensation und die Abtrennung von Begleit-substanzen vor der Messung beheben. In der Praxis werden vier verschiedene Methoden zur Kompensation des Untergrunds angewendet:

- Untergrundkompensation mit einem Kontinuumstrahler (z.B. Deuteriumlampe)
- Ausnutzung des *Zeemann*-Effekts
- Verwendung von Hohlkathodenlampen, die mit hohen Stromstärken gepulst werden
- ergänzende Messung einer Linie nahe der Absorptionslinie, die aber vom Analyten nicht geschwächt wird.

Vor allem die beiden ersten Methoden sind weit verbreitet, wobei die Verwendung einer *Zeeman*-Untergrundkompensation gegenüber einem Kontinuumstrahler auch die Kompensation des strukturierten Untergrunds ermöglicht.

Unter dem *Zeeman*-Effekt versteht man die Aufspaltung der Energieniveaus der Atome in einem Magnetfeld. Je nach Übergang und Stärke des Magnetfeldes wirkt sich die Aufspaltung in einer Wellenlängenänderung von 2 pm bis 10 pm aus. Im einfachsten Fall, dem sogenannten normalen *Zeeman*-Effekt, spaltet sich die Resonanzlinie eines Elements jeweils in drei Linien auf, eine π -Komponente und zwei σ -Komponenten. (vgl. Abbildung 6)

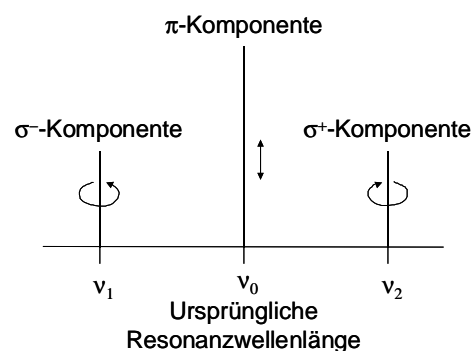


Abbildung 6 Aufspaltung der Resonanzlinien beim normalen Zeeman-Effekt [43]

Die π -Komponente hat dieselbe Wellenlänge wie die ursprüngliche Absorptionslinie und ist parallel zum Magnetfeld polarisiert. Die σ -Komponenten sind gegenüber der π -Komponente erhöht bzw. erniedrigt und gegenläufig zirkular polarisiert. Die Achsen der zirkularen Wellen sind ebenfalls parallel zum Magnetfeld ausgerichtet.

Für die Untergrundkompensation wird entweder ein permanentes Magnetfeld von etwa 1 Tesla senkrecht zum Strahlengang (transversale Beobachtungsrichtung) angelegt und ein rotierender Polarisator lässt abwechselnd parallel und senkrecht polarisiertes Licht in die Atomisierungseinrichtung. In paralleler Stellung des Polarisators zum Magnetfeld beobachtet man elementspezifische Atomabsorption und nichtspezifische Schwächung der π -Komponente. Bei senkrechter Stellung des Polarisators zum Magnetfeld wird dagegen nur die unspezifische Untergrundabsorption erfasst, da die σ -Komponenten durch das Magnetfeld aufgespalten sind. Oder es wird mit einem Wechselfeld gearbeitet und das Magnetfeld ist dabei parallel zur Strahlungsrichtung (longitudinale Beobachtungsrichtung) angeordnet. Bei ausgeschaltetem Magnetfeld wird die Summe aus spezifischer und unspezifischer Absorption auf der Resonanzwellenlänge gemessen. Bei eingeschaltetem Magnetfeld wird auf der Resonanzwellenlänge nur unspezifische Absorption gemessen.

3.2 Moderne Simultan-GFAAS-Geräte

Die GFAAS war lange Zeit eine Einzelelementmethode, moderne Simultan-AAS-Geräte ermöglichen heute jedoch die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Elemente. Durch Verwendung von Mehrelement-Hohlkathodenlampen und/oder das Vereinigen der Strahlen mehrerer Hohlkathoden- oder elektrodenloser Glimmentladungslampen können bis zu sechs verschiedene Elemente gleichzeitig bestimmt werden. Abbildung 7 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Simultan-AAS-Geräts.

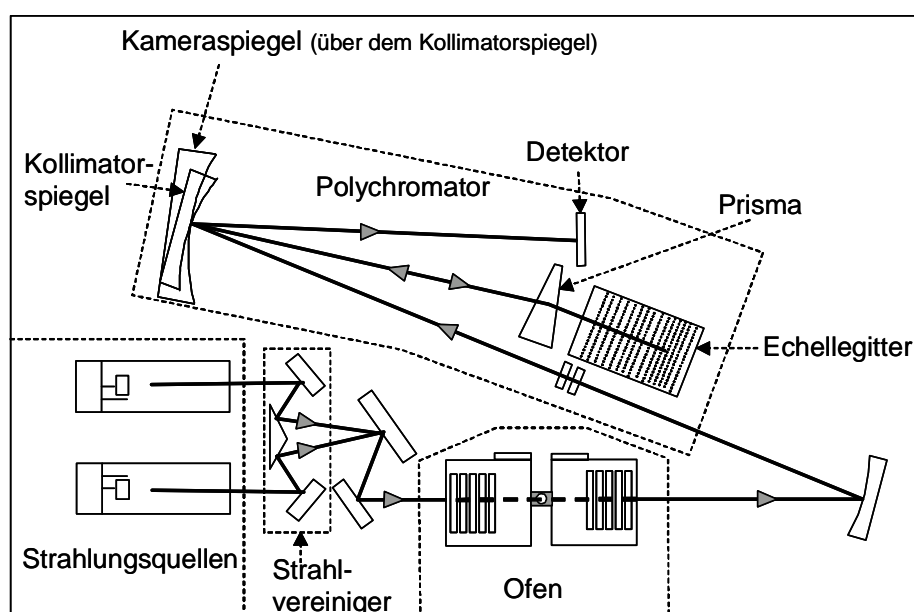


Abbildung 7 Schematischer Aufbau eines Simultan-AAS-Geräts

Die Simultan-AAS-Geräte arbeiten mit Polychromatoren, die mithilfe eines Echelle-Gitters ein zweidimensional hochaufgelöstes Spektrum auf dem Detektor erzeugen. Der bewegliche Kameraspiegel kann jede Wellenlänge zwischen 190 nm und 900 nm auf eine der Detektordioden abbilden. Als Detektoren eignen sich elektronische Halbleiter-Detektoren an denen ein Netz von Mikroelektroden angebracht ist (Charge-Coupled Device (CCD)). Neben dem Vorteil der gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Elemente wird durch das optische System außerdem die Nachweisempfindlichkeit für einige Analyten gesteigert. [43]

3.3 Nachweisempfindlichkeit

Prinzipiell kann die Nachweisempfindlichkeit einer kalibrierbedürftigen Methode aus der Steigung der Kalibriergeraden berechnet werden. In der Atomabsorptionsspektrometrie wird jedoch auch oft die charakteristische Masse als Maß für die Empfindlichkeit bezüglich eines Analyten angegeben. Sie ist definiert als die Menge an Analyt, die 1 % des Lichts absorbiert und deshalb 99 % Transmission erzeugt. Dieser Wert entspricht einer Extinktion von $(-\log(0,99)=) 0,0044$ A-s, weshalb die charakteristische Masse in pg Analyt / 0,0044 A-s angegeben wird.

Eine Übersicht einiger charakteristischer Massen bei der Bestimmung mittels GFAAS ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1 Charakteristische Massen einiger Elemente bei der Bestimmung mittels GFAAS [44]

<i>Element</i>	<i>Charakteristische Masse in pg / 0,0044 A-s</i>
As	40
Bi	60
Ge	25
Ir	232
Pb	30
Pd	52
Pt	220
Rh	24
Ru	45
Sb	55
Se	45
Sn	90
Te	50

3.4 Vor- und Nachteile gegenüber anderen instrumentellen Methoden

Die GFAAS ist eine der empfindlichsten Methoden der Elementspurenanalytik. Abbildung 8 zeigt Nachweisgrenzen und Messbereiche der wichtigsten Instrumentalmethoden der analytischen Chemie.

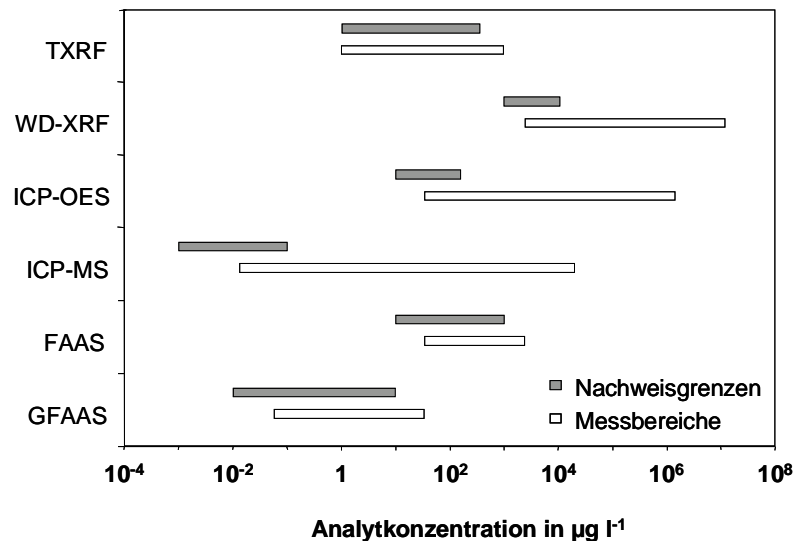


Abbildung 8 Nachweisgrenzen und Messbereiche verschiedener Instrumentalmethoden (in verdünnten, wässrigen Lösungen) [41,45]

Die angegebenen Bereiche gelten für optimale Messbedingungen, d.h. der Analyt liegt in einer verdünnten, wässrigen Lösung vor, die keine Störkomponenten enthält. Ein Nachteil der GFAAS ist der relativ kleine Messbereich, was jedoch für die Ultrapurenanalytik nicht relevant ist. Lediglich die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *Inductive Coupled Plasma-Mass Spectrometry*, ICP-MS) erreicht für einige Analyten niedrigere relative Nachweisgrenzen als die GFAAS.

Mit der GFAAS lassen sich ca. 50 Elemente im Spurenbereich bestimmen, wobei eine gleichzeitige Bestimmung von bis zu 6 Elementen mithilfe moderner Simultan-AAS-Geräte möglich ist. Die ICP-MS ist eine Multielementmethode und kann weit mehr Elemente bestimmen. Dennoch wird bei einigen Analyten die GFAAS der ICP-MS vorgezogen, insbesondere wenn spektrale Interferenzen durch andere Elementisotope und Molekülonen mit gleichem oder ähnlichem Masse-/Ladungsverhältnis auftreten.

Die Präzision der angesprochenen Instrumentalverfahren liegt im Bereich zwischen 0,5 % und 5 %. Diese Angabe bezieht sich auf die Standardabweichung berechnet aus wiederholten Messungen einer identischen Probe. Dabei wird zur Maximierung der Präzision im Konzentrationsbereich um den Faktor 100 über der Nachweisgrenze gearbeitet. Die beste Präzision von maximal 0,5 % erreicht die Wellenlängen dispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (*engl. X-Ray Fluorescence, XRF*). Lediglich klassische nasschemische Verfahren und die Isotopenverdünnungs-Massenspektrometrie erreichen eine noch niedrigere relative Präzision. Moderne GFAAS-Geräte liegen im Bereich von 1 % bis 2 %.

3.5 Kombination der Fließinjektionstechnik mit der AAS

3.5.1 Allgemeines

Erste Methoden in denen die FI-Analyse mit der AAS gekoppelt wurden erschienen 1979 von *Wolf et al.* [46] und *Yoza et al.* [47]. In den folgenden Jahren stieg die Zahl der Veröffentlichungen mit FI-AAS-Kopplung sehr stark an, 1994 waren beispielsweise über 600 Publikationen erschienen [48]. Abbildung 9 zeigt in welche Bereiche sich die Forschung auf diesem Gebiet einteilen lässt und gibt den jeweiligen prozentualen Anteil der Publikationen an.

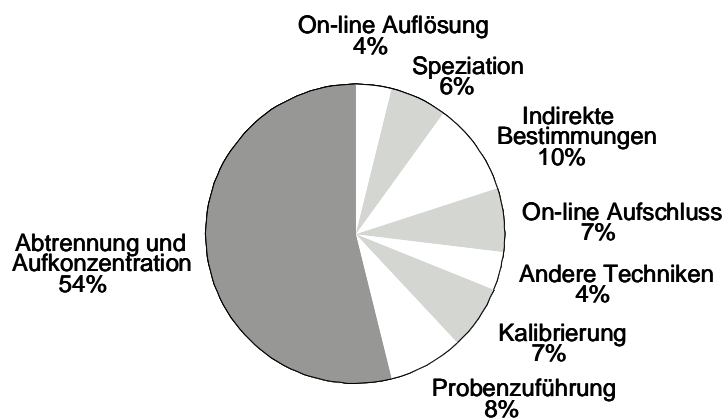


Abbildung 9 Anteile der 1994 erschienenen Publikationen mit FI-AAS-Kopplung einzelner Anwendungsbereiche [48]

Es ist deutlich zu erkennen, dass insbesondere die Abtrennung und Anreicherung von Analyten häufig mit der FI-AAS durchgeführt wird. Einige der neu entwickelten Techniken gelten bereits als etablierte Routineverfahren. Dazu kann die FI-Hydridgenerierung mit anschließender Bestimmung mittels AAS gezählt werden. Diese Kopplung wird im Folgenden näher beschrieben.

3.5.2 Kopplung der FI-Hydridtechnik mit der AAS

Die Hydridtechnik zur Abtrennung von Analyten der V. und VI.-Hauptgruppe ist in Kapitel 2.3.1 bereits beschrieben worden. Die Kopplung dieser Technik mit einer nachweisstarken instrumentellen Methode wurde erstmals von *Holak* [49] 1969 eingesetzt: in einer salzsauren Lösung wurde Arsen durch Zink zu Arsenwasserstoff reduziert, dieses mittels Inertgasstrom ausgetrieben und einem Atomabsorptionsspektrometer zugeführt.

Die Anwendung der Hydridtechnik in der AAS erfordert nicht nur die Überführung des jeweiligen Elements in ein flüchtiges Hydrid, sondern auch eine leichte Zersetzbarkeit des Hydrid zur Bestimmung. Die in Tabelle 2 aufgeführten Elemente besitzen diese Eigenschaften und lassen sich somit mittels Hydridverfahren atomabsorptionsspektrometrisch bestimmen.

Tabelle 2 *Mittels HG-AAS bestimmbare Elemente und deren Hydride [50]*

<i>Element</i>	<i>Hydrid</i>	<i>Siedepunkt des Hydrids</i> <i>in °C</i>
Ge	GeH ₄	-88,4
Sn	SnH ₄	-52,0
Pb	PbH ₄	-13,0
As	AsH ₃	-62,5
Sb	SbH ₃	-17,0
Bi	BiH ₃	16,8
Se	SeH ₂	-4,3
Te	TeH ₂	-2,3

Zur Atomisierung der Hydride eignen sich sowohl Diffusionsflammen, beheizte Quarzrohre (HG-AAS-Verfahren) als auch Graphitrohröfen (HG-GFAAS-Verfahren) [30].

Durch das Abtrennen der Probenmatrix und die Anreicherung des Analyten wird das Nachweisvermögen der AAS stark gesteigert. Spektrale Interferenzen und Interelementstörungen durch nicht-hydridbildende Elemente werden vollständig beseitigt. Eine Bestimmung im Ultraspurenbereich mittels Hydridgenerierungs-AAS (HG-AAS) lässt sich für die Elemente Sn, As, Sb, Bi, Se und Te durchführen. [51]

Der Vergleich der Bestimmungsgrenzen zwischen dem HG-AAS-Verfahren mit der Atomisierung in einer Quarzküvette und der direkten Bestimmung eines Analyten ohne Hydridbildung in einer Probenlösung mittels GFAAS in Tabelle 3 zeigt in den meisten Fällen deutlich niedrigere Werte bei Anwendung der Hydridtechnik.

Tabelle 3 *Bestimmungsgrenzen einiger hydridbildender Elemente bei der HG-AAS (50 ml Messlösung) im Vergleich zur direkten GFAAS ohne Hydridbildung (100 µl Messlösung) [30]*

<i>Element</i>	<i>Bestimmungsgrenze in ng l⁻¹</i>	
	<i>HG-AAS</i>	<i>GFAAS</i>
Sn	500	200
As	20	300
Sb	100	200
Bi	20	200
Se	20	1000
Te	20	200

Allerdings schränken Gasphaseninterferenzen, die während der Atomisierung in der Quarzküvette auftreten können den Arbeitsbereich der HG-AAS ein. Bei der Kombination der GFAAS mit der Hydridtechnik können diese Störungen minimiert werden, da im Graphitrohrföfen wesentlich höhere Atomisierungstemperaturen von etwa 2000 °C (im Vergleich zu 1000 °C in der beheizten Quarzküvette) erreicht werden. Daraus resultieren erheblich günstigere thermodynamische Bedingungen für freie Atome. [52]

Bei der HG-GFAAS werden die Hydride in-situ im Graphitrohr abgefangen, was zunächst durch Vorheizen des Graphits erreicht wurde. Als erste veröffentlichten *Drasch et al.* [53] 1980 dieses Konzept. Sie leiteten AsH_3 in ein auf 370°C vorgeheiztes Graphitrohr. *Lee* [54] beschäftigte sich zwei Jahre später mit dem Abfangen von Bismuthydrid in einem auf 350°C vorgeheizten Graphitofen und konnte dabei zeigen, dass zwar 61% des generierten Bismuthydrid zur Graphitoberfläche transportiert werden, aber nur 11% abgefangen werden [55].

Die Arbeiten von *Sturgeon et al.* [56-62] waren ausschlaggebend zur Etablierung des in-situ-Abfangen von Hydriden in Graphitrohren. In zahlreichen Studien wurde die katalytische Reaktivität von Platingruppenmetallen untersucht, welche eine effektive Abscheidung der Hydride bei Temperaturen zwischen 200 und 400°C durch dissoziative Chemisorbtion ermöglichen. Dabei wird das katalytisch aktive Edelmetall als Salzlösung in den Graphitofen pipettiert und durch Aufheizen des Ofens von der Graphitoberfläche zu elementarem Metall reduziert. Die vollständige Automatisierung dieser Methode kann bei Verwendung von Iridium erreicht werden [63-65], da hier eine Erneuerung der Ofenbeschichtung erst nach einigen hundert Messzyklen notwendig ist. Ebenso eignen sich andere carbidbildende Elemente wie Zr, Nb, Ta und W [66].

Die so erreichte Anreicherung des Analyten im Graphitrohr führt zu einer weiteren Absenkung der absoluten Nachweisgrenzen für hydridbildende Elemente in den Bereich von etwa 1 ng l^{-1} [52]. Weitere Vorteile dieser Methode sind die einfache Handhabung dieser Technik und die flexiblen Probenvolumina [67].

4 Allgemeines zu Arsen und Selen

4.1 Arsen

4.1.1 Vorkommen und Verteilung in der Umwelt

Arsen ist ein ubiquitäres Spurenelement, das in der Erdkruste vor allem in Form von Sulfiden und Oxiden in einer Konzentration von $1,8 \text{ g t}^{-1}$ zu finden ist. Die häufigsten arsenhaltigen Mineralien sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4 Übersicht der häufigsten arsenhaltigen Mineralien [68]

<i>Mineral</i>	<i>Formel</i>	<i>Arsengehalt in %</i>
Arsenpyrit	FeAsS	46
Löllingit	Fe As ₂	73
Oripigment	As ₂ S ₃	61
Realgar	As ₄ S ₄	70

Durch das Schmelzen von Erzen und die Verbrennung fossiler Kraftstoffe gelangen flüchtige Arsenverbindungen in die Atmosphäre [69-71]. In Tabelle 5 sind Arsengehalte unterschiedlich belasteter Umgebungsluft aufgelistet.

Tabelle 5 Arsengehalte unterschiedlich belasteter Umgebungsluft [72]

<i>Umgebung</i>	<i>Durchschnittlicher Arsengehalt in der Luft in ng m⁻³</i>
unbelastet	≤ 1
städtisches Gebiet	1 - 20
stark urbanisiertes Gebiet mit intensiver Kohleverbrennung	70 - 500
Nähe zu Kupfer- oder Bleihütten	500 - 5000

Durch den Niederschlag setzen sich diese Arsenverbindungen ab [73] und werden somit von Flora und Fauna aufgenommen [74]. Eine natürliche Emission von Arsen in die Biosphäre findet über den Eintrag löslicher und suspendierter fester Arsenverbindung in Quellen und Flüsse statt [75-77]. Dort können Werte zwischen 0,06 und 3,58 $\mu\text{g As l}^{-1}$ auftreten [78]. In Tabelle 6 sind die Emissionsraten für Arsen in die Umwelt aus natürlichen und anthropogenen Quellen gegenübergestellt.

Tabelle 6 Globale Emissionsraten für Arsen in die Umwelt [79]

<i>Quellen</i>	<i>Durchschnittliche Emissionsraten in 10^6 kg pro Jahr</i>
Natürlich:	
Vulkane	7
Biologische Aktivität	0,26
Verwitterung	0,24
Waldbrände	0,16
Meeresnebel	0,14
Gesamt	7,8
Anthropogen:	
Kupferproduktion	13
Eisen- und Stahlproduktion	4,2
Blei- und Zinkproduktion	2,2
Agrochemikalien	1,9
Holzverbrennung	0,60
Verbrennungen in der Landwirtschaft	0,56
Kohleverbrennung	0,55
Müllverbrennung	0,43
Chemische Produktion	0,20
Baumwollgrenierung	0,023
Erzbergbau	0,013
Erdöl	0,004
Gesamt	23,7

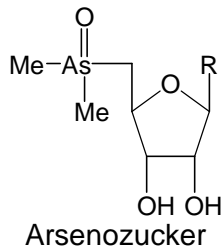
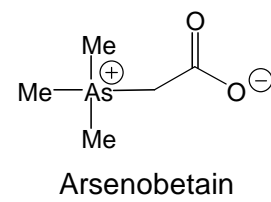
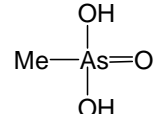
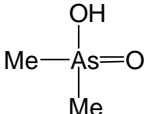
Alle Organismen nehmen Arsen über die Nahrungskette auf, wobei der menschliche Körper im Durchschnitt etwa $0,25 \text{ mg As kg}^{-1}$ enthält und Meeresorganismen die höchsten Konzentrationen ($2,7 - 8,9 \text{ mg As kg}^{-1}$) aufweisen [80]. Es wird vermutet, dass der geringe Phosphatgehalt des Meerwassers einen biologischen Anreicherungsmechanismus für essentielle Mengen Phosphat erfordert und somit auch im Meerwasser enthaltenes Arsenat verstärkt von Meeresorganismen aufgenommen wird. Unter physiologischen Bedingungen können die Arsenverbindungen nicht aber die Phosphorverbindungen reduziert und biomethyliert werden. Arsenorganische Verbindungen können so z.T. ausgeschieden werden oder werden weiter metabolisiert und im Organismus angereichert, was das Auftreten verschiedener Organoarsenverbindungen als Naturstoffe in marinen Proben erklärt. [81]

Im folgenden Kapitel wird genauer auf die Organoarsenverbindungen in Meeresproben eingegangen.

4.1.2 Arsen in marinen Proben

Erste Arbeiten über die Anwesenheit von Arsen in marinen Proben sind bereits zwischen 1902 und 1911 erschienen [82-84]. Die erste vergleichende Studie über Arsenkonzentrationen in Algen wurde 1922 von *Jones* [85] veröffentlicht. Seither sind nahezu alle Meerestiere- und pflanzen auf ihre Arsengehalte untersucht worden. Eine Übersicht häufiger Arsenverbindungen und des Gesamtarsengehalts mariner Proben ist in Tabelle 7 zu sehen.

Tabelle 7 Übersicht einiger häufiger Arsenverbindungen und ihr Vorkommen in marinen Proben

	Sedimente	Meereswasser	Algen	Meerestiere
Gesamtarsengehalt	3 – 94 mg kg ⁻¹	0,5 – 2 µg l ⁻¹	1,4 – 62 mg kg ⁻¹	0,1 – 166 mg kg ⁻¹
Hauptbestandteil	AsO ₄ ³⁻ , AsO ₃ ³⁻ Arsenat, Arsenit		 Arsenozucker	 Arsenobetain
Nebenbestandteil	  Monomethylarsonsäure (MMA) Dimethylarsinsäure (DMA)		AsO ₄ ³⁻	Tetramethylarsonium, Arsenozucker
Spuren	Trimethylarsinoxid	-	MMA, DMA	Trimethylarsinoxid, Arsenocholin, AsO ₄ ³⁻ , AsO ₃ ³⁻ , DMA

Der Arsengehalt des Wassers in den Ozeanen ist sehr einheitlich [86,87], wobei hier hauptsächlich Arsenate und Arsenite vorliegen. In deutlich geringerer Konzentration treten Monomethylarsonsäure (MMA) und Dimethylarsinsäure (DMA) auf. In Algen hingegen variiert der Arsengehalt sehr stark in Abhängigkeit der Spezies. So ist er in braunen Algen prinzipiell höher als in roten oder grünen Algen. Den Hauptbestandteil der Arsenverbindungen machen hier die Arsenozucker aus, während in niedrigerer Konzentration auch Arsenat und als Spurenbestandteil MMA und DMA vorgefunden werden. [88]

Arsenobetain wurde erstmals 1977 in kristalliner Form aus dem Schwanzmuskel des „Western Rock Lobster“ (*Panulirus cygnus*), einer Langustenart, isoliert [89]. Es macht den überwiegenden Anteil, zwischen 48 % und 95 % des Gesamtarsengehalts in Fischen, Krustentieren und Muscheln aus.

4.1.3 Verwendung

Metallisches Arsen dient als Legierungsbestandteil zur Erhöhung der Härte von z.B. Bleilegierungen für Flintenschrot, Kupfer-Zinn-Legierungen für Spiegel oder von Kupfer für Hochtemperatur-Beanspruchung. Hochreines Arsen dient zur Herstellung von GaAs- und InAs-Halbleitern. In der Glasindustrie werden Arsenverbindungen als Läuterungs- und Entfärbungsmittel eingesetzt. [90]

Aufgrund der hohen Toxizität von Arsen bzw. seinen Verbindungen (vgl. Kapitel 4.1.4) fand und findet es als Gift viele Anwendungen, wie z.B. als Antimikrobiotikum, Herbizid, Insektizid oder als Rodentizid. Auch heute wird Arsenik (As_2O_3) noch als Biozid und Holzschutzmittel verwendet. Der Einsatz von „Schweinfurter Grün“ beim Spritzen von Weinstöcken und Obstbäumen ist in Deutschland mittlerweile verboten, in anderen Ländern aber teilweise noch zulässig. Auch Bleiarsenat wird noch im Pflanzenschutz angewendet. [72,91].

4.1.4 Toxikologische Eigenschaften

Die Toxizität von Arsen ist sehr stark abhängig von Wertigkeit und Art der jeweiligen Verbindung. Prinzipiell ist Arsen in anorganischer Form für den Menschen giftiger als in organischer Form. Während Arsen(III)-Verbindungen schon in geringer Dosis stark giftig sind, stellen die meisten Arsen(V)-Verbindungen eher eine langfristige Gefahr dar.

In Tabelle 8 sind die letalen Dosen einiger Arsenverbindungen angegeben.

Tabelle 8 *Relative Toxizität einiger Arsenverbindungen angegeben in 50 % der letalen Dosen (LD_{50}) in mg Arsenverbindung pro kg Körpergewicht [80,92]*

Arsenverbindung	LD_{50} in mg kg ⁻¹
Monomethylarson(III)säure	3,6
Arsenwasserstoff	5
Arsen(V)-oxid	8
Arsenit	13,8
Arsen(III)-oxid (Arsenik)	14,6
Arsenat	20
Dimethylarsenate	700
Arsenobetain	900

Die Aufnahme von Arsen kann über Inhalation, Nahrungsaufnahme und die Haut erfolgen. Die stark unterschiedlichen Toxizitäten resultieren auch aus dem unterschiedlichen Resorptionsverhalten im Körper.

Gut wasserlösliche anorganische Arsenverbindungen werden nach oraler Aufnahme zu 55 bis 95 % im Magen-Darm-Trakt resorbiert. In Versuchen, in denen Personen 9,5 mg Arsen(III) als Arsenitlösung aufnahmen, wurden im Verlauf von 10 Tagen nur etwa 3,5 % der Dosis mit den Stuhl ausgeschieden. Wohingegen unlösliche Verbindungen wie z.B. Arsen-Selenide oder -Sulfide fast vollständig wieder ausgeschieden werden. [72,80,91]

Auch zur Resorption organischer Verbindungen wurden bereits Untersuchungen durchgeführt. Eine durch den Verzehr von Fischen aufgenommene Arsenmenge von 0,5 bis 2,2 mg Arsen pro Person wird innerhalb von 2 bis 3 Tagen zu 83 % mit dem Urin wieder ausgeschieden. Detaillierte toxikologische Studien der einzelnen in marinen Nahrungsmitteln vorkommenden organischen Arsenverbindungen wurden bisher nur für Arsenobetain durchgeführt. Die Untersuchungen zeigten die geringe Giftigkeit dieser Arsenspezies [93-95].

Versuche mit arsenorganischen Verbindungen, die aus anthropogenen Quellen stammen wurden hauptsächlich mit Phenylarsenverbindungen durchgeführt. Im Falle von Arsanilsäure wurde beispielsweise eine Ausscheidung von 74 % der aufgenommen Arsenmenge (1,3 bis 3,0 mg As pro Person) im Stuhl der Personen innerhalb von 6 Tagen festgestellt. Auch in Tierversuchen zeigen phenylierte Arsenverbindungen eine geringe Resorptionsfähigkeit. [72,88]

Eine Erklärung für die Toxizität von Arsen(III)-Verbindungen ist die große Thiophilie des Arsens. Durch Koordination ungesättigter Arsenverbindungen an Disulfidbrücken wird die Konformation von Enzymen verändert oder die Redoxaktivität von Mercaptogruppen gestört, was eine Beeinträchtigung oder Blockade der Enzyme bewirkt. Die Toxizität von Arsen(V)-Verbindungen ist auf eine Reduktion zu Arsen(III)-Verbindungen im Körper zurückzuführen. Der Mechanismus der Kanzerogenität von Arsen(V)-Verbindungen wurde bereits eingehend untersucht, jedoch noch nicht exakt verstanden. [80,81]

Die Symptome einer akuten Arsenvergiftung sind blutige Erbrechen, starker Durchfall, Graufärbung der Haut und Muskelkrämpfe, die zu Herzrhythmusstörungen oder Atemlähmung führen können. Der Abfall des Gefäßtonus führt zu einem Schockzustand der durch den Wasser-, Elektrolyt- und Eiweißverlust sowie die Bluteindickung noch verstärkt wird. Bei der Inhalation gasförmiger Arsenverbindungen kann es außerdem zu Lungenproblemen, Schmerzen in der Brust, Kopfschmerzen, Schwächeanfällen und Übelkeit kommen. [68,80,91] Setzt man sich Arsenstaubpartikeln der Luft aus, so treten Haut- und Schleimhautirritationen, wie Lungenödeme, Bronchitis, Bindehautentzündung, Kehlkopfentzündung und Dermatitis auf [90,96].

Chronische Arsenvergiftungen wirken auf sehr viele Körperfunktionen ein. Die langfristige Aufnahme von organischen Arsenverbindungen kann z.B. Hyperaktivität, Schwindelanfälle, Störungen des Sprechvermögens und psychologische Probleme hervorrufen [80]. Einige der auftretenden Symptome chronischer Arsenvergiftungen sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9 *Auftretende Symptome bei chronischen Arsenvergiftungen [91]*

<i>Angriffsort</i>	<i>Symptome</i>
Kapillaren der Schleimhäute	Nasopharyngealkatarrh („Arsenschnupfen), Salivation, Diarrhöe
zentrales Nervensystem	allgemeine Schwäche Apathie
peripheres Nervensystem	Polyneuropathie
Leber	latente Hepatopathie
Haut	Arsenmelanose Hyperkeratose Haarausfall

In Bangladesch z.B. wurden bei mehr als einem Drittel der dortigen Bevölkerung Melanome an Brust und Händen, weiße Hautflecken, schmerzvolle Warzen und Atembeschwerden durch natürlich vorkommendes Arsen beobachtet, da in zahlreichen, der in den letzten zwei Jahrzehnten errichteten Trinkwasserbrunnen der Arsengehalt über $50 \mu\text{g l}^{-1}$ beträgt [97]. Dieser Wert überschreitet den von der Weltgesundheitsorganisation festgesetzten Grenzwert um das 5-fache. Eine erhöhte Hautkrebsgefahr bei langfristiger Aufnahme von anorganischem Arsen über das Trinkwasser oder die Nahrung konnte auch in Cordoba, Argentinien [98], Antofagasta, Chile [99] und in Taiwan [100] beobachtet werden. Das signifikant höhere Lungenkrebsrisiko bei Personen, die bedingt durch ihre Arbeit einer inhalativen Aufnahme über einen langen Zeitraum ausgesetzt waren, wurde z.B. bei Arbeitern von Erzschnmelzbetrieben oder Insektizidfabriken beobachtet. [101,102]

Aufgrund dieser toxikologischen Eigenschaften des Spurenelements Arsen ist die Überwachung seiner Konzentration und Verteilung in Umwelt und Nahrung von entscheidender Bedeutung.

4.1.5 Verfahren zur Spuren- und Ultraspurenbestimmung

4.1.5.1 Elektrochemische Methoden

Arsen(III) kann potentiometrisch mit Permanganat- [103] oder Cer(IV)-Lösung [104] titriert werden. Auch die potentiometrische Titration mit Silbernitrat wurde in der Literatur beschrieben [105]. Für die GaAs-Analyse werden erfolgreich coulometrische Titrations mit elektrogeneriertem Iod angewendet [106,107]. Für die Analyse von Arsen(III) in z.B. Trinkwasser kann die Differenzialpolarographie eingesetzt werden [108,109]. Eine besonders nachweisstarke Methode für Arsen(III) ist die anodische Inversvoltammetrie (auch Stripping-Voltammetrie genannt) [110-112], die Messungen im unteren $\mu\text{g l}^{-1}$ -Bereich ermöglicht. Allerdings zeigt sie viele Störungen bei Anwesenheit anderer Elemente oder Matrixbestandteile, so dass ihre Anwendung auf verdünnte, wässrige Lösungen vorbehalten bleibt.

4.1.5.2 Photometrische Methoden

Die zwei wichtigsten photometrischen Bestimmungsmethoden sind die Molybdänblau- und die Silberdiethyldithiocarbamat-Methode. Erstere basiert auf der Reduktion von Heteropoly-Molydoarsenat, letztere auf der Reduktion von Silber(I) mit AsH_3 [113]. Die Molybdänblau-Methode kann nach der Chloroformextraktion von AsI_3 [114] oder nach AsH_3 -Entwicklung angewendet werden. Für die Silberdiethyldithiocarbamat-Methode wird üblicherweise AsH_3 in eine Pyridinlösung des Reagenz geleitet. Es wurden jedoch auch Versuche gemacht, dieses Lösungsmittel zu vermeiden und anstelle dessen mit Silberdithiocarbamat und Hexamethylentetramin in Chloroform zu verwenden [115]. Die Verwendung einer ethanolschen Silbernitratlösung, die Polyvinylalkohol enthält, wurde von *Du et al.* [116] untersucht.

Die Molybdänblaumethode arbeitet in einem Bereich von 1 bis 2000 mg As l^{-1} [117]. Mit der Silberdiethyldithiocarbamat-Methode lassen sich Konzentrationen von 1 bis 200 $\mu\text{g As l}^{-1}$ bestimmen. Beide Methoden sind daher nicht für den Ultraspurenbereich geeignet.

4.1.5.3 Röntgenfluoreszenzanalyse

Für die Röntgenfluoreszenzanalyse (*X-Ray Fluorescencespectrometry*; XRF) von Arsen kann die K_{α} -Linie bei 10,530 keV oder 0,1177 nm herangezogen werden. Die Nachweisgrenze der normalen Röntgenfluoreszenzanalyse ist nicht besonders gut und liegt bei etwa $100 \mu\text{g As l}^{-1}$ bzw. $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ [41], dafür können aber auch Feststoffproben gemessen werden [118].

Eine niedrigere absolute Nachweisgrenze von 1 bis 3 pg wird bei Einsetzen der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (*Totalreflection X-Ray Fluorescence-spectrometry*; TXRF) erreicht [45]. Dabei muss die Probe jedoch flüssig auf den Probenträger aufgetragen werden, damit die Bedingungen der Totalreflexion erfüllt werden. Die relative Nachweisgrenze liegt daher im Bereich von einigen $\mu\text{g l}^{-1}$.

4.1.5.4 Neutronenaktivierungsanalyse

Die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) arbeitet mit der Anregung von $^{75}\text{As}(n,\gamma)^{76}\text{As}$, wobei die Halbwertszeit des Isotops ^{76}As 26,3 Stunden beträgt. Die Quantifizierung erfolgt durch Messung der γ -Linie bei 559,1 keV. Bereits 1952 wurde diese Methode für die Bestimmung von Spuren von Arsen in GeO_2 , Meerwasser und biologischen Materialien eingesetzt [119-121]. Die ersten NAA-Arbeiten erforderten radiochemische Trennungen (RNAA). Diese Methoden werden heute nur noch für geologische und geochemische Proben eingesetzt. In neuerer Zeit wird für eine Vielzahl von verschiedenen Proben die instrumentelle NAA (INAA) eingesetzt, die keine radiochemischen Trennungen voraussetzt und eine zerstörungsfreie Multielementanalyse bietet. Zu den untersuchten Proben zählen hochreines Titan, Haare, Nahrungsmittel, biologische, geologische und andere Umweltproben. Die relative Nachweisgrenze der INAA liegt bei etwa $50 \mu\text{g As kg}^{-1}$. Aufgrund des experimentellen Aufwands kann die INAA jedoch nur als Referenzmethode angesehen werden und für Routineanalysen müssen andere Methoden herangezogen werden. [118]

4.1.5.5 Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Messungen von Arsen werden bei einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von m/z 75 durchgeführt. Als Ionenquelle dient in der Regel ein induktiv gekoppeltes Argonplasma (*Inductively Coupled Plasma*; ICP). Die Probe kann bei der ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS) entweder als Flüssigkeit zerstäubt, oder direkt als AsH_3 eingeführt werden. Mit der ersten Methode werden Nachweisgrenzen zwischen 1 bis 10 ng As l^{-1} erreicht. Wird direkt AsH_3 eingeführt können niedrigere Werte erzielt werden. [118]

Aufgrund von Interferenzen mit ArCl^+ (m/z 75) müssen bei der Messung jedoch verschiedene Korrekturen gemacht werden. Die Probenzufuhr muss konditioniert, dem Argongas muss Stickstoff zugegeben werden und Chlorid muss über Anionenaustausch entfernt werden. [118]

4.1.5.6 Atomemissionsspektrometrie

Die Anregung bei der Atomemissionsspektrometrie (AES) erfolgt, wie auch bei der MS, meist mit einem ICP. Die Emissionsmessung wird bei 193,696 nm oder 228,812 nm vorgenommen. Die flüssige Probe wird entweder zerstäubt, Arsenhydrid generiert oder elektrothermal verdampft und so dem ICP zugeführt. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa $10 \mu\text{g As l}^{-1}$, ist aber stark von der Wahl der Probenzufuhr abhängig. Viele verschiedene Probenarten, darunter Metalle und Legierungen, biologische Materialien und Nahrungsmittel wurden mit ICP-AES auf ihren Arsengehalt untersucht. Aufgrund der hohen Nachweisgrenze ist diese Methode jedoch auf Proben mit entsprechendem Arsengehalt beschränkt. [118]

4.1.5.7 Atomabsorptionsspektrometrie

Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) hat sich in den letzten 10 bis 15 Jahren zur am häufigsten eingesetzten Methode bei der Bestimmung von Arsen im Spuren- und Ultraspurenbereich entwickelt. Für die Bestimmung wird ausschließlich die Absorptionslinie bei 193,7 nm herangezogen [118]. Je nach Konzentrationsbereich kann die Flammen- oder die elektrothermale Atomisierung gewählt werden. Die Flammen-AAS hat eine Nachweisgrenze von $20 \mu\text{g As l}^{-1}$, die Graphitofen-AAS von 200 ng As l^{-1} . Ein weiteres Absenken der Nachweisgrenze lässt sich durch eine Abtrennung der Matrix und die Anreicherung des Arsens im Graphitrohr erreichen. Dabei kann die Hydridgenerierung aus der Probenlösung eingesetzt werden, wobei Nachweisgrenzen im Bereich einigen ng l^{-1} erzielt werden.

4.2 Selen

4.2.1 Vorkommen und Verteilung in der Umwelt

Selen zählt zu den Spurenelementen und kommt in der Erdkruste zumeist vergesellschaftet mit Schwefel in einer Konzentration von 0,05 bis 0,09 g t⁻¹ vor. In alkalischen Böden liegt Selen in Form von wasserlöslichem Selenat vor und ist so für Pflanzen verfügbar [122]. Daher ist Selen in allen lebenden Organismen in Spuren enthalten, wobei sowohl anorganische Verbindungen als auch einfach methylierte Spezies, Selenoaminosäuren und verwandte Bestandteile [123-127] bis hin zu komplexen Selenoenzymen und Selenonucleinsäuren [128] gefunden werden können. Eine Übersicht einiger Selenverbindungen, die in Umwelt- und biologischen Proben zu finden sind, ist in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10 *Einige Selenverbindungen, die in Umwelt- und biologischen Proben enthalten sind [129].*

Verbindungstyp	Selenverbindungen
Anorganische Spezies	Selenit, Selenat, Se(0), Se(-II)
Einfache organische und methylierte Spezies	MeSeH, Me ₂ Se, Me ₂ Se ₂ , Me ₃ Se ⁺ , Me ₂ SeO ₂ , MeSeO(OH), Me ₂ SeO, MeSSeMe, Se=C(NH ₂) ₂
Aminosäuren und Spezies mit niedriger molekularer Masse	Selenomethionin, Selenocystein, Selenocystin, Se-Methylselenocystein, Selenocysteinsäure, Se-Methylselenomethionin, Selenomethioninselenoxid, Selenoniocholin, Selenobetain
Weitere Spezies	Selenoproteine, Selenoenzyme, Se-Metall-Verbindungen (z.B.: Se-Hg, Se-Zn)

Selen wird sehr effektiv über die Boden-Pflanze-Tier-Mensch-Nahrungskette transportiert, aber aufgrund geographischer Unterschiede ist die Verfügbarkeit in den Böden sehr unterschiedlich und somit variieren auch die täglich aufgenommen Mengen stark von einer Region zu einer anderen. Besonders selenhaltige Böden und damit Gebiete in denen hohe Selenkonzentrationen in Pflanzen und Tieren auftreten sind in Zentralasien und im mittleren Westen der USA zu finden [81]. Die Konzentrationsbereiche für Selen in verschiedenen Umweltproben sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11 Selen-Konzentrationsbereiche verschiedener Umweltproben [130-148]

<i>Material</i>	<i>Selengehalt</i>
Luft	0,1 - 10 ng m ⁻³
Sedimente	0,03 - 11 mg kg ⁻¹ in Ausnahmen bis zu 161 mg kg ⁻¹
Meerwasser	≤ 2,2 mg Se l ⁻¹
Flusswasser	≤ 180 mg Se l ⁻¹
Moorseen	≤ 240 mg Se l ⁻¹
Grund- und Oberflächenwasser	0,06 – 400 µg l ⁻¹ in Ausnahmen bis zu 6000 µg l ⁻¹
Trinkwasser	< 10 µg l ⁻¹
Böden	0,005 - 360 mg kg ⁻¹
Kohle	2,0 - 4,3 mg Se kg ⁻¹
Gemüse und Obst	< 0,01 mg kg ⁻¹
Getreide	< 0,01 - 0,67 mg kg ⁻¹
Fische	0,4 - 11,2 mg kg ⁻¹
Fleisch und Meeresfrüchte	0,3 - 0,5 mg kg ⁻¹

Außer dem natürlichen Eintrag von Selen ist in den letzten Jahrzehnten die Selenemission aufgrund vieler technischer Anwendungen (vgl. Kapitel 4.2.2) gestiegen. In den USA beispielsweise summiert sich die jährliche Emission von Selenverbindungen in die Atmosphäre zu 1000 t, was 0,14 % der Gesamtemission metallischer Verbindungen entspricht [149]. In England hat sich die Selenkonzentration in der Atmosphäre in den Jahren 1957 bis 1974 verdoppelt [150].

4.2.2 Verwendung

Die Verwendung von Selen und seinen Verbindungen kann in die in Tabelle 12 angegebenen Bereiche untergliedert werden.

Tabelle 12 *Verwendungsbereiche von Selen und seinen Verbindungen [151]*

Verwendungsbereich	Anteil der industriellen Nutzung
Glasindustrie	40 %
Elektronikanwendungen	25 %
Pigmente	10 %
Metallurgie	10 %
Landwirtschaftliche und biologische Anwendungen	5 %
Andere Bereiche (z.B. Additive für Gummimischungen, Vulkanisation, Oxidationskatalysatoren)	10 %

Hauptsächlich wird Selen in der Glasindustrie als Entfärbungsmittel eingesetzt. Glas, das aufgrund von Eisen(II)- und Eisen(III)-Spuren immer etwas grün gefärbt ist, erscheint durch die Zugabe von elementarem Selen, welches einen Rot-Ton im Glas erzeugt, wieder farblos. Durch die Zugabe größerer Mengen kann so auch ein Einfärben des Glases herbeigeführt werden. [152]

Elementares, kristallines Selen leitet den Strom bevorzugt in eine Richtung. Diese Eigenschaft wird seit 1920 in der Elektrotechnik bei der Herstellung von Gleichrichtern ausgenutzt, während die Lichtempfindlichkeit von Selen in der Photokopiertechnik Einsatz findet. [153]

In Form von Cadmiumsulfoseleniden wird es als licht- und hitzebeständiges Rotpigment verwendet. Die Zugabe von Selen zu Stahl verbessert dessen mechanische Stabilität. Seit der Entdeckung des essentiellen Charakters von Selen als wichtiges Spurenelement (vgl. Kapitel 4.2.3), wird es unter anderem Tiernahrung beigemischt, um z.B. das Wachstum von Hühnern und Schweinen zu steigern. [154]

4.2.3 Toxikologische Eigenschaften

Selen ist als toxisches und zugleich essentielles Element bekannt. Der Konzentrationsbereich zwischen der täglich notwendigen Aufnahme und der toxischen Konzentration ist bei Selen so eng wie bei keinem anderen essentiellen Element. [81]

Die Aufnahme von 50 bis 200 µg Selen pro Tag wird Erwachsenen empfohlen [155], da Selen ein wesentlicher Bestandteil des Enzyms Glutathion-Peroxidase ist. Dieses Antioxidans schützt Zellmembranen vor der Autoxidation der Lipidmoleküle durch Radikalkettenreaktionen. Aufgrund dieser Funktionsweise kommt Selen als Spurenelement in der Nahrung eine ähnliche Bedeutung bei der Immunabwehr zu, wie beispielsweise dem Antioxidans Vitamin C [156]. Außerdem sind Wechselwirkungen von Selen mit Schwermetallen und anderen toxischen Elementen bekannt. Die Selenkomponenten werden dabei als „Entgiftungsreagenzien“ betrachtet, indem sie eine antagonistische Wirkung gegenüber Quecksilber [157-159], Methylquecksilber [160,161], Cadmium [162], Silber [163], Blei [164] und anderen Elementen und Verbindungen [165] zeigen.

Selenmangel kann bei Säugetieren zu Lebernekrosen und erhöhter Anfälligkeit für Leberkrebs führen. Auch wurde ein Zusammenhang zwischen der Häufigkeit bestimmter anderer Krebsarten wie Brust- und Darmkrebs mit der Verfügbarkeit von Selen im Trinkwasser ermittelt. Das Fehlen Peroxid-zerstörender Selenenzyme in der Augenlinse wird mit dem Entstehen von oxidativ bedingtem Star in Verbindung gebracht. Der Jahresbedarf an Selen beträgt nur ca. 100 mg, weshalb bei normalen Ernährungsgewohnheiten in Mitteleuropa selten Selenmangel auftritt. In der Keshan-Region in China jedoch wird Selenmangel für die Keshan-(Kardiomyopathie) und die Kaschin-Beck-Krankheit (Muskelkrankung) verantwortlich gemacht. [81,147,166]

Auf der anderen Seite ist die Toxizität von Selen und seinen Verbindungen sehr hoch. Die höchste Toxizität zeigen Selenit, Selenat, Selenwasserstoff und Selenomethionin [147,166]. In Tabelle 13 sind die letalen Dosen einiger Selenverbindungen und elementarem Selen angegeben.

Tabelle 13 *Relative Toxizität einiger Selenverbindungen angegeben in 50 % der letalen Dosen (LD_{50}) in mg Selenverbindung pro kg Körpergewicht (bei oraler Aufnahme) [147,166]*

<i>Selenverbindung</i>	<i>LD_{50} in mg kg⁻¹</i>
Selenat	4
Selenomethionin	6
Selenwasserstoff	6
Selenit	7
Selen(IV)-oxid	23
Selenocystein	76
Selendisulfid	138
Selen	6700

Die Aufnahme von Selen kann über die Nahrung, durch Inhalation oder über die Haut erfolgen. Der Mechanismus der Selentoxizität bei Ingestion ist unbekannt, vermutlich wirken jedoch Metabolite wie R-Se⁻-Anionen toxisch. Über den Harn wird Selen in Form von Selenat- und Methylselenonium-Ionen ausgeschieden. Durch die Haut und den Atem wird das leicht flüchtige Dimethylselen abgegeben, welches schon in geringer Konzentration knoblauchähnlich riecht. [91]

Akute Vergiftungserscheinungen beim Menschen sind Übelkeit, Brechreiz und Magen-Darm-Schleimhautreizungen. In hohen Dosen treten auch toxische Hepatosen mit Leberkoma auf.

Chronische Selenvergiftungen, die bereits ab einer Tagesdosis von 500 µg Selen auftreten können, führen zu Zahn- und Haarausfall sowie zu Dermatitis. Bei schwerwiegenderen Vergiftungen kann es zu Störungen des zentralen Nervensystems kommen [81]. Labortiere zeigen bei einer täglichen Selenaufnahme von 5 bis 8 mg Selen pro kg Nahrung Wachstumsstörungen, Veränderungen der Leber, Anämie, Pankreasvergrößerung sowie eine erhöhte Sterblichkeit [167,168]. Auf besonders selenreichen Böden in den USA können an Weidetieren die sogenannten „alkali-disease“ und „blind-stagger“ beobachtet werden. Diese Krankheiten äußern sich in Sehstörungen, Lähmungen, Gelenksteife, Degeneration von Disulfidbrückenhaltigem Gewebe, wie Fell und Hufe, und Anämie [169].

Die Mutagenität von Selenit und Selenat konnte in verschiedenen *in vitro* wie auch *in vivo* Studien beobachtet werden [170-175]. Die Ergebnisse verschiedener Untersuchungen anorganischer und organischer Selenverbindungen im Bezug auf ihre Kanzerogenität sind jedoch unschlüssig [176]. In niedrigen Dosen werden die bisher untersuchten Verbindungen daher als nicht kanzerogen eingestuft [166]. Elementares Selen allerdings wurde bereits 1970 als Leberkrebs verursachend in die Liste anorganischer, kanzerogener Stoffe aufgenommen [177], was seitdem zu einer verstärkten Überwachung von Selen und seinen Verbindungen in biologischen Materialien geführt hat.

4.2.4 Verfahren zur Spuren- und Ultraspurenbestimmung

4.2.4.1 Elektrochemische Methoden

Für die Analyse von Trinkwasser wurde bereits 1976 eine invers-voltammetrische Methode zur Bestimmung von Selen ausgearbeitet [178]. Die absolute Nachweisgrenze liegt bei 1 µg Selen. Wechselwirkungen mit anderen Elementen der Probe und damit verbundene Störungen machen jedoch das Anwenden der zeit- und arbeitsintensiven Standardadditionsmethode notwendig [179].

4.2.4.2 *Photometrische Methoden*

Die photometrischen Verfahren zur Bestimmung von Selen in organischem Material basieren alle auf der Umsetzung des Selen mit aromatischen *o*-Diaminen und der Extraktion der gebildeten Komplexe mit einem organischen Lösungsmittel. Obwohl die einzelnen Parameter (pH-Wert, Extraktionszeit, Extraktionsmittel, Temperatur, etc.) dieser Reaktion genau untersucht wurden [180-182], liegt die Empfindlichkeit nur im Bereich von $100 \mu\text{g Se l}^{-1}$ [188].

4.2.4.3 *Fluorometrische Methoden*

Selen(IV) kann nach Umsetzung mit 2,3-Diaminonaphtalin (DAN) als Se-DAN-Komplex aus einer sauren Aufschlusslösung mit Cyclohexan extrahiert und mit einem leistungsstarken Fluoreszenz-Spektralphotometer quantifiziert werden. Diese Methode wurde bereits 1970 in die offizielle Methodensammlung der AOAC für die Bestimmung von Selen in Pflanzen aufgenommen [183]. Sie zeichnet sich durch eine gute Selektivität und Nachweisgrenzen im Bereich von 10 ng Se l^{-1} aus [184-187]. Allerdings ist der zeitliche Aufwand der DAN-Derivatisierung beträchtlich. Hinzu kommt eine relativ hohe Kontaminationsgefahr durch die Verwendung der verschiedenen Reagenzien und Gefäße. [188]

4.2.4.4 *Röntgenfluoreszenzanalyse*

Die Röntgenfluoreszenzanalyse von Selen in biologischen Materialien wird durch Überlappungen der verschiedenen Linien und selektiven Schwächung in Abhängigkeit von der Lage der Absorptionskanten stark gestört. Daher kann sie in der Regel erst nach vorangegangener Abtrennung und Voranreicherung des Selen erfolgen. Nur nach dieser sehr zeit- und arbeitsintensiven Probenvorbereitung, die meist eine Fällung des Selen beinhaltet [189], werden mit der energiedispersiven XRF-Analyse Nachweisgrenzen im Spurenbereich von einigen $\mu\text{g Se l}^{-1}$ [190] erzielt. Auch die TXRF erreicht diesen Konzentrationsbereich [45].

4.2.4.5 Neutronenaktivierungsanalyse

Die Anregung von $^{74}\text{Se}(n,\gamma)^{75}\text{Se}$ benötigt eine Aktivierungszeit von 7 bis 10 Tagen, wobei die Halbwertszeit des Radioisotops ^{75}Se 120,4 Tage beträgt. Daher kann die Abklingzeit bei Selengehalten zwischen 0,1 und $30\ \mu\text{g l}^{-1}$ bis zu 3 Monaten betragen. Eine direkte Messung ist deshalb sehr langwierig, kann aber durch eine Abtrennung störender Elemente, wie Na, K und Cl, mittels Extraktion, Ionenaustausch oder durch Fällung oder Verflüchtigung der Selenverbindungen verkürzt werden. Die instrumentelle NAA arbeitet mit dem sehr kurzlebigen Radioisotops $^{77\text{m}}\text{Se}$, welches eine Halbwertszeit von 17,5 Sekunden hat. Die Anregung erfolgt innerhalb weniger Sekunden über $^{76}\text{Se}(n,\gamma)^{77\text{m}}\text{Se}$ und für die Quantifizierung wird die γ -Linie bei 161 keV verwendet. Die Nachweisgrenze der INAA liegt bei etwa $100\ \mu\text{g Se l}^{-1}$. Aufgrund des experimentellen Aufwands kann die NAA jedoch nur als Referenzmethode angesehen werden und für Routineanalysen müssen andere Methoden herangezogen werden. [188,191]

4.2.4.6 Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Messungen von Selen werden in der Regel bei einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von m/z 82 durchgeführt. Die Probe kann bei der ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS), wie auch schon bei Arsen beschrieben, als Flüssigkeit zerstäubt werden, oder SeH_2 entwickelt und eingeführt werden. Mit der ersten Methode werden Nachweisgrenzen im Bereich von $300\ \text{ng Se l}^{-1}$ [192], mit der zweiten Methode im Bereich von wenigen ng l^{-1} erreicht [193].

Spektroskopische Interferenzen treten bei ^{82}Se mit $^{81}\text{Br}^1\text{H}$ auf, aber auch bei anderen Isotopen stören isobare Verbindungen wie $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ bei ^{80}Se (dem häufigsten Isotop, 49,82 %), $^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$ bei ^{76}Se , $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$ bei ^{77}Se und $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$ bei ^{74}Se . Diese Interferenzen können nur durch Zugabe von Propan-2-ol und Methanol zur Probe, sowie durch die Verwendung von 5 % Stickstoff im Argongas reduziert werden. [129]

4.2.4.7 Atomemissionsspektrometrie

Die Atomemissionsmessung (AES) bei Selen wird bei 196,0 nm vorgenommen. Die flüssige Probe wird entweder zerstäubt, elektrothermal verdampft oder Selenhydrid generiert und so dem ICP zugeführt. Die Nachweisgrenze liegt jedoch nur im Bereich von $30 \mu\text{g Se l}^{-1}$ [194] und kombiniert mit der Hydridgenerierung im Bereich von $1,2 \mu\text{g Se l}^{-1}$ [195]. Damit lässt sich diese Methode nicht im Extrempurenbereich einsetzen.

4.2.4.8 Atomfluoreszenzspektrometrie

Die Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) ist eine sehr sensitive Methode mit einem großen Arbeitsbereich. Als Anregungsquellen können verschiedene Techniken, wie Flammenanregung, heißes Helium, beheizte Quarzzellen oder ICP eingesetzt werden. Je nach Anregungsart und Probenvorbereitung können für Selen Nachweisgrenzen im ng l^{-1} -Bereich und darunter erreicht werden. Allerdings wird diese Methode in Routinelaboratorien bisher kaum eingesetzt, weshalb auch keine kombinierten Systeme, sondern nur die Einzelkomponenten kommerziell erhältlich sind. [129]

4.2.4.9 Atomabsorptionsspektrometrie

Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist auch bei der Bestimmung von Selen im Spuren- und Ultrapurenbereich die derzeit am häufigsten eingesetzte Methode. Für die Bestimmung wird die Absorptionslinie bei 196,0 nm herangezogen [118]. Die drei im Spurenbereich angewendeten Methoden FAAS, GFAAS und HG-GFAAS werden je nach Konzentrationsbereich der Probenlösung eingesetzt. Die FAAS erreicht eine Nachweisgrenze von $100 \mu\text{g Se l}^{-1}$, die GFAAS von 500ng Se l^{-1} und die HG-GFAAS von einigen ng l^{-1} .

5 Bestimmung von Arsen und Selen in Umweltproben

5.1 Aufgabenstellung

Die simultane Bestimmung der Elemente Selen und Arsen im Ultraspurenbereich ist aufgrund ihrer notwendigen Überwachung in Umwelt- und Nahrungsmittelprouben von großem Interesse. Prinzipiell stehen für diesen Konzentrationsbereich verschiedene instrumentelle Nachweisverfahren zur Verfügung (vgl. auch Kapitel 4.1.5 und 4.2.4). Die am weitesten verbreitete Methode ist die Hydridgenerierungs-Graphitofenatomabsorptionsspektrometrie (HG-GFAAS).

Die Kopplung der GFAAS mit der Hydridgenerierung (HG) im Fließinjektionsanalysensystem (FIAS) wird seit etwa 10 Jahren praktiziert und steigert die Nachweisempfindlichkeit aufgrund der Matrixabtrennung und Anreicherung der Analyten im Graphitrohr erheblich. Im Falle von Arsen lässt sich die Bestimmungsgrenze bei Anwendung des Hydridverfahrens um den Faktor 15, bei Selen sogar um den Faktor 50 im Vergleich zur Standard-Graphitofentechnik senken. Allerdings können Matrixbestandteile und die Anwesenheit anderer hydridbildender Elemente die simultane Bestimmung stören, weshalb bisher noch keine Methoden zur routinemäßigen Simultanbestimmung von Arsen und Selen mittels FI-HG-GFAAS in biologischen Proben bekannt sind. Die Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der beiden Elemente ist daher analytisch sinnvoll und vorteilhaft.

Die Probenvorbereitung spielt dabei eine besondere Rolle, da die Hydridgenerierung stark von der chemischen Form und der Oxidationsstufe des Analyten, sowie der Zusammensetzung der Probenlösung abhängig ist. Eine Umsetzung der Analyten zu Hydriden mit den im FIAS herrschenden Reaktionsbedingungen erfordert das Vorliegen anorganischer Arsen- und Selenspezies. Daher steht zunächst die Entwicklung eines vollständigen Aufschlussverfahrens für biologische Proben, welches insbesondere die vollständige Mineralisierung der zum Teil sehr oxidationsbeständigen arsenorganischen Verbindungen erreicht, im Mittelpunkt.

Die Abhängigkeit der Hydridausbeute von der Wertigkeit der Analyten macht eine Optimierung des FIA-Systems nötig, da die übliche Vorreduktion des Arsen(V) zu Arsen(III) eine Reduktion des enthaltenen Selen zum Element mit sich bringen würde und deswegen bei der simultanen Bestimmung nicht eingesetzt werden kann. Schließlich müssen alle Probenvorbereitungsschritte und Messparameter so optimiert werden, dass eine gemeinsame Bestimmung beider Elemente im Ultraspurenbereich richtig und präzise durchgeführt werden kann.

5.2 Entwicklung und Optimierung eines Aufschlussverfahrens für die Bestimmung von Arsen in Umweltproben

5.2.1 Probleme bekannter Aufschlussmethoden und Aufgabenstellung

Marine Feststoffproben enthalten sehr oxidationsbeständige arsenorganische Verbindungen (vgl. Kapitel 4.1.1), die sich nur teilweise oder gar nicht unter den üblichen Bedingungen mit Natriumborhydrid zu Arsenwasserstoff umsetzen lassen [196-201]. *Schramel et al.* [202,203] dokumentierte die Wiederfindung von Arsen mittels HG-AAS nach einfachem Mikrowellendruckaufschluss mit Salpetersäure.

Tabelle 14 Wiederfindung von Arsen mittels HG-AAS nach einfachem Mikrowellendruckaufschluss mit Salpetersäure (* indikativer Referenzwert) [202]

Probenart (Referenzmaterialnummer)	zertifizierter As-Gehalt in $\mu\text{g g}^{-1}$	gefundener As-Gehalt in $\mu\text{g g}^{-1}$
Muschel (BCR 278)	$5,9 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,7$
Muschel (NIES nr. 6)	$9,2 \pm 0,5$	$4,42 \pm 0,77$
Pflanze (BCR 60)	8*	$5,43 \pm 0,19$
Pflanze (BCR 61)	7*	$5,82 \pm 0,41$

Wie in Tabelle 14 zu erkennen ist, erreicht die Arsenwiederfindung nach einem Mikrowellendruckaufschluss mit Salpetersäure Werte im Bereich von 50 %. Die Anforderungen an einen Aufschluss, der als Vorbereitung solcher Proben für die Gesamtarsenbestimmung mittels hydridgenerierenden Methoden geeignet ist, sind daher besonders hoch.

In der Literatur sind viele verschiedene Aufschlussmethoden beschrieben, da für die meisten Nachweis- aber auch Trennmethode zur Spurenelementbestimmung in Umweltmaterialien die Probe in Lösung gebracht werden muss [204-207]. Tabelle 15 zeigt eine Übersicht verschiedener Aufschlussmethoden für die Bestimmung von Gesamtarsen in Umweltproben.

Tabelle 15 Literaturübersicht über Aufschlüsse zur Arsenbestimmung in Umweltproben

<i>Probenart</i>	<i>Reagenzien</i>	<i>Aufschlusstyp</i>	<i>Zitat</i>
<i>Anorganische Feststoffproben</i>			
silikat. Erze	HClO ₄ /HNO ₃ /HF oder KMnO ₄	Nassaufschluss	[208]
Boden	HNO ₃ /HF/HClO ₄	Druckaufschluss	[209]
Schlammproben	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	mikrowellenunterstützter Druckaufschluss	[210]
Schlammproben	HNO ₃ /H ₂ SO ₄ /HClO ₄	Nassaufschluss unter Rückfluss	[210]
Luftstaubpartikel	HNO ₃ /HClO ₄ /HF	mikrowellenunterstützter Druckaufschluss	[209]
Stahl	HNO ₃ /HCl/HF/H ₂ O	mikrowellenunterstützter Aufschluss	[211]
Schwefel	HNO ₃	mikrowellenunterstützter Druckaufschluss	[212]
<i>Biologische Feststoffproben</i>			
Biologische Gewebe	HNO ₃ oder HNO ₃ /H ₂ SO ₄	mikrowellenunterstützter Druckaufschluss	[213]
Eier und verschiedene Hühnergewebe	Mg(NO ₃)	Veraschung	[214]
Gemüse- und Kräuterproben	1. HNO ₃ 2. Mg(NO ₃)/Ni(NO ₃)	Nassaufschluss mit anschließender trockener Veraschung	[215]
Tomaten-, Bier- und Meeressfrüchte	HNO ₃ /Mg(NO ₃)/MgO	trockene Veraschung	[199]
Verschiedene Nahrungsmittel	1. HNO ₃ 2. Mg(NO ₃)/MgO	mikrowellenunterstützter Druckaufschluss und anschließende trockene Veraschung	[216]
Marine Organismen	HNO ₃ /HClO ₄ /H ₂ SO ₄	Nassaufschluss	[217]
Marine Organismen	HNO ₃ /HClO ₄ /H ₂ SO ₄	mikrowellenunterstützter Druckaufschluss	[202]
<i>Wässrige Proben</i>			
Abwässer	H ₂ O ₂ /H ₂ SO ₄	Nassaufschluss	[218]
Arsenorganische Verbindungen (Modellösungen)	K ₂ S ₂ O ₈ /NaOH	mikrowellenunterstützter Aufschluss (Durchflussreaktor)	[219]
Arsenorganische Verbindungen (Modellösungen)	HNO ₃ /Na ₂ S ₂ O ₈ /NaF	mikrowellenunterstützter Aufschluss (Durchflussreaktor)	[200]

Die genannten Aufschlussmethoden für marine Proben sind entweder sehr zeitaufwendig oder arbeiten mit gefährlichen Chemikalien. Der zu entwickelnde Aufschluss sollte ein schnelles und einfaches Verfahren sein, das mit leicht handhabbaren Chemikalien arbeitet und trotzdem auch die sehr oxidationsbeständigen arsenorganische Verbindungen, wie z.B. Arsenobetain, in hydridbildende Spezies überführt.

5.2.2 Vorgehensweise

Die prinzipielle Optimierung eines mikrowellenunterstützten Prozesses, bei dem sehr viele Faktoren berücksichtigt werden, wurde z.B. von *Wong et al.* [220] beschrieben. Von *Welz et al.* [200] wurden bereits die verschiedenen Einflüsse der chemischen Parameter in einem Fließsystem untersucht und von *Schuffenhauer* wurde über passende experimentelle Bedingungen berichtet [221].

In Kombination mit der Hydridtechnik sind saure Lösungen von Natriumperoxodisulfat sehr vielversprechend [219,222,223], da sie ein sehr hohes Oxidationspotential (+2,18 V) haben und ein Überschuss sich mit zunehmender Temperatur zu nichtstörenden Reaktionsprodukten (H_2SO_4 , Na_2SO_4) zersetzt. Extrem oxidationsbeständige Organoarsenverbindungen [224] können außerdem durch die Zugabe von Fluoridionen, die deutlich die Umsetzung von Organoarsenverbindungen zu hydridbildenden Spezies begünstigen, labilisiert werden [200,221].

Auf Basis der Erkenntnisse aus den zitierten Arbeiten wurden von *Ringmann et al.* [225] erste Versuche mit den in Tabelle 16 angegebenen Reagenzien und Ausgangskonzentrationen durchgeführt.

Tabelle 16 *Zunächst eingesetzte Reagenzien und deren Ausgangskonzentrationen*

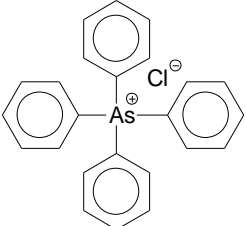
<i>Aufschlussreagenz</i>	<i>Anfangskonzentration in mol l⁻¹</i>
Salpetersäure	0,025
Natriumperoxodisulfat	1,25
Natriumfluorid	0,17

Die Entwicklung des Aufschlussverfahrens erfolgte ausgehend von diesem Reagenziengemisch, wobei als erstes Wiederfindungsversuche in Modelllösungen einiger arsenorganischer Verbindungen durchgeführt wurden. Die Modelllösungen wurden dann schrittweise durch Anpassung der Matrix an Realproben angeglichen und das Aufschlussverfahren so optimiert. Die Validierung der Methode erfolgte mithilfe zertifizierter Referenzmaterialien.

5.2.3 Untersuchungen wässriger Arsenmodellösungen

Für die Wiederfindungsversuche in Modellösungen wurden vier verschiedene arsenorganische Verbindungen ausgewählt. In Tabelle 17 sind die Modellverbindungen mit Namen, Abkürzung, Vorkommen und Strukturformel aufgelistet.

Tabelle 17 *Namen, Abkürzung, Vorkommen und Strukturformel der verwendeten Arsen-Modellverbindungen*

Name	Abkürzung	Vorkommen	Strukturformel
Dimethylarsinsäure	DMA	natürlich	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Phenylarsonsäure	PAA	industriell	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{As}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Tetraphenylarsoniumchlorid	TPA-Cl	industriell	
Arsenobetain	ASB	natürlich	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}^+ \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{C}(=\text{O})\text{O}^-$

Bei der Auswahl der Verbindungen wurde beachtet, dass eine unterschiedliche Substitution am Arsen vorliegt und die Verbindungen in Realproben vorkommen.

Alle in diesem Kapitel erfolgten Messungen wurden mittels FI-HG-GFAAS unter den in Kapitel 9.2 angegebenen Bedingungen durchgeführt.

Zunächst wurde die Arsenwiederfindung in wässrigen Lösungen mit einer Ausgangskonzentration von $100 \mu\text{g As l}^{-1}$ untersucht. Das dafür verwendete Mitteldruck-Mikrowellenprogramm ist in Kapitel 9.2.2 in Tabelle 43 angegeben. Die Arsenwiederfindungen dieser ersten Messreihe lagen für DMA, PAA und TPA-Cl im Bereich von 100 %. Für Arsenobetain konnte mit dieser Methode nur eine Wiederfindung von $8,0 \pm 1,6 \%$ erreicht werden. Daher wurden weitere Aufschlussversuche in rein wässriger Lösung mit $100 \mu\text{g As l}^{-1}$ durchgeführt. Einige Wiederfindungen bei den Optimierungsversuchen sind in Abbildung 10 dargestellt. Die zugehörigen Aufschlussparameter der einzelnen Versuche sind in Tabelle 18 aufgelistet.

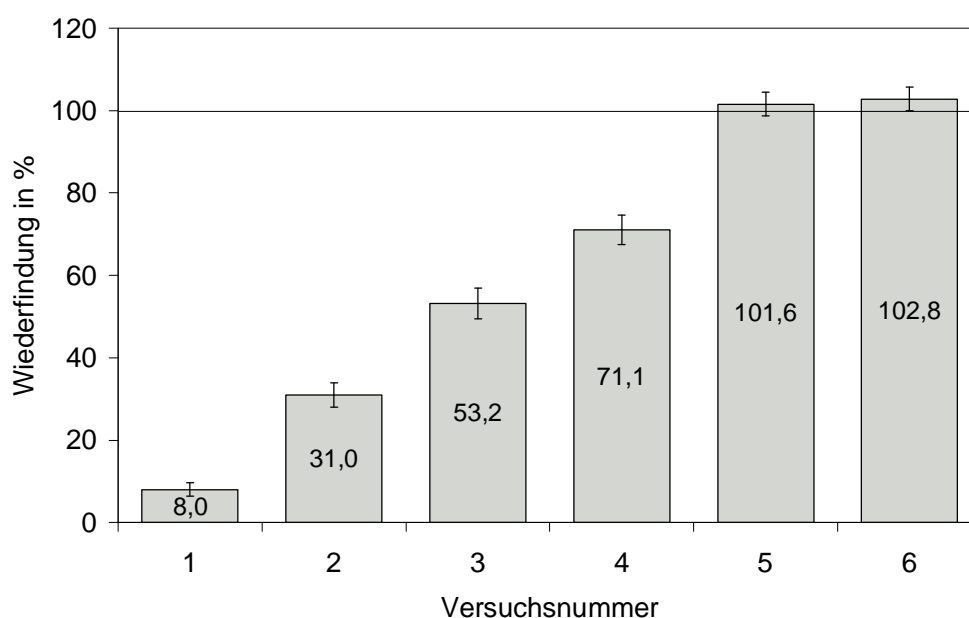


Abbildung 10 Arsenwiederfindungen bei den Optimierungsversuchen für den Aufschluss von Arsenobetain mit unterschiedlichen Aufschlussmethoden 1-6 (siehe Tabelle 18)

Tabelle 18 Aufschlussparameter der einzelnen Versuche zur Optimierung des Aufschlusses von Arsenobetain

Aufschlussparameter	1	2	3	4	5	6	
Reagenzien- menge in ml	ges. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	6	8	4	5	4	3
	ges. NaF	2	4	8	8	8	6
	konz. HNO_3	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
max. Arbeitsdruck in bar		30	30	30	75	75	75
Zeitdauer in min		45	40	50	100	50	50

Die Versuche zeigen, dass eine größere Fluoridionenkonzentration, ein höherer Arbeitsdruck und somit eine höhere Temperatur für die Überführung von ASB in hydridbildende Spezies notwendig sind. Die Steigerung der Wiederfindung von Versuch 4 bis 6 wird durch den reduzierten Einsatz des Natriumperoxodisulfat erreicht. Die in den Aufschlussgefäßen herrschende Temperatur ist aufgrund des vorgegebenen maximalen Arbeitsdrucks bei geringerer Gasentwicklung höher. Offensichtlich ist dies entscheidender als der Oxidationsüberschuss.

Bei allen weiteren Versuchen wurde für ASB-Lösungen mit dem Aufschlussverfahren 6 gearbeitet. Das Leistungsprogramm des Hochdruck-Mikrowellenaufschlusses ist in Kapitel 9.2.2 in Tabelle 43 wiedergegeben.

In der zweiten Versuchsreihe wurde die Arsenwiederfindung in Modellösungen untersucht, welche zusätzlich einen Überschuss an organischem Kohlenstoff (*engl. Total Organic Carbon, TOC*) in Form von Kaliumhydrogenphthalat (KHP) enthielten. Die Ausgangskonzentration in den $100 \mu\text{g As l}^{-1}$ oder $10 \mu\text{g As l}^{-1}$ enthaltenden Model-lösungen lag bei $2000 \text{ mg TOC l}^{-1}$. Da viele marine Proben sehr fettreich sind, und hier bei verschiedenen Realproben Probleme auftauchten, wurden auch Versuche unter Zugabe von Fettsäuren (FS) gemacht. In Meeresfrüchten kommen hauptsächlich Fettsäuren des ω 3-Typs vor. Daher wurde Linolensäure (LS) als eine mehrfach ungesättigte Fettsäure der ω 3-Famillie, die kommerziell erhältlich ist, ausgewählt. Die Ausgangskonzentration wurde von 900 bis auf $4500 \text{ mg FS l}^{-1}$ gesteigert. Alle Versuche wurden mit der oben genannten Mitteldruckmethode, bzw. die ABS-Lösungen mit der Hochdruckmethode durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 wiedergegeben.

Tabelle 19 Ergebnisse aller As-Wiederfindungsversuche in den vier Modellösungen mit unterschiedlicher Matrix (KHP: Kaliumhydrogenphthalat; TOC: total organic carbon; LS: Linolensäure; FS: Fettsäure)

Modell- ver- bindung	Matrix KHP in mg TOC l ⁻¹	Wieder- findung in µg As l ⁻¹	Matrix LS in mg FS l ⁻¹	Wieder- findung in µg As l ⁻¹	Modell- ver- bindung	Matrix KHP / LS in mg TOC / FS l ⁻¹	Wieder- findung in µg As l ⁻¹
DMA		100,4 ± 2,2		103,1 ± 3,4	DMA		102,2 ± 3,7
PAA		101,7 ± 1,7	900	99,5 ± 2,4	PAA	2000 / 900	97,7 ± 2,5
TPA-Cl		103,3 ± 3,6		99,7 ± 1,7	TPA-Cl		105,4 ± 3,1
ASB		101,6 ± 3,5		97,7 ± 5,9	ASB		97,6 ± 2,7
DMA		102,7 ± 2,2		99,7 ± 2,8	DMA		2000 / 1800
PAA	2000	104,0 ± 3,7	1800	98,5 ± 2,8	ASB	95,4 ± 1,3	
TPA-Cl		103,3 ± 3,6		98,0 ± 1,3	DMA	2000 / 2700	106,1 ± 5,4
ASB		97,4 ± 2,4		98,2 ± 2,7	ASB		99,5 ± 2,1
DMA				9,6 ± 2,3		10,3 ± 1,4	DMA
PAA	2000	9,4 ± 3,1	900	10,1 ± 1,2	ASB	96,5 ± 1,9	
TPA-Cl		9,5 ± 1,1		11,4 ± 1,1	DMA	2000 / 4500	97,9 ± 4,5
ASB		9,5 ± 2,2		9,3 ± 1,7	ASB		91,1 ± 2,1

Aufschlussbedingungen: DMA, PAA, TPA-Cl: Mitteldruckmethode A; ASB: Hochdruckmethode B (siehe Kapitel 9.2.2: Tabelle 42, Tabelle 43)

Die Wiederfindungen von DMA, PAA und TPA-Cl erreichen alle Werte im Bereich von 100 %. Für ASB kann ein leichter Minderbefund von 4 bis 8 % bei Anwesenheit von TOC und FS in höherem Konzentrationsbereich festgestellt werden. Dieser negative Einfluss organischer Matrixbestandteile beim Aufschluss Arsenobetain-haltiger Proben wurde bereits von *Le et al* [219], die mit ASB versetzte Urin- und Meerwasserproben untersuchten, beschrieben. Sie fanden heraus, dass die Arsenwiederfindung in Meerwasser fast quantitativ (90-100 %) in den Urinproben hingegen nur im Bereich von 40 % lag.

5.2.4 Validierung anhand zertifizierter Referenzmaterialien

Die für die Validierung herangezogenen Referenzmaterialien lassen sich in Sediment-, Pflanzen- und Meeresfrüchteproben einteilen. Die Sediment- und Pflanzenproben variieren in ihren Arsengehalten stark, die verschiedenen Meeresfrüchteproben enthalten einen hohen Anteil an Arsenobetain in Kombination mit Fett, Fettsäuren und Proteinen, weshalb sie höhere Anforderungen an den Aufschluss stellen. In Tabelle 20 sind alle untersuchten Materialien aufgelistet und ihre zertifizierten oder aus Ringversuchen erhaltenen Arsengehalte angegeben.

Tabelle 20 *Untersuchte Materialien und ihre zertifizierten Arsengehalte (* Wert aus Ringversuch)*

<i>Probenart</i>	<i>Probename und -nummer</i>	<i>As-Gehalt in mg kg⁻¹</i>
Flusssediment	River sediment (CRM 320)	76,7 ± 3,4
Plankton	Plankton (CRM 414)	6,82 ± 0,28
Seegurke	Ulva Lactuca (CRM 279)	3,09 ± 0,30
Muschelgewebe	Mussel tissue (CRM 278)	100,0 ± 1,7
Kammmuschel	Scallops (ICES)	7,1 ± 2,1 *
Scholle	Plaice (ICES)	4,8 ± 0,1 *
Hummer	Lobster (ICES)	25,0 ± 5,0 *
Austerngewebe	Oyster tissue (SRM 1566a)	13,4 ± 1,9
Katzenhaileber	Dogfish Liver (CNRC DOLT-2)	15,0 ± 0,2

Alle Umweltproben wurden zunächst im Mitteldruckbereich (30 bar) mit Methode A (Tabelle 42) aufgeschlossen. Dabei wurden effektive Temperaturen von 210 bis 230°C in der Aufschlusslösung erreicht. Höhere Temperaturen sind aufgrund des Druckaufbaus durch gasförmige Reaktionsprodukte während des Aufschlusses nicht möglich. Insbesondere höhere Einwaagen führen zu einem schnellen Druckanstieg, so dass als Konsequenz niedrigere Aufschlusstemperaturen erzielt werden.

Konnte mit Methode A kein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt werden, so wurde entweder eine weitere Aufschlussstufe ergänzt (Methode A*) oder eine größere Reagenzienmenge eingesetzt (Methode C). Die Reagenzienmengen der einzelnen Methoden sind in Kapitel 9.2.2 in Tabelle 42 aufgelistet, das verwendete Mikrowellenprogramm ist in Tabelle 43 beschrieben. Die Einwaagen wurden so gewählt, dass die Konzentration in der resultierenden Lösung auch nach der Vorreduktion des Arsen(V) zu Arsen(III) deutlich oberhalb der Nachweisgrenze lag. In Abbildung 11 sind die erhaltenen Wiederfindungswerte für alle Referenzmaterialien dargestellt.

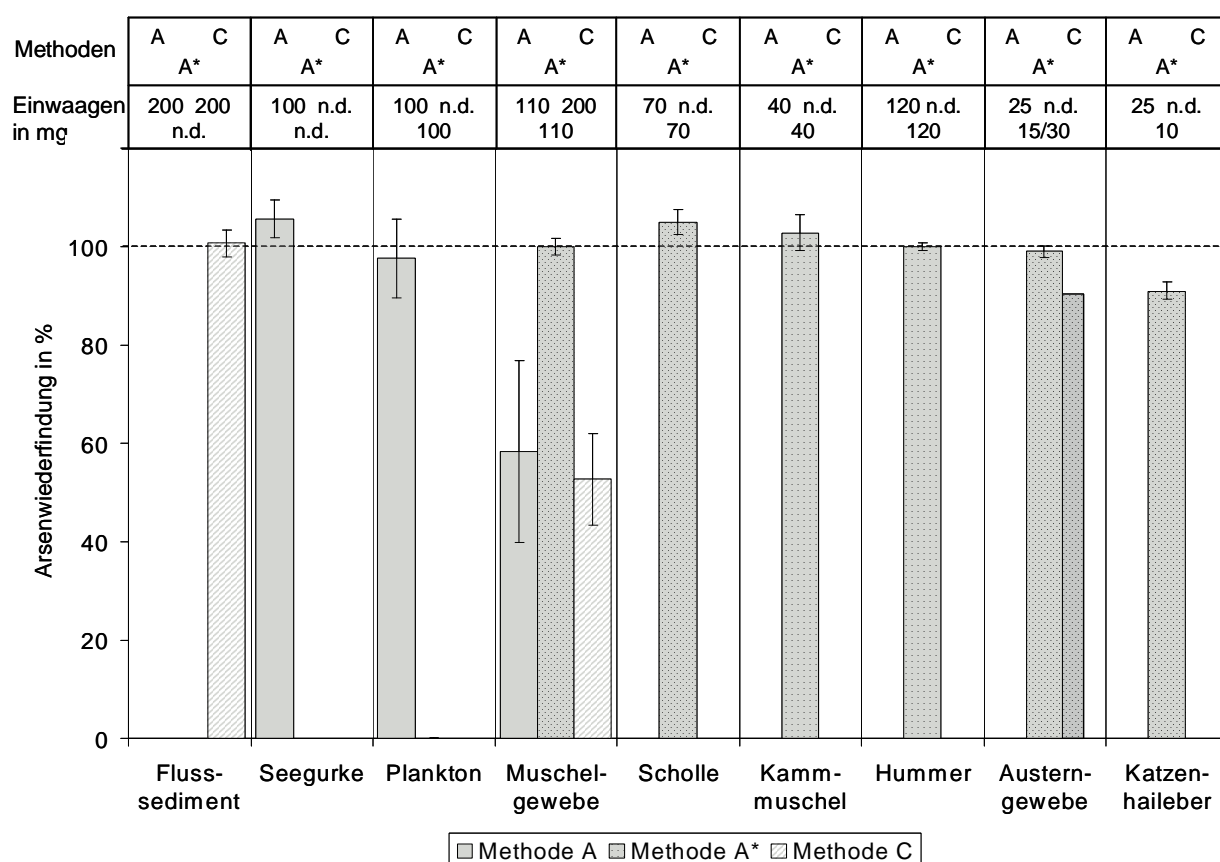


Abbildung 11 *As-Wiederfindungen in den Referenzmaterialien unter Einsatz verschiedener Aufschlussmethoden im Mitteldruckbereich (leere Stellen im Diagramm ergeben sich aufgrund unreproduzierbarer Ergebnisse oder nicht durchgeführter Versuche; n.d.: nicht durchgeführt; die eingezeichneten Unsicherheiten sind Standardabweichungen der Bestimmung in drei unabhängigen Aufschlusslösungen)*

Die Proben Seegurke und Plankton können bei einer Einwaage von 100 mg mit Methode A vollständig aufgeschlossen werden. Muschelgewebe zeigt hingegen bei einer Einwaage von 110 mg nur eine Wiederfindung von $58,3 \pm 18,5$ %. Die hohe Unsicherheit zeigt außerdem, dass die drei durchgeführten Aufschlüsse sehr unterschiedliche Ergebnisse liefern. Bei anderen Referenzmaterialien waren die Ergebnisse noch unreproduzierbarer (teilweise Feststoffrückstände im Aufschlussgefäß), eine Auswertung der Aufschlusslösungen nach Methode A ist somit nicht sinnvoll.

Für die Probe Flusssediment erschien eine Erhöhung der Reagenzienmenge (Methode C) sinnvoll, da hier im Vergleich zu den anderen Proben ein relativ hoher Silikatanteil vorliegt, während bei den Meeresfrüchteproben zunächst eine zweite Aufschlussstufe (Methode A*) eingesetzt wurde. Prinzipiell ist bekannt, dass eine zweite Aufschlussstufe bei der Zersetzung organischer Matrix meist effektiver ist, als eine Erhöhung der Reagenzienmenge. Das Öffnen der Gefäße nach dem ersten Aufschlussschritt macht ein Entweichen gasförmiger Reaktionsprodukte möglich, weshalb die zweite Aufschlussstufe wieder bei normalem Anfangsdruck beginnt. Dies führt zu einer höheren Temperatur in der Aufschlusslösung bei der zweiten Stufe. Wie in Abbildung 11 zu erkennen ist, wurden für alle Proben mit Methode A* bzw. C sehr gute Ergebnisse erzielt. Die Einwaagen für die tierischen Proben lagen jedoch außer für Muschelgewebe und Hummer deutlich unter 100 mg. Höhere Einwaagen sind im Hinblick auf eine Anwendung bei Proben, die weniger homogen sind oder niedrige Analytgehalte aufweisen, erstrebenswert. Daher wurde versucht, die Einwaagen unter Einsatz der bereits für die ASB-Modellösungen verwendeten Hochdruckmethode B zu erhöhen. Die Aufschlusstemperaturen liegen hier 30 bis 50°C höher als im Mitteldruckbereich. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 12 zusammengefasst.

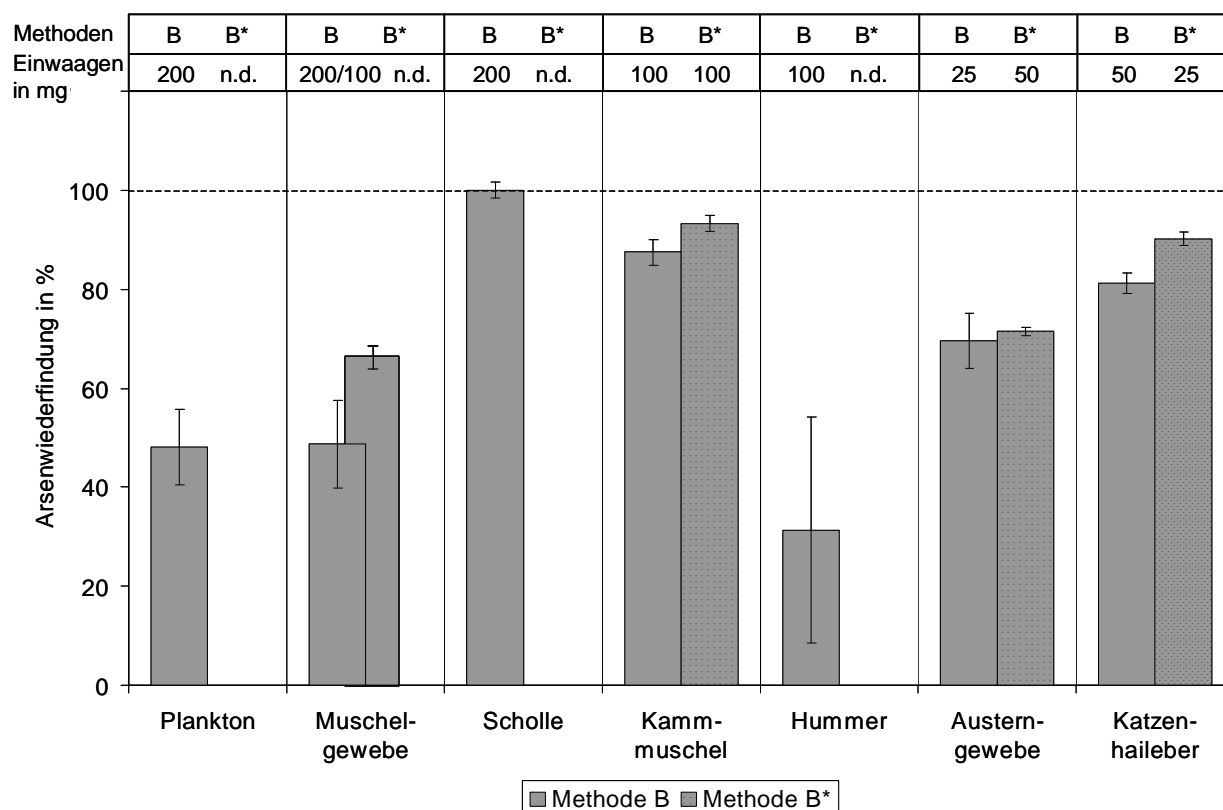


Abbildung 12 *As-Wiederfindungen in den Referenzmaterialien unter Einsatz verschiedener Aufschlussmethoden im Hochdruckbereich (n.d.: nicht durchgeführt; leere Stellen im Diagramm ergeben sich aufgrund unreproduzierbarer Ergebnisse oder nicht durchgeführter Versuche; die Werte der Fehlerbalken sind Standardabweichungen der Bestimmung in drei unabhängigen Aufschlusslösungen)*

Die Probeneinwaage der Materialien Plankton und Muschelgewebe lässt sich durch Verwendung der Hochdruckmethode B nicht steigern, wohingegen eine Einwaage von 200 mg Scholle ohne Minderbefunde möglich ist. Die Probe Kammmuschel zeigt eine Wiederfindung im Bereich von 90 % bei Steigerung der Einwaage von 40 auf 100 mg. Dieser Wert kann auch durch Anschließen einer zweiten Aufschlussstufe im Hochdruckbereich nicht verbessert werden. Die Proben Hummer und Austerngewebe weisen selbst bei ähnlicher Einwaage wie im Mitteldruckbereich Minderbefunde bei Anwendung von Methode B auf. Bei der Leberprobe des Katzenhai muss von einem hohen Fett- und Arsenobetaingehalt ausgegangen werden, weshalb diese Probe die größten Anforderungen an den Aufschluss stellt (vgl. Wiederfindungsversuche in den Modelllösungen, Kapitel 5.2.3). Die Arsenwiederfindungen in diesem Material liegen in allen Versuchen im Bereich von 90 %, obwohl immer farblose und klare Aufschlusslösungen erhalten werden.

Tabelle 21 fasst alle vollständigen Wiederfindungen der untersuchten Referenzmaterialien zusammen.

Tabelle 21 *Einwaagen der untersuchten Referenzmaterialien und Mittel- bzw. Hochdruckmethoden, die zu einer vollständigen As-Wiederfindungen führen (* eine zweite Aufschlussstufe wurde ergänzt)*

<i>Probe</i>	<i>Einwaage in mg</i>	<i>Methode</i>	<i>As-Gehalt in mg kg⁻¹</i>	<i>gefundener As-Gehalt in mg As kg⁻¹</i>	<i>Wiederfindung in %</i>
<i>Mitteldruckbereich</i>					
Flusssediment	200	C	76,7 ± 3,4	77,3 ± 2,1	100,7 ± 2,7
Seegurke	100	A	3,09 ± 0,30	3,27 ± 0,12	105,8 ± 3,8
Plankton	100	A	6,82 ± 0,28	6,66 ± 0,53	97,6 ± 7,9
Muschelgewebe	110	A*	5,9 ± 0,2	5,9 ± 0,1	100,0 ± 1,7
Kammuschel	40	A*	7,1 ± 2,1	7,3 ± 0,3	102,8 ± 3,6
Austergewebe	15	A*	13,4 ± 1,9	13,3 ± 0,2	99,0 ± 1,2
Hummer	120	A*	25,0 ± 5,0	25,0 ± 0,2	100,0 ± 0,7
<i>Hochdruckbereich</i>					
Scholle	200	B	4,6 ± 1,6 ^(a)	4,6 ± 0,1	100,0 ± 1,6
Katzenhaileber	25	B*	16,6 ± 1,1 ^(a)	15,0 ± 0,2	90,3 ± 1,3

Aus Tabelle 21 geht deutlich hervor, dass die pflanzlichen Proben und die Sedimentprobe leicht mit Methode A bzw. B aufgeschlossen werden können und zu vollständiger Arsenwiederfindung führen. Für die tierischen Proben muss entweder ein zweistufiger Aufschluss durchgeführt oder im Hochdruckbereich gearbeitet werden. Dies stimmt mit den Versuchen in den Modelllösungen und dem Vorliegen von Arsen in den unterschiedlichen Matrices (vgl. Kapitel 4.1.1) überein. In tierischen Proben sind oxidationsbeständigere Organoarsenverbindungen, vor allem Arsenobetain, enthalten und Fette in unterschiedlichen Mengen. Der Gesamtarsengehalt hingegen spielt keine Rolle für die Aufschlussqualität.

5.2.5 Analytische Parameter

Obwohl alle verwendeten Chemikalien von hoher Reinheit sind (siehe Kapitel 9.6) treten bei Ultraspurenanalysen immer Blindwerte auf. Eine Bestimmung von Einzelblindwerten bzw. Kontaminationen der Chemikalien macht in diesem Konzentrationsbereich jedoch keinen Sinn, weshalb der Gesamtblindwert des analytischen Verfahrens bestimmt wurde. Dazu wurden drei unabhängige Blindproben (nur Reagenzien, keine Probe) den unterschiedlichen Aufschlussprozessen unterzogen und jede Blindprobe dreifach gemessen. Es ergaben sich Extinktionswerte zwischen $0,0103 \pm 0,0038$ A-s und $0,0136 \pm 0,0027$ A-s. Im niedrigeren Kalibrierbereich von 100 bis 1000 ng As(III) l⁻¹ wurden daher, um systematische Fehler zu minimieren [226], die Standardlösungen dem gesamten analytischen Prozess unterzogen.

Aus der Kalibrierfunktion wurden außerdem die analytischen Parameter Nachweisgrenze, relative Verfahrensstandardabweichung und Empfindlichkeit in Form der charakteristischen Masse für das gesamte Analysenverfahren bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22 *Analytische Daten des gesamten Analysenverfahrens zur Bestimmung von Arsen in marinen Umweltproben (berechnet nach Funk et al.[226])*

<i>Parameter</i>	<i>Wert</i>
Nachweisgrenze	72,1 ng l ⁻¹
charakteristische Masse	40 pg / 0,0044 A-s
relative Verfahrensstandardabweichung	1,84 %

5.2.6 Zusammenfassung

Der entwickelte mikrowellenunterstützte Druckaufschluss ermöglicht eine einfache und schnelle Probenvorbereitung für die Bestimmung von Gesamtarsen mittels FI-HG-GFAAS. Die Versuche in den vier unterschiedlichen Modellösungen zeigen, dass eine quantitative Zersetzung der arsenorganischen Verbindungen mithilfe der gewählten Reagenzien möglich ist. Dabei konnte die in der Literatur beschriebene hohe Oxidationsbeständigkeit des natürlich vorkommenden Arsenobetain bestätigt werden. Außerdem ist die Aufschlussqualität in den Arsenobetain-Modellösungen vom Gehalt an organischem Kohlenstoff, vor allem an Fettsäuren abhängig. Die erforderliche Anpassung der Aufschlussmethode an die Probenmatrix erfolgte einfach durch Änderung der Oxidationskraft (Natriumperoxo-disulfatmenge) und/oder der Fluoridkonzentration, sowie des Mikrowellenprogramms im Bezug auf den maximalen Arbeitsdruck.

Die Richtigkeit des Verfahrens und somit vor allem die Vollständigkeit des Aufschlusses konnte anhand zertifizierter Referenzmaterialien bestätigt werden. Dabei handelte es sich hauptsächlich um marine Feststoffproben unterschiedlichen Arsengehalts. Die Sediment- und pflanzlichen Proben konnten, wie erwartet, mit einem Aufschlussschritt analog der Modellösungen im Mitteldruckbereich vollständig mineralisiert werden. Die tierischen Proben, die Arsenobetain und Fette enthalten, ließen sich nur analog den Arsenobetain-Modellösungen im Hochdruckbereich oder aber in einem zweistufigen Mitteldruckaufschluss vollständig zersetzen.

Die Arsenwiederfindungen wurden in den erhaltenen Aufschlusslösungen nach der Reduktion von Arsen(V) zu Arsen(III) mit Kaliumiodid mittels FI-HG-GFAAS bestimmt und waren in fast allen Proben quantitativ. Lediglich in der Probe Katzenhaileber, die zusätzlich zu den Organoarsenverbindungen sehr hohe Fettsäuregehalte aufweist, wird eine As-Wiederfindung von nur etwa 90 % erreicht.

Das so entwickelte und optimierte Verfahren kann für eine Vielzahl unterschiedlicher Umweltproben eingesetzt werden, wie Abwässer, Sedimente und biologische Proben.

5.3 Optimierung eines HG-FIA-Systems für die direkte Messung von Arsen (V) in oxidativen Aufschluslösungen

5.3.1 Problemstellung und Vorgehensweise

Alle Aufschlussmethoden für biologische Matrices arbeiten aufgrund des hohen organischen Anteils der Proben oxidativ. Auch in dem in Kapitel 5.2 vorgestellten Verfahren liegen nach dem Aufschluss alle Metalle in ihrer höchsten Oxidationsstufe vor – Arsen in der Stufe +V, Selen in der Stufe +VI. Die Ausbeute der Hydridgenerierung im FI-System ist jedoch aus der niedrigeren Oxidationsstufe wesentlich größer. Die Empfindlichkeit für Arsen der Oxidationsstufe +V beträgt nur etwa 33 % im Vergleich zur Oxidationsstufe +III [41]. Andere Elemente, darunter auch Selen, zeigen eine so geringe Hydridbildung, dass eine sinnvolle Messung nur aus der niedrigeren Oxidationsstufe erfolgen kann [30,241]. Die Selenbestimmung in Proben, die oxidativ aufgeschlossen wurden, kann daher erst nach Vorreduktion von Selen(VI) zu Selen(IV) erfolgen. Geeignete Reduktionsbedingungen, bei denen keine teilweise Reduktion bis zum Element Selen(O) auftritt, erlauben jedoch keine Vorreduktion von Arsen(V) zu Arsen(III). Im Hinblick auf eine spätere Anwendung zur simultanen Bestimmung beider Elemente muss deshalb zunächst eine Methode zur Hydridgenerierung aus Arsen(V) entwickelt und optimiert werden.

Der Unterschied der Signalintensität zwischen den beiden Wertigkeitsstufen lässt sich durch die Säurekonzentration und die Konzentration des eingesetzten Boranats verändern. Außerdem kann die Verweilzeit der Reagenzien und der Probe im FIA-System verlängert werden, sowie die Anreicherungsdauer der Hydride im Graphitrohr.

Die Optimierung des FIA-Systems wird anhand wässriger Arsen(V)-Standardlösungen durchgeführt. Die Abhängigkeit der Signalintensität von den Hydridbildungsreagenzien sowie von den Aufschlussreagenzien wird genau untersucht. Schließlich erfolgt die Validierung der gesamten Methode durch den Einsatz einiger, der unter Kapitel 5.2 verwendeten, zertifizierten Referenzmaterialien.

5.3.2 Untersuchung wässriger As(V)-Standardlösungen

5.3.2.1 FIAS-Verschlauchung und Pumpraten

Die Hydridausbeute im FIA-System kann prinzipiell durch Erhöhung der Reagenzienkonzentrationen der Salzsäure und des Natriumborhydrids erreicht werden [227, 228]. Eine höhere Natriumborhydridkonzentration führt allerdings zu einer verstärkten Schaumbildung im Gas-Flüssig-Abscheider, wodurch teilweise Flüssigkeitstropfen in den Graphitofen gelangen können, die die Messung stark stören. Diese Störungen können vermieden werden, indem das Entfernen der Flüssigkeit aus dem Gas-Flüssig-Abscheider (GFA) besser gesteuert wird. Dazu wurde Schlauch b) (vgl. Abbildung 13) von Pumpe 2 auf Pumpe 1 umgesetzt. So konnten zusätzlich zum Schlauchdurchmesser auch über die Umdrehungszahl der Pumpe optimale Bedingungen im GFA geschaffen werden.

Die Verweilzeit in der Reaktionsschleife wird durch eine Verlängerung des PTFE-Schlauchs von 30 cm bei der Generierung aus As(III) auf 100 cm bei Arsen(V) deutlich erhöht. So kann die Hydridausbeute erheblich gesteigert werden. Abbildung 13 zeigt die neue Verschlauchung am FIAS.

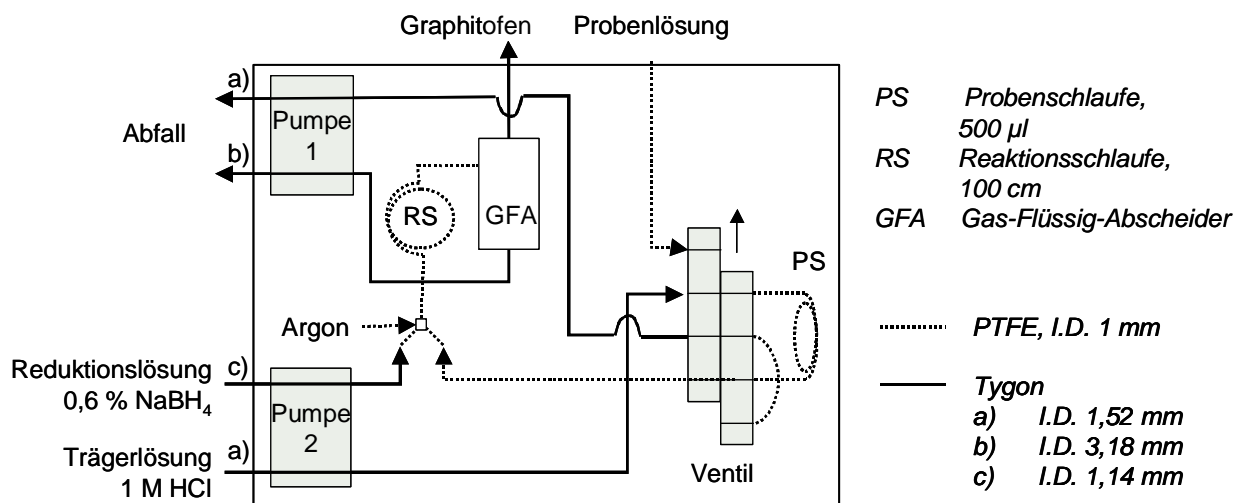


Abbildung 13 Optimierte Verschlauchung am FIAS für die direkte Generierung von AsH₃ aus As(V)-haltigen Lösungen (Ventilstellung: "Inject")

Die veränderte Verschlauchung erfordert auch eine Veränderung des zugehörigen FIA-Programms. Tabelle 23 gibt die optimierten Pumpraten wieder.

Tabelle 23 FIA-Programm für die direkte Generierung von AsH_3 aus As(V) -haltigen Lösungen

FIA-Schritt	Dauer in s	Pumprate der Pumpe 1 in U min^{-1}	Pumprate der Pumpe 2 in U min^{-1}	Ventilstellung
Pre-Fill	20	100	0	Fill
1	2	100	0	Fill
2	3	100	80	Fill
3	5	100	80	Fill
4	70	55	60	Inject
5	8	50	0	Inject

Die Verlängerung der Reaktionsschleife erfordert auch eine zeitliche Verlängerung des Anreicherungsschritts 4, damit die gesamte in der Reaktionsschleife enthaltene Lösung den GFA erreicht. Dadurch wird das gesamte gebildete AsH_3 im Ir-beschichteten Ofen angereichert. Der zusätzliche Schritt 5 verhindert ein Zurückdrücken des Reaktionsgemisches aus dem Abfallschlauch b) in den GFA.

5.3.2.2 Nachweisempfindlichkeit in Abhängigkeit der Hydridbildungsreagenzien

In den folgenden Versuchen wurde das Extinktionssignal wässriger As(V) -Standardlösungen bei unterschiedlicher Konzentration der Salzsäure der Trägerlösung und der Natriumborhydridlösung gemessen. Die HCl -Konzentration wurde von 1 mol l^{-1} , was für die Generierung aus As(III) normal ist, bis zu 2 mol l^{-1} , der maximalen Konzentration, die die Tygonschläuche tolerieren, gesteigert. Die NaBH_4 -Konzentration wurde zwischen 2 g l^{-1} (üblich für die Generierung aus As(III)) und 10 g l^{-1} variiert. Beide Versuche wurden mit je einer niedrigen Arsenkonzentration ($1 \mu\text{g l}^{-1}$) und einer hohen Arsenkonzentration ($10 \mu\text{g l}^{-1}$) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 14 dargestellt.

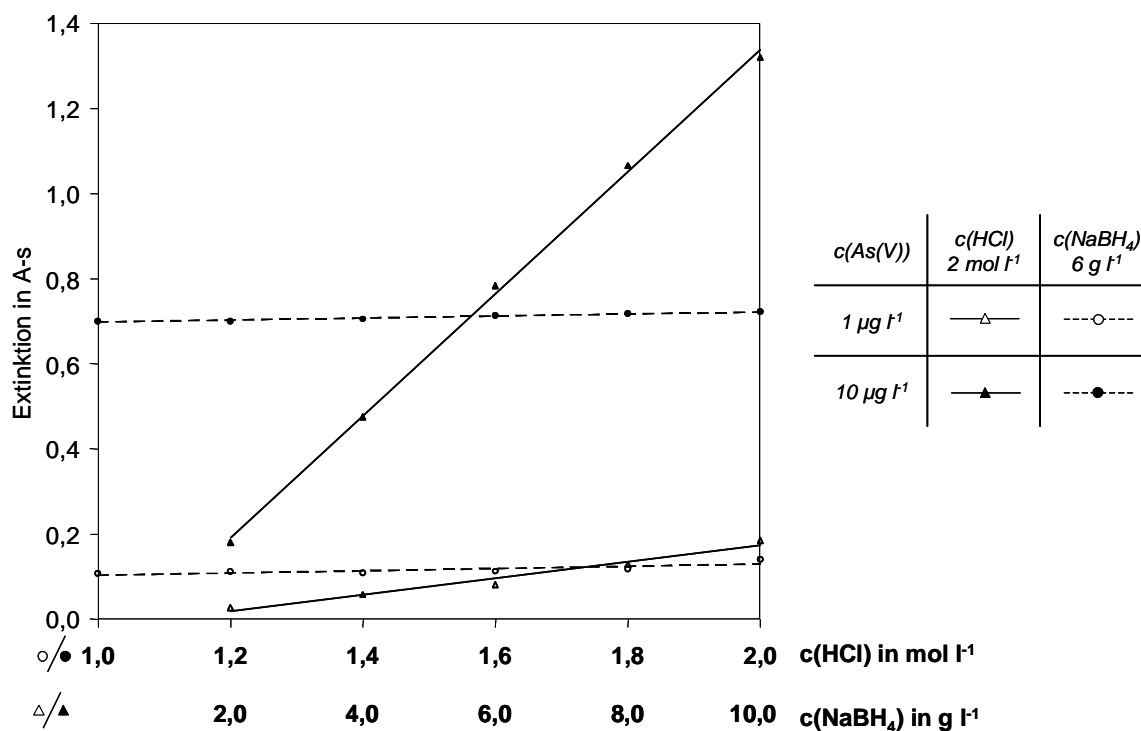


Abbildung 14 Abhängigkeit der Extinktionswerte von der Salzsäure- / Natriumborhydrid-Konzentration bei direkter Generierung von AsH_3 aus As(V) -Standardlösungen (jeder Datenpunkt im Diagramm entspricht dem Mittelwerte einer Fünffachbestimmung)

Wie erwartet steigt die Extinktion mit zunehmender Konzentration der Reagenzien an. In den gewählten Konzentrationsbereichen ist der Anstieg linear, woraus gefolgert werden kann, dass immer der gleiche Anteil des gebildeten Hydrid im Graphitrohr angereichert wird. Der Hydriddonor, das Natriumborhydrid, hat dabei einen stärkeren Einfluss als die Salzsäure, was einen steileren Anstieg der Extinktionwerte hervorruft. Das Verfahren zeigt in allen Versuchen sehr gute Reproduzierbarkeit – die Standardabweichungen der Fünffachbestimmungen lagen im Bereich zwischen 0,002 A-s und 0,009 A-s und zeigten auch mit zunehmender Reagenzienkonzentration keine steigende Tendenz.

Für alle weiteren Versuche wurden Konzentrationen von 1 mol l^{-1} Salzsäure und 6 g l^{-1} Natriumborhydrid gewählt, die eine ausreichende Messempfindlichkeit liefern. Diese Konzentrationen erscheinen auch sinnvoll unter Berücksichtigung der Lebensdauer der Pumpschläuche, der prinzipiellen Kontamination durch Reagenzien und des Reagenzienverbrauchs im Routinebetrieb.

In Anbetracht der veränderten Verschlauchung und der höheren Reagenzienkonzentrationen wurde das System auf Analytverschleppungen hin untersucht. Dazu wurden alternierend eine wässrige As(V)-Lösung der Konzentration $10 \mu\text{g l}^{-1}$ und eine verdünnte Salzsäure der Konzentration 1 mol l^{-1} gemessen. Abbildung 15 zeigt die Ergebnisse dieses Versuchs.

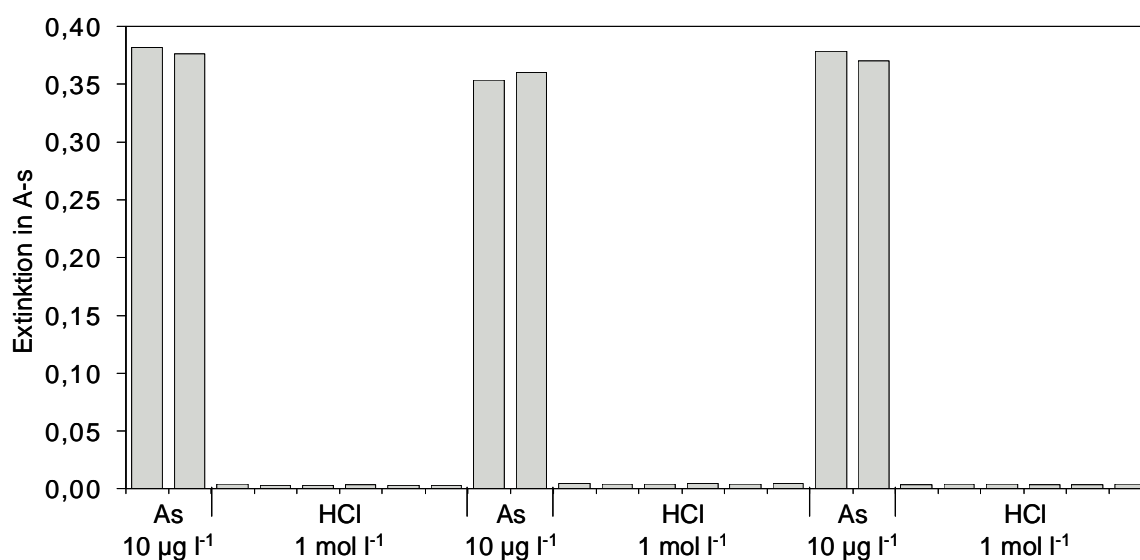


Abbildung 15 Untersuchung von eventuellen Analytverschleppungen im FIAS

Die sechs Messungen der verdünnten Salzsäure im Anschluss an eine As(V)-Standardlösung zeigen deutlich, dass keine Analytverschleppung auftritt.

5.3.2.3 Nachweisempfindlichkeit in Abhängigkeit von den Aufschlussreagenzien

Die längere Verweilzeit im FIAS und die Erhöhung der Konzentration der hydridbildenden Reagenzien können unter Umständen Interferenzen verschiedener Reagenzien verstärken. Daher wurde der Einfluss der Aufschlussreagenzien Natriumfluorid und Natriumperoxodisulfat genauer untersucht.

Die Empfindlichkeit der Detektion von Arsen in Anwesenheit von Fluoridionen sinkt vermutlich aufgrund stabiler Arsenfluorokomplexe, wie z.B. $[\text{AsF}_5\text{OH}]^-$, die sich der Reaktion mit Natriumborhydrid zu Arsenwasserstoff entziehen [229,230]. Abbildung 16 zeigt für zwei Arsenkonzentrationen die erhaltenen Extinktionswerte bei unterschiedlichem Fluoridgehalt.

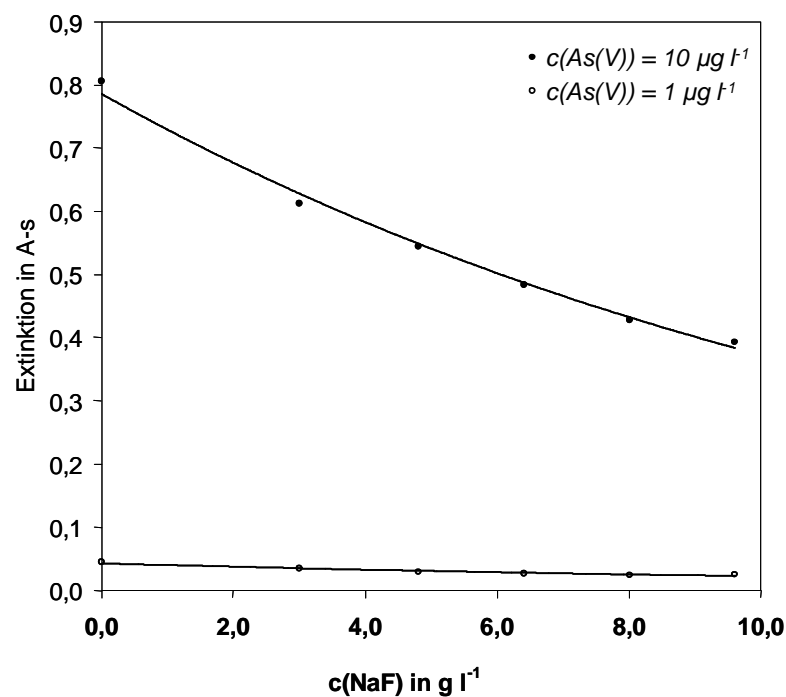


Abbildung 16 Einfluss der Natriumfluoridkonzentration auf die Empfindlichkeit der As(V)-Messung (jeder Datenpunkt im Diagramm entspricht dem Mittelwerte einer Dreifachbestimmung)

Der Effekt der Abnahme der Signalintensität mit steigendem Fluoridgehalt kann auch hier beobachtet werden, weshalb ein Anpassen des Fluoridgehalts der Kalibrierlösungen an die Messlösungen erfolgen muss.

Die Zersetzung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in wässriger Lösung in einer Mikrowelle führt zu Sulfat, Sauerstoff und Protonen [231]. Daher ist der pH-Wert der Aufschlusslösung abhängig von der eingesetzten Menge an Natriumperoxodisulfat, welches nach dem Aufschluss immer vollständig zersetzt ist. Dies wurde durch Titration von Aufschlusslösungen mit verdünnter NaOH bestätigt, indem wässrige Lösungen unterschiedlichen Natriumperoxodisulfatgehalts dem Mikrowellenprogramm unterzogen wurden. Der pH-Wert der Aufschluss- und somit der Messlösung beeinflusst die Hydridbildung und somit die Empfindlichkeit der Methode. Die Absorptionssignale wässriger Arsenlösungen mit pH-Werten im Bereich von 0 bis 2 mol $\text{H}^+ \text{l}^{-1}$ wurden gemessen und sind in Abbildung 17 dargestellt.

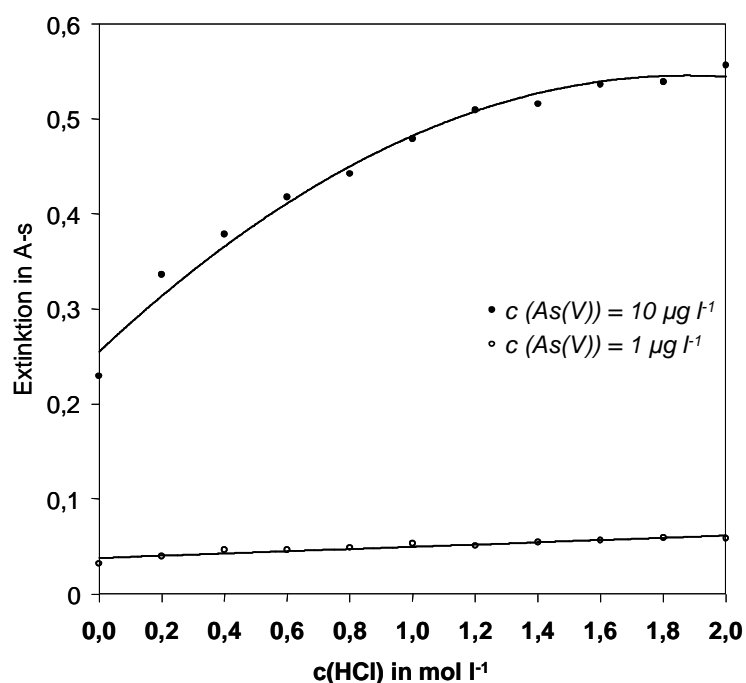


Abbildung 17 Abhängigkeit der Signalintensität von der Säurekonzentration in wässrigen As(V)-Standardlösungen (jeder Datenpunkt im Diagramm entspricht dem Mittelwerte einer Dreifachbestimmung)

Der Anstieg in der Signalintensität bei Steigerung der Protonenkonzentration in den Arsen(V)-Probelösungen ist deutlich erkennbar. Das Absorptionssignal steigt bei einer Arsenkonzentration von $10 \mu\text{g l}^{-1}$ um $0,2890 \text{ A-s}$. Aufgrund dieser starken Abhängigkeit wurde die Protonenkonzentration der Kalibrierlösungen in allen folgenden Versuchen an die der Aufschlusslösungen angepasst.

Auch der Gesamteinfluss des unter Kapitel 5.2 beschriebenen Aufschlusses auf Kalibrierlösungen wurde untersucht. Bei einer Kalibrierung, die den Aufschlussprozess durchlaufen hat ergibt sich eine Steigung der Kalibriergeraden von $0,0147 \pm 0,0016 \text{ l } \mu\text{g}^{-1}$, bei einer Kalibrierung in verdünnter Salzsäure, unter Zugabe von Natriumfluorid, ergibt sich eine Steigung von $0,0139 \pm 0,0010 \text{ l } \mu\text{g}^{-1}$. Die Auswertung der Wiederfindungsfunktion zeigt keinen signifikanten Unterschied in den Standardabweichungen, die Wiederfindungsrate schließt 100 % ein und die Unsicherheit um den Achsenabschnitt schließt den Wert 0 ein. Somit können sowohl konstant-systematische als auch proportional-systematische Fehler ausgeschlossen werden. Daher wurden alle Kalibrierungen in verdünnter Salzsäure durchgeführt.

5.3.3 Validierung anhand zertifizierter Standardreferenzmaterialien

Einige der bereits in Kapitel 5.2 verwendeten zertifizierten Referenzmaterialien wurden zur Validierung dieser Methode eingesetzt. Die Probeneinwaage konnte aufgrund des sehr viel höheren Analytgehalts in den Messlösungen (keine Verdünnung durch Vorreduktion) auf 50 mg reduziert werden. Deswegen konnte die Aufschlussmethode in einigen Fällen vereinfacht und verkürzt werden. So wurden z.B. für Flusssediment und Muschelgewebe weniger Reagenzien benötigt.

Die verwendeten Reagenzienmengen und Mikrowellenprogramme sind in Kapitel 9.2.2 in Tabelle 42 bzw. in Tabelle 43 entsprechend der angegebenen Methode zusammengefasst. Tabelle 24 gibt die erhaltenen Wiederfindungen für die verschiedenen Umweltproben an.

Tabelle 24 *Erhaltene As-Wiederfindungen für die verschiedenen Umweltproben (die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus der Bestimmung dreier unabhängiger Aufschlüsse und deren Standardabweichung; * eine zweite Stufe wurde ergänzt)*

<i>Probe</i>	<i>Methode</i>	<i>Zertifiziert mg As kg⁻¹</i>	<i>Gefunden mg As kg⁻¹</i>	<i>Wiederfindung in %</i>
Plankton	A	6,82 ± 0,28	6,7 ± 0,1	97,8 ± 1,8
Flusssediment	A	76,7 ± 3,4	73,3 ± 3,1	95,6 ± 4,2
Seegurke	A	3,09 ± 0,30	2,9 ± 0,2	95,0 ± 5,6
Kammmuschel	A*	7,1 ± 2,1	6,7 ± 0,6	94,8 ± 9,1
Scholle	A*	4,6 ± 1,6	4,5 ± 0,1	97,2 ± 3,0
Muschelgewebe	A*	5,9 ± 0,2	6,0 ± 0,2	101,2 ± 2,9
Hummer	A*	25,0 ± 5,0	24,2 ± 2,4	96,8 ± 9,6
Kammmuschel	B	7,1 ± 2,1	7,3 ± 0,7	102,8 ± 9,7
Scholle	B	4,6 ± 1,6	4,7 ± 0,4	103,2 ± 8,3
Muschelgewebe	B	5,9 ± 0,2	6,2 ± 0,5	104,5 ± 7,8
Hummer	B	25,0 ± 5,0	26,6 ± 1,7	106,5 ± 6,8

Die Wiederfindungen liegen alle im Bereich von 100 %, weshalb konstant- sowie proportional-systematische Fehler ausgeschlossen werden können.

5.3.4 Vergleich der analytischen Parameter der FI-Hydridgenerierung aus As(III)- / As (V)-Lösungen

Für den Vergleich der beiden Methoden, der Hydridgenerierung aus Arsen(III)-Lösungen, wie sie üblicherweise durchgeführt wird und der hier vorgestellten Methode zur Hydridgenerierung aus Arsen(V)-Lösungen im FIAS, sind in Tabelle 25 alle relevanten Parameter gegenübergestellt.

Tabelle 25 Vergleich der Hydridgenerierung aus Arsen(III)- mit der aus Arsen(V)-Lösungen (*^{*) berechnet aus der Kalibrierfunktion nach Funk et al. [226])}

Parameter	As(III)	As(V)
<i>Reagenzien für die FI-HG</i>		
Konzentration der NaBH ₄ -Lösung in g l ⁻¹	2	6
Konzentration der HCl-Lösung in mol l ⁻¹	1	1
<i>FI-HG-GFAAS-Parameter</i>		
Länge der Reaktionsschleife in cm	30	100
Anreicherungsdauer in s	35	70
Gesamtdauer einer Dreifachbestimmung in min	193	284
<i>Probenvorbereitung</i>		
Verdünnung der Aufschlusslösungen	1:2,5 bis 1:25	keine
Gesamtdauer der Probenvorbereitung in h	2	1
<i>Analytische Kenndaten</i>		
Charakteristische Masse in pg / 0,0044 A-s	40	59
Nachweisgrenze (* ^{*) in ng l⁻¹}	72,1	131,0
Relative Verfahrensstandardabweichung in %	1,84	2,31
Blindwert der Gesamtmethode	0,0103 A-s	0,0056 A-s

Zur Steigerung der Hydridausbeute aus As(V)-Lösungen wurde die Konzentration der NaBH₄-Lösung dreimal höher gewählt als bei der Hydridgenerierung aus As(III)-Lösungen. Eine Erhöhung der Salzsäurekonzentration bringt keine erhebliche Verbesserung der Hydridausbeute, weshalb darauf verzichtet wurde. Sehr leicht lässt sich die Effektivität durch eine längere Reaktionsschleife und somit einer längeren Verweilzeit des Reaktionsgemisches steigern. Daraus ergibt sich direkt die Verdoppelung der Anreicherungsdauer im Graphitrohr, da die Pumprate für den Injektionsschritt nicht erhöht wurde.

Für das Messprogramm ergibt sich insgesamt ein 91 Sekunden längeres Programm für eine Dreifachbestimmung, betrachtet man jedoch die Probenvorbereitungszeit wird dies relativiert. Die Gesamtdauer kann aufgrund des Entfallens der Vorreduktion um die Hälfte auf 1 Stunde verkürzt werden.

Die Verdünnung der Probe durch die Vorreduktion fällt bei der Hydridgenerierung aus As(V)-Lösungen vollständig weg, so dass die Analytkonzentration in der effektiven Messlösung bis zu 25 mal größer ist als bei der Arsen(III)-Methode. Dieser Vorteil wirkt sich auf die benötigte Probenmenge und das Nachweisvermögen positiv aus. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ist auch die etwas höhere Nachweisgrenze dieses Verfahrens kein wirklicher Nachteil. Der Empfindlichkeitsverlust bei Hydridgenerierung aus Arsen(V)-Lösungen anstelle von Arsen(III)-Lösungen wird in der Literatur mindestens mit einem Faktor 3 beschrieben [41]. Hier wurde eine nur um den Faktor 1,5 erhöhte charakteristische Masse erreicht, was die gute Optimierung des FIA-Systems verdeutlicht.

Das Wegfallen der Vorreduktion zeigt auch eine deutlich geringere Kontamination der Probenlösung, was sich im nur halb so großen Blindwert der Gesamtmethode widerspiegelt.

5.3.5 Zusammenfassung

Das entwickelte FI-HG-Verfahren bietet eine einfache und schnelle Methode zur Bestimmung von Gesamtarsen in oxidativen Aufschlusslösungen. Die Hydridgenerierung aus As(V)-Lösungen zeigt eine vergleichbare Genauigkeit und Richtigkeit zur Hydridgenerierung aus As(III)-Lösungen. Die Hydridausbeute konnte durch geringfügige Veränderungen des bestehenden FIA-Systems soweit gesteigert werden, dass der Empfindlichkeitsverlust auf den Faktor 1,5 reduziert werden konnte. Auch die Nachweisgrenze liegt nur 1,8 mal höher als bei Hydridgenerierung aus As(III) -Lösungen.

Die Kalibrierung kann in wässrigen Lösungen, unter Anpassung der Säure- und Fluoridionenkonzentration erfolgen. Das etwas längere FIAS-Programm wirkt sich erst bei einer Probenmenge von über 300 Proben aus, da die Gesamtprobenvorbereitung auf die Hälfte der Zeit verkürzt werden kann.

Insbesondere für Feststoffproben mit sehr niedrigen Arsengehalten bietet diese Methode eine Reihe von Vorteilen. Durch das Entfallen des Vorreduktionsschrittes wird eine Kontamination der Probe durch Eintrag aus den Reduktionsreagenzien ausgeschlossen. Die benötigte Probenmenge ist sehr gering, da die effektive Analytkonzentration der Messlösung direkt aus der Einwaage der Probe und dem Aufschluss bestimmt werden kann und nicht weiter verdünnt wird.

Das in Kapitel 5.2 beschriebene Aufschlussverfahren eignet sich besonders gut für die anschließende Hydridgenerierung direkt aus diesen Lösungen, da sich das Oxidationsreagenz Natriumperoxodisulfat während des Mikrowellenaufschlusses vollständig zersetzt. Störungen der im FIAS stattfindenden Reduktion des Arsens von der Stufe +V zur Stufe +III durch überschüssiges Oxidationsmittel treten deshalb nicht auf.

Prinzipiell ist die entwickelte Probenvorbereitungsmethode somit für die simultane Bestimmung von Arsen und Selen anwendbar.

5.4 Entwicklung eines Analysenverfahrens für die simultane Messung von Arsen und Selen mittels FI-HG-GFAAS

5.4.1 Problemstellung und Vorgehensweise

Die Schwierigkeiten der Bestimmung des Gesamtselengehalts mittels FI-HG-GFAAS in biologischen oder Umweltproben liegen im Gegensatz zur Gesamtarsenbestimmung nicht in der Oxidationsbeständigkeit von selenorganischen Verbindungen, sondern vielmehr in der Störung der Reduktion von Selen(VI) zu Selen(IV) oder Interferenzen bei der HG-AAS-Messung. Die Anwesenheit organischer Bestandteile in der Probenlösung kann zu einer Rückoxidation des Selen(IV) zu Selen(VI) und somit zu Minderbefunden führen [232,233]. Interferenzen mit anderen Hydridbildnern der Probe verursachen bei der HG-AAS Signaldepressionen [234,235], was zum größten Teil auf Gasphaseninterferenzen zurückzuführen ist. Diese werden bei Anwendung der GFAAS anstelle einer Quarzküvette zwar vermindert, allerdings werden auch hier bei sehr hohen Konzentrationen anderer Hydridbildner Einflüsse auf die Hydridbildung und den Transport der Hydride in die Atomisierungseinheit beobachtet. [52]

Für die simultane Bestimmung von Arsen und Selen müssen daher die Interferenzen minimiert und die Probenvorbereitung optimiert werden. Die Interferenzen der beiden Hydridbildner und die Abhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit von den Hydridbildungsreagenzien, sowie den Aufschlussreagenzien wird anhand wässriger Arsen(V)- und Selen(IV)-Standardlösungen dokumentiert. Daraufhin können die HG-FI-GFAAS-Parameter für die Simultanmessung optimiert werden. Die effektive Hydridbildung beider Elemente nach gemeinsamer Probenvorbereitung kann, wie bereits in Kapitel 5.3.1 beschrieben, nur durch Hydridgenerierung aus Arsen(V) und Selen(IV) erfolgen. Dazu ist die Bestimmung optimaler Reaktionsbedingungen für die Reduktion von Selen(VI) zu Selen(IV) nötig.

Im nächsten Schritt wird mit Selenwiederfindungsversuchen die Vollständigkeit des unter Kapitel 5.2 beschriebenen Aufschlussverfahrens und der anschließenden Reduktion der Probenlösungen anhand von Modelllösungen überprüft. Die Validierung erfolgt anhand des Standardreferenzmaterials *Plankton CRM 414*.

5.4.2 Untersuchung der Interferenzen beider Analyten anhand wässriger Lösungen

Die Untersuchung der Interferenzen der beiden Hydridbildner wurde ausgehend von den optimierten FIAS-Parametern für Arsen(V) (siehe Kapitel 5.3) mit wässrigen Standardlösungen von Arsen(V) und Selen(IV) durchgeführt. Der untersuchte Konzentrationsbereich liegt jeweils im Kalibrierbereich für eine Bestimmung der Analyten in den unter Kapitel 5.2.4 aufgeführten zertifizierten Standardreferenzmaterialien.

In einem ersten Versuch wurden die erhaltenen Arsen- und Selen-Extinktionswerte dreier Lösungen, die entweder Arsen(V), Selen (IV) oder beide Analyten enthielten verglichen. Die erhaltenen Extinktionswerte und daraus ermittelten Kalibriergeraden sind in Abbildung 18 dargestellt.

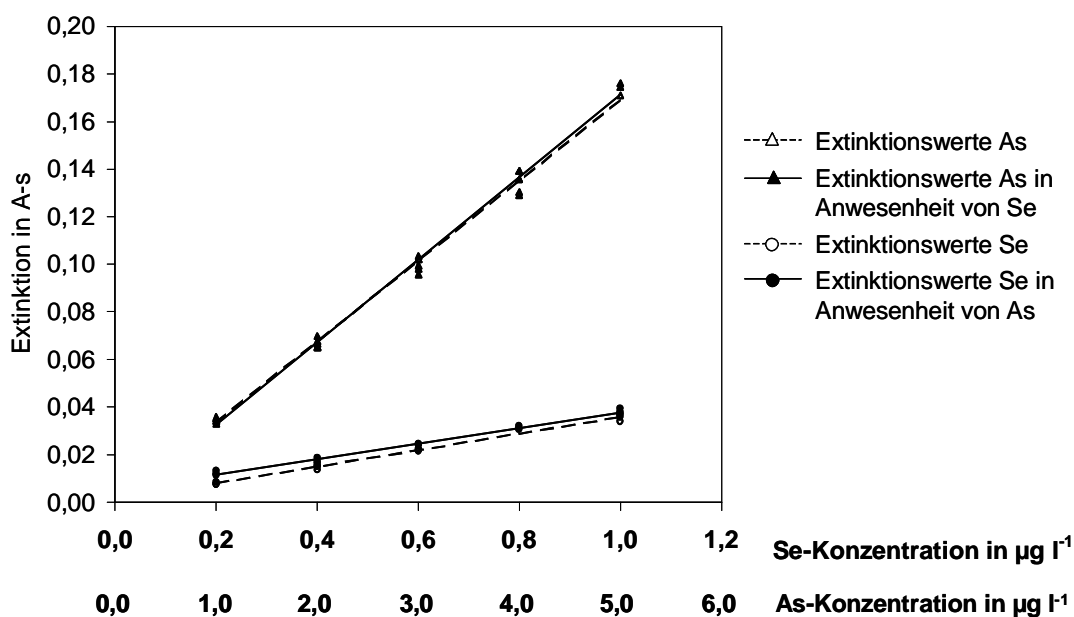


Abbildung 18 Arsen- und Selen-Extinktionswerte und daraus berechnete Kalibriergeraden dreier Lösungen, die entweder Arsen(V), Selen (IV) oder beide Analyten enthielten.

Für die Extinktionswerte von Arsen ist keine Beeinflussung durch die Anwesenheit von Selen zu beobachten. Für Selen wird eine Signalverstärkung in Anwesenheit von Arsen beobachtet. Die Ergebnisse der Wiederfindungsfunktionen sind in Tabelle 26 angegeben.

Tabelle 26 *Ergebnisse der Wiederfindungsfunktionen für Arsen und Selen in Anwesenheit des jeweiligen anderen Hydridbildners unter den in Kapitel 5.3 angegebenen Messbedingungen*

<i>Parameter</i>	<i>As(V) in Anwesenheit von Se(IV)</i>	<i>Se(IV) in Anwesenheit von As(V)</i>
Steigung	1,02 ± 0,05	0,94 ± 0,06
Achsenabschnitt µg l ⁻¹	0,04 ± 0,15	0,12 ± 0,04
Wiederfindungsrate in %	101,98 ± 4,87	93,98 ± 5,85

Die Werte für Arsen zeigen keine systematischen Fehler bei der Bestimmung von Arsen(V) in Anwesenheit von Selen(IV). Die Verstärkung des Signals bei der Selenbestimmung in Anwesenheit von Arsen(V) ist am sehr hohen Achsenabschnitt von 0,12 ± 0,04 µg l⁻¹ zu erkennen. Die Verstärkung nimmt jedoch mit zunehmender Analytkonzentration ab, weshalb die Steigung der Wiederfindungsgeraden kleiner 1 ist und somit die Wiederfindungsrate nur 93,98 ± 5,85 % beträgt.

Eine Kontamination des Arsenstandards mit Selen wurde durch die Extinktionsmessung von Selen in reinen Arsenstandardlösungen ausgeschlossen. Eine Erklärung für die Signalverstärkung bei Selen kann die verbesserte Gas-Flüssig-Trennung durch die zusätzliche Bildung des Arsenhydrids sein. Aufgrund dieser Überlegung wurde versucht, die Gas-Flüssig-Trennung so zu optimieren, dass die Anwesenheit weiterer Hydridbildner für den Selenhydridaustrag nicht mehr relevant ist.

Robert I. Ellis et al. [236] berichteten über Signalverstärkungen bei der Arsen- und Selenbestimmung mittels FI-HG-GFAAS in Proben hoher Salzkonzentration. Die Ursache für diese Verstärkung ist eindeutig auf die Überführung einer größeren Hydridmenge in die Gasphase zurückzuführen. Hohe Elektrolytkonzentrationen in wässrigen Lösungen erniedrigen die Löslichkeit von Gasen, was allgemein als „Aussalzeffekt“ [237-239] bekannt ist. Die Ausnutzung dieses Effekts für die Optimierung des Selenhydridaustrags wurde in einer Reihe von Versuchen untersucht. Die Abhängigkeit des Extinktionssignals von der Salzmenge (Natriumsulfat) in der Probenlösung zeigt Abbildung 19.

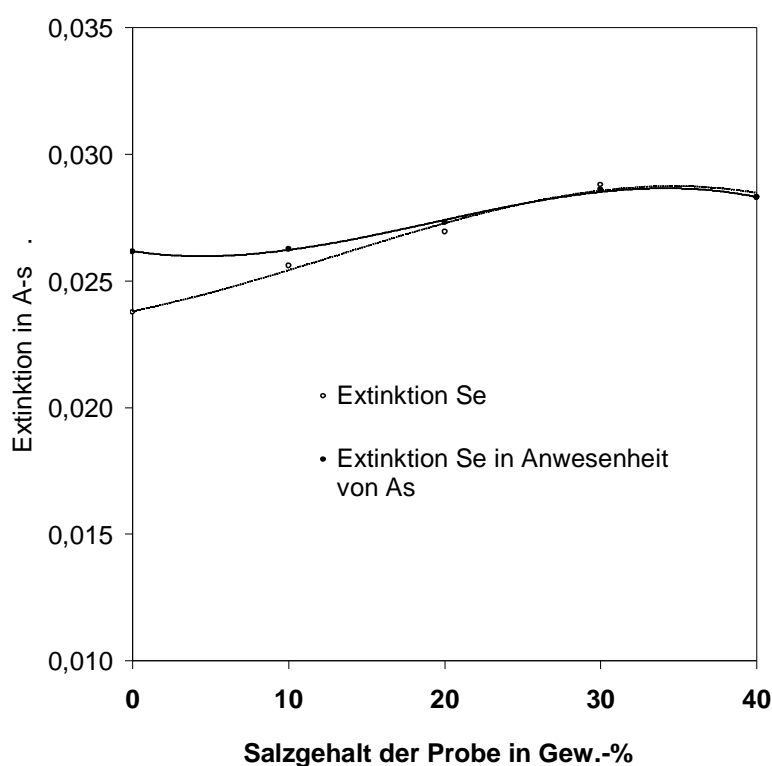


Abbildung 19 Abhängigkeit des Selen-Extinktionssignals vom Salzgehalt (Na_2SO_4) der Probenlösung ($c(\text{Se(IV)}) = 0,6 \mu\text{g l}^{-1}$; $c(\text{As(V)}) = 3 \mu\text{g l}^{-1}$)

Das Extinktionssignal von Selen nimmt, wie erwartet, mit zunehmendem Salzgehalt der Probenlösung zu. Ab einem Salzgehalt von etwa 20 Gew.-% ist außerdem kein Unterschied der Extinktionswerte für eine Lösung die nur Selen(IV) enthält zu einer Lösung die zusätzlich Arsen(V) enthält erkennbar.

Im Folgenden wurden daher im Konzentrationsbereich von 0,2 bis 1,0 $\mu\text{g Selen l}^{-1}$ und 1,0 bis 5,0 $\mu\text{g Arsen l}^{-1}$ die Extinktionswerte von drei Lösungen, die entweder Arsen(V), Selen (IV) oder beide Analyten sowie einen Natriumsulfatgehalt von 15, 20 bzw. 25 Gew.-% enthielten, verglichen. Dabei zeigte sich, dass ein Salzgehalt von 25 Gew.-% nötig ist, um eine optimale Selenwiederfindungsfunktion zu erzielen. Für Arsen ergaben sich auch bei unterschiedlichem Salzgehalt keine Änderungen. Die berechneten Wiederfindungswerte für Selen in Lösungen mit einem 25 Gew.-%igen Salzgehalt sind in Tabelle 27 zusammengestellt.

Tabelle 27 *Ergebnisse der Selenwiederfindungsfunktion in Anwesenheit von Arsen(V) und 25 Gew.-% Natriumsulfat (Konzentrationsbereiche: Selen 0,2 bis 1,0 $\mu\text{g l}^{-1}$; Arsen 1,0 bis 5,0 $\mu\text{g l}^{-1}$; Messbedingungen wie in Kapitel 5.3 angegeben)*

<i>Parameter</i>	<i>Se(IV) in Anwesenheit von As(V) und 25 Gew.-% Salz</i>
Steigung	1,03 ± 0,08
Achsenabschnitt $\mu\text{g l}^{-1}$	-0,02 ± 0,05
Wiederfindungsrate in %	102,06 ± 8,17

Bei einem Salzgehalt von 25 Gew.-% in der Probenlösung ist der Achsenabschnitt der Wiederfindungsfunktion nahe 0 und auch Steigung und Wiederfindungsrate lassen systematische Fehler ausschließen.

5.4.3 Bestimmung der optimalen Reduktionsbedingungen für Selen

Nach dem oxidativen Aufschluss von selenhaltigen Realproben liegt Selen in der Oxidationsstufe +VI vor. Für eine effektive Hydridgenerierung muss eine Vorreduktion zu Selen(IV) erfolgen, diese wird meist durch Behandlung mit Salzsäure in der Wärme durchgeführt [240-244]. Für die Durchführung dieser Reduktion kommen prinzipiell zwei Möglichkeiten in Betracht:

- Die Reduktion der Probenlösungen erfolgt im FIA-System und wird der Hydridgenerierung vorgeschaltet. Dazu wird das gesamte FIA-System umgestellt und optimiert.
- Die Reduktion wird als Teil der Probenvorbereitung durchgeführt. Die Hydridgenerierung im FIAS erfolgt unter Bedingungen, die einen Kompromiss der optimierten Parameter der einzelnen Elemente darstellen.

Von *Stripeikis et al.* [244] wurden bereits Bedingungen beschrieben, die eine Reduktion des Selen(VI) zu Selen(IV) in wässrigen Lösungen in einem FIA-System erlauben. Ausgehend von diesem On-line-Reduktionsverfahren wurde eine Umstellung der Verschlauchung am vorhandenen FIA-System vorgenommen. Die Probenlösungen wurden bereits vor der Analyse mit konzentrierter Salzsäure versetzt, weil eine Zudosierung konzentrierter Säure im FIAS extrem beständige Pumpschläuche erfordern würde. Bei Raumtemperatur findet noch keine Selenreduktion statt, weshalb erst in einer temperierten Reaktionsschleife des FIAS die zeitlich einheitliche Reaktion abläuft. Für die anschließende Hydridgenerierung in einer weiteren Reaktionsschleife des FIAS wurde die Probenlösung aufgrund der beschränkten Säurebeständigkeit der verwendeten Tygonschläuche mit Wasser verdünnt. Die veränderte Verschlauchung am FIA-System ist in Abbildung 20 dargestellt.

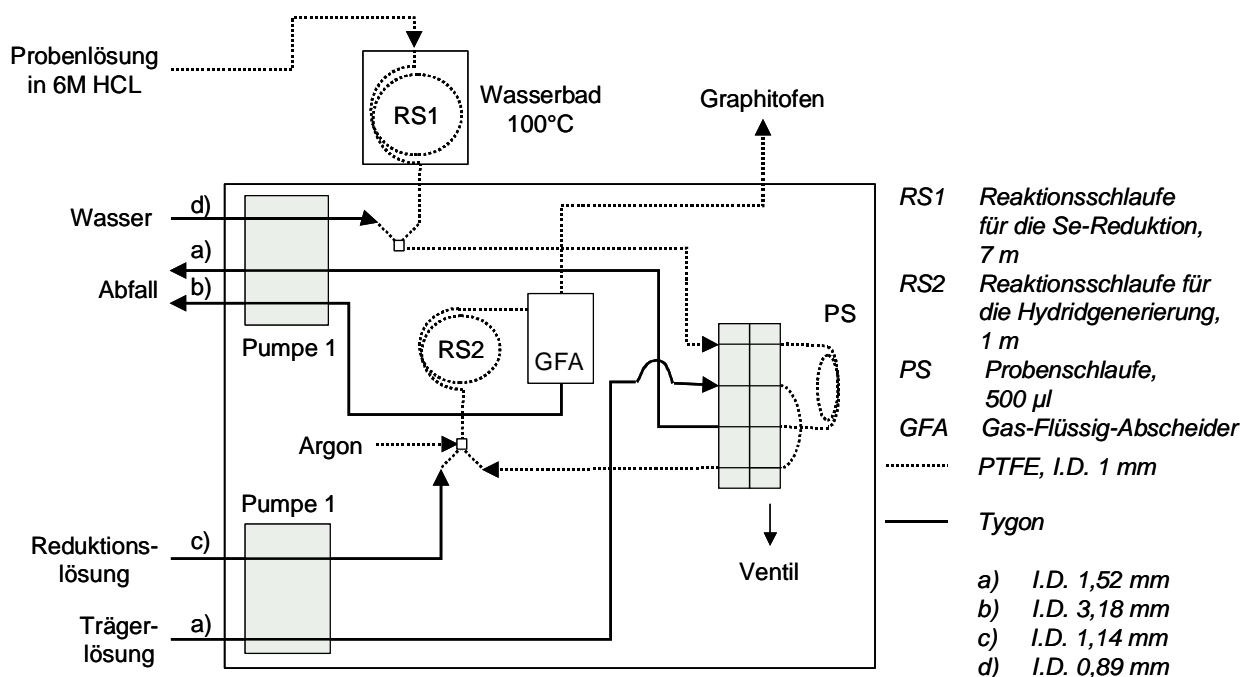


Abbildung 20 Optimierte Verschlauchung für die integrierte Reduktion von Selen(VI) zu Selen(IV) im FIA-System mit anschließender Generierung von SeH_2

Das entsprechende FIA-Programm für die integrierte Reduktion von Selen(VI) zu Selen(IV) gibt Tabelle 28 wieder.

Tabelle 28 FIA-Programm für die integrierte Reduktion von Selen(VI) zu Selen(IV) mit anschließender Generierung von SeH_2

FIA-Schritt	Dauer in s	Pumprate der Pumpe 1 in U min^{-1}	Pumprate der Pumpe 2 in U min^{-1}	Ventilstellung
Pre-Fill	10	100	0	Fill
1	118	100	0	Fill
2	8	100	80	Fill
3	70	55	80	Fill
4	8	50	0	Inject

Diese Parameter wurden für eine Kalibrierung mit wässrigen Selen(VI)-Lösungen im Bereich von 1 bis $5 \mu\text{g Se l}^{-1}$ eingestellt. Die hierfür benötigten Selen(VI)-Lösungen wurden durch Oxidation mit Natriumperoxodisulfat aus Selen(IV)-Standardlösungen erhalten. Die analytischen Daten wurden aus der Kalibrierung berechnet und sind in Tabelle 29 zusammengefasst.

Tabelle 29 Analytische Daten für die integrierte Selenreduktion mit anschließender Hydridgenerierung im FIAS (berechnet aus der Kalibrierung im Bereich von 1-5 $\mu\text{g Se l}^{-1}$)

Analytische Daten	Wert
Steigung in A-s	$0,0028 \pm 0,0003 \text{ l } \mu\text{g}^{-1}$
Achsenabschnitt	$0,0027 \pm 0,0009 \text{ A-s}$
Charakteristische Masse	$778,3 \text{ pg} / 0,0044 \text{ A-s}$
Nachweisgrenze	$848,8 \text{ ng l}^{-1}$
Relative Verfahrensstandardabweichung	7,92 %

Vor allem die hohe charakteristische Masse zeigt, dass die On-line-Reduktion von Selen im FIAS mit den gewählten Bedingungen keine befriedigende Empfindlichkeit erreicht. Die Nachweisgrenze ist für eine Anwendung im Ultrapurenbereich nicht ausreichend. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden keine weiteren Versuche mit integrierter Reduktion vorgenommen, sondern die zweite oben genannte Möglichkeit, die Reduktion der Probenlösungen als Teilschritt der Probenvorbereitung weiterverfolgt. Dazu konnten Untersuchungen von *Bye* und *Lund* [241] herangezogen werden, die die Reduktionsrate in einfachen Se(VI) -Standardlösungen in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration, der Temperatur und der Zeitdauer der Reaktion untersuchten. Eine vollständige Reduktion wurde bei den in Tabelle 30 angegebenen Werten erzielt.

Tabelle 30 Salzsäurekonzentration, Temperatur und Zeitdauer zur vollständigen Reduktion von Se(VI) zu Se(IV) nach *Bye* und *Lund* [241]

Salzsäure-Konzentration in mol l^{-1}	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	Zeitdauer in h
4	100	$\frac{1}{4}$
4	80	4
6	40	4
6	60	$\frac{1}{2}$
6	100	$\frac{1}{4}$
8	20	4
8	40	$\frac{1}{2}$
8	60	$\frac{1}{4}$
10	20	2
10	40	$\frac{1}{2}$
10	60	$\frac{1}{4}$

Bei der Wahl der Reduktionsbedingungen aus Tabelle 30 wurde im Hinblick auf eine anschließende Simultanbestimmung von Selen(IV) und Arsen(V) auf drei Punkte geachtet:

- Die Temperatur sollte nicht mehr als 60°C betragen, um einen möglichen Verlust flüchtiger Arsen-/ Selenverbindungen zu vermeiden.
- Eine möglichst geringe Säurekonzentration ist erstrebenswert, da eine Verdünnung auf maximal 2 mol l⁻¹ Säure für das FIAS notwendig ist und somit auch der Analytgehalt der Messlösung beeinflusst wird. Außerdem ist ein geringer Reagenzienverbrauch wünschenswert.
- Eine schnelle Reduktion hält die Probenvorbereitungszeit möglichst kurz.

Aufgrund dieser Überlegungen wurden die beiden in Tabelle 30 grau hinterlegten Reduktionsbedingungen ausgewählt und getestet. Die dazu erforderlichen wässrigen Selen(VI)-Standardlösungen konnten wie bereits oben beschrieben aus Selen(IV)-Standardlösungen durch Oxidation mit Natriumperoxodisulfat in der Mikrowelle hergestellt werden. Anschließend wurden durch Zugabe konzentrierter Salzsäure die Konzentrationen 6 bzw. 8 mol HCl l⁻¹ erreicht und die Lösungen für eine ¼ bzw. ½ Stunde in einem Wärmebad bei 60°C temperiert. Nach dem Abkühlen und Verdünnen auf eine 2 molare Salzsäurekonzentration wurde die Selenwiederfindung mittels FI-HG-GFAAS gemessen. Die Messparameter wurden entsprechend Tabelle 31 und die Verschlauchung an FIAS entsprechend Abbildung 13 eingestellt.

In den Lösungen, die mit acht-molarer Salzsäure behandelt wurden, schwanken die Wiederfindungen des Selens stark und nach der Reduktion ist ein Niederschlag in den Kolben zu erkennen. Obwohl es sich um einen weißen, salzartigen Niederschlag handelt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch elementares Selen entsteht und mit ausfällt.

Die Reduktion mit sechs-molarer Salzsäure hingegen erreicht eine 100 %ige Reduktion zu Selen(IV). Eine im Bereich von 7,5 bis 12,50 µg Se l⁻¹ aufgenommene Wiederfindungsfunktion hat eine Steigung von $0,97 \pm 0,06$ und einen Achsenabschnitt von $0,04 \pm 0,06$ µg l⁻¹.

5.4.4 Optimierung des Messverfahrens für die Simultanbestimmung

Bei den bisherigen Versuchen wurde mit den Messparametern der optimierten Arsen(V)-Methode (vgl. Kapitel 5.3) gearbeitet. Für die simultane Bestimmung beider Elemente müssen diese Parameter jedoch wieder neu bestimmt werden. Daher wurde die Abhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit beider Elemente von der Konzentration der Borhydridlösung und der Trägerlösung im FIAS, der Säurekonzentration in der Messlösung, der Argonflussrate und der Anreicherungstemperatur der Hydride im Graphitofen untersucht.

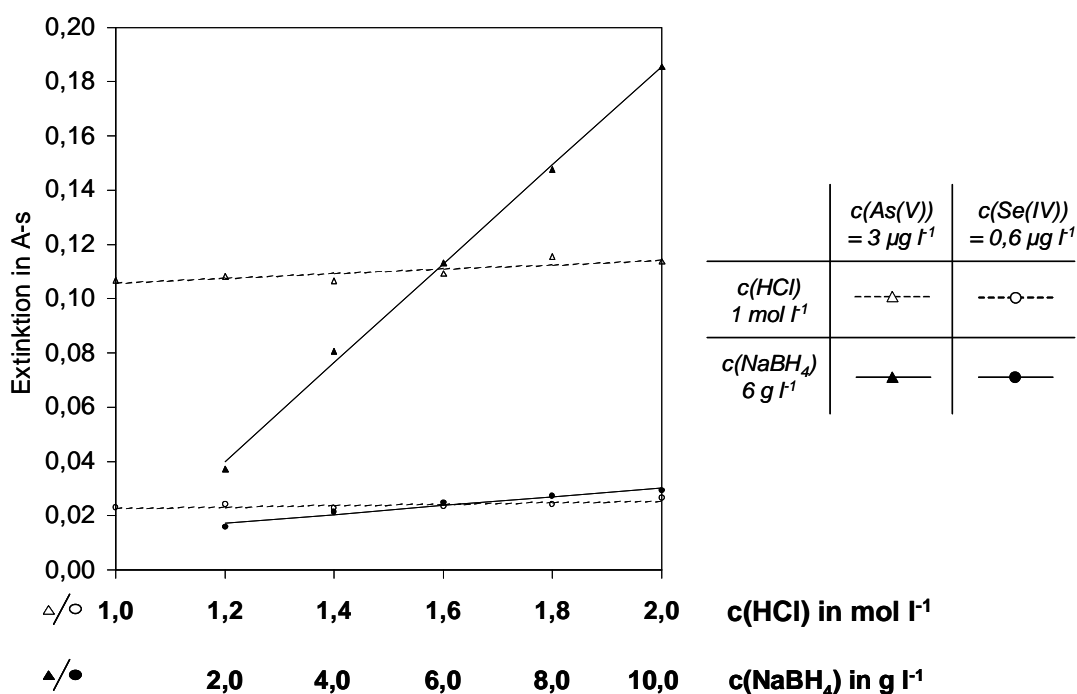


Abbildung 21 Abhängigkeit der Extinktionswerte von der Salzsäure- und Natriumborhydridkonzentration bei der Generierung von AsH_3 und SeH_2 aus As(V)-Se(IV)-Standardlösungen (jeder Datenpunkt im Diagramm entspricht dem Mittelwerte einer Fünffachbestimmung)

Wie bereits in Kapitel 5.3.2 beobachtet, steigt die Extinktion mit zunehmender Konzentration der Reagenzien linear an, wobei die Natriumborhydridkonzentration wichtiger als die Salzsäurekonzentration der Trägerlösung ist. Die Steigerung der Hydridausbeute und die daraus resultierende Signalverstärkung ist für Arsen deutlich höher als für Selen, da zusätzlich zur Hydridbildung die Reduktion aus der höheren Oxidationsstufe +V zu +III die entscheidende Rolle spielt.

Für alle folgenden Versuche wurde mit einer Salzsäurekonzentrationen von 1 mol l^{-1} und einer Natriumborhydridkonzentration von 6 g l^{-1} gearbeitet.

Die Nachweisempfindlichkeit bei der Simultanbestimmung beider Elemente in Abhängigkeit vom Säuregehalt der Messlösungen steigt für Arsen mit zunehmender Säurekonzentration, während für Selen keine Nachweissteigerung zu erkennen ist. Abbildung 22 verdeutlicht dies graphisch.

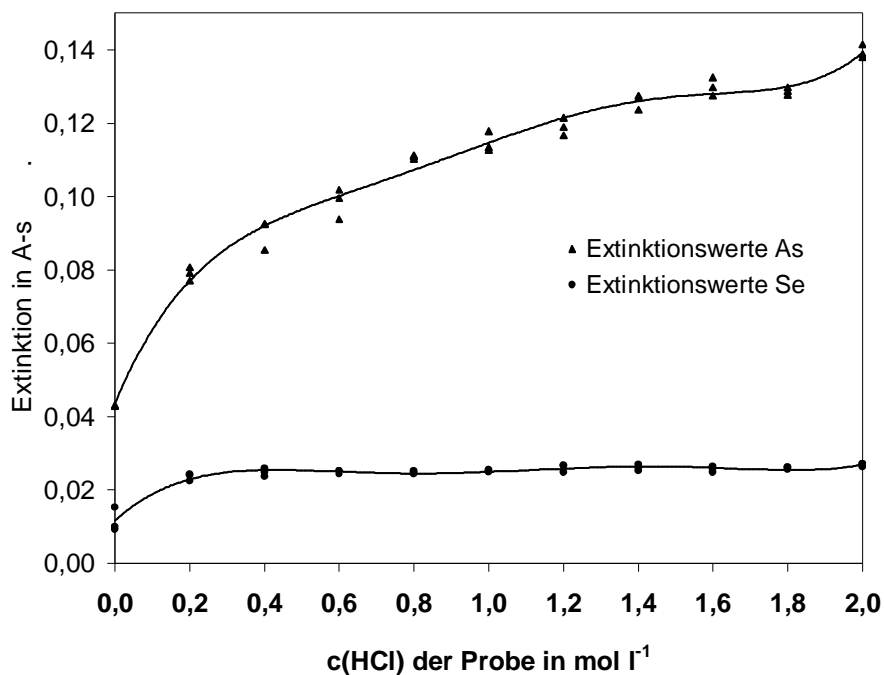


Abbildung 22 Abhängigkeit des Extinktionssignals von der Säurekonzentration der Arsen(V)-Selen(IV) – Probenlösung (Analytkonzentrationen: $0,6 \mu\text{g Selen l}^{-1}$; $3,0 \mu\text{g Arsen l}^{-1}$)

Ein Ansäuern der Messlösung auf $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ steigert bei Selen im Vergleich zur nicht angesäuerten Messlösung den Extinktionswert um etwa 50 %. Eine weitere Erhöhung der Säurekonzentration führt jedoch nicht zu einer Signalverstärkung. Der kontinuierliche Anstieg der Arsenextinktion kann, wie bereits beschrieben, auf die zusätzliche Reduktion von As(V) zu As(III) zurückgeführt werden. Die Salzsäurekonzentration der Messlösungen wurde weiterhin auf 2 mol l^{-1} eingestellt, da sich für die Selenbestimmung keine Nachteile ergeben.

Das Reagenzien-Probegemisch im FIAS wird mithilfe eines Argonstroms durch die Reaktionsschleife in den Gas-Flüssig-Abscheider und die gebildeten Hydride von dort aus weiter in das Graphitrohr transportiert. Die Argonflussrate kann dabei im Bereich von 50 bis zu 250 ml min⁻¹ eingestellt werden. Abbildung 23 zeigt die Ergebnisse einer simultanen Extinktionsmessung beider Analyten mit unterschiedlichen Argonflussraten.

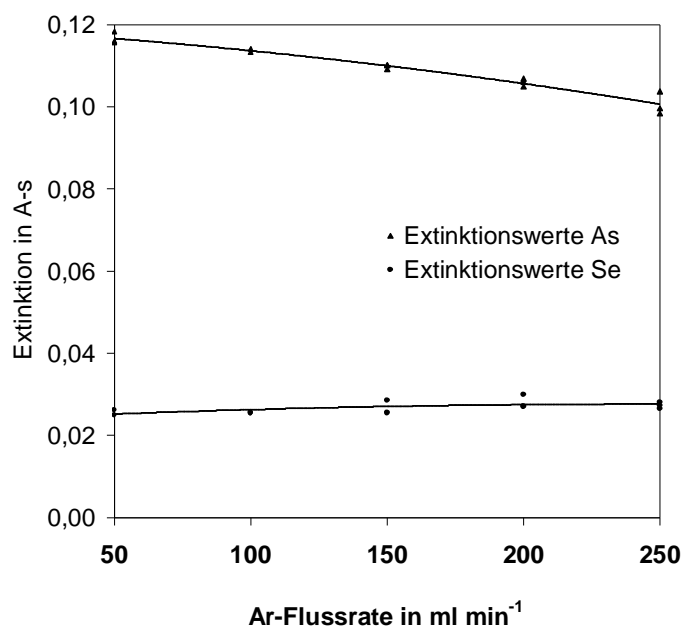


Abbildung 23 *Abhängigkeit des Extinktionssignals von der Argonflussrate bei der simultanen Bestimmung von Arsen(V) und Selen(IV) (Analytkonzentrationen: 0,6 µg Selen l⁻¹; 3,0 µg Arsen l⁻¹)*

Die Steigerung der Geschwindigkeit des Argonflusses verkürzt zum einen die Verweildauer des Reagenzien-Probe-Gemischs in der Reaktionsschleife, zum anderen wird das Austreiben der gebildeten Hydride und der Transport zur Atomisierungseinheit begünstigt. Für Selen überwiegt der Effekt des begünstigten Austreibens der Hydride und ein schwacher Anstieg des Messsignals ist zu erkennen. Allerdings nimmt die Reproduzierbarkeit bei einer Argonflussrate von über 100 ml min⁻¹ ab. Bei der Bestimmung von Arsen wirkt sich die Verkürzung der Verweildauer deutlich in einer Signaldepression aus, was wiederum mit der relativ langsamen Reduktion von Arsen(V) zu Arsen(III) erklärt werden kann. Eine Argonflussrate von 100 ml min⁻¹ wurde aufgrund der guten Reproduzierbarkeit bei Selen und der noch relativ geringen Signaldepression bei Arsen für alle weiteren Versuche eingestellt.

Die optimale Anreicherungstemperatur für Arsenhydrid in einem Iridium-beschichteten Graphitrohr wird mit 400°C angegeben, für Selenhydrid mit 250°C [334]. Für die Simultanbestimmung wurden daher die Arsen- und Selenextinktionswerte bei Anreicherungstemperaturen von 250, 300, 350 und 400°C verglichen (vgl. Abbildung 24).

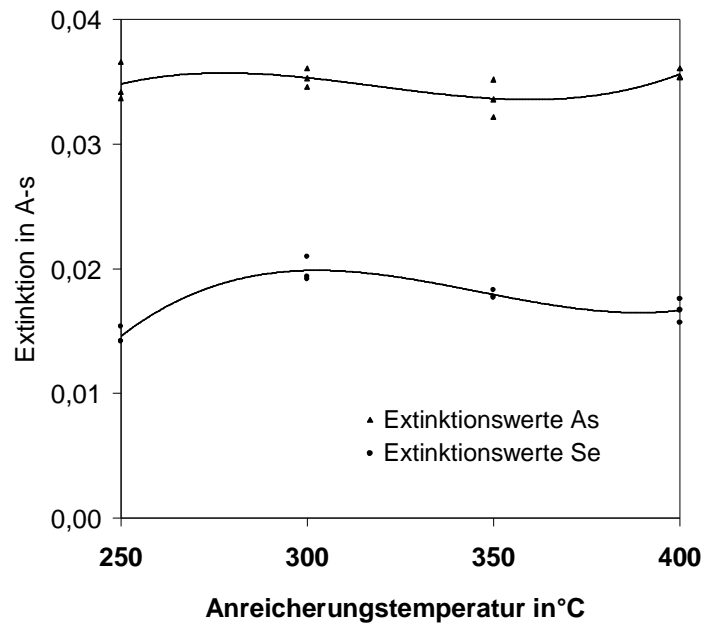


Abbildung 24 *Abhängigkeit des Extinktionssignals von der Anreicherungstemperatur der Hydride im Ir-beschichteten Graphitrohr bei der simultanen Bestimmung von Arsen und Selen (Analytkonzentrationen: 0,6 µg Selen l⁻¹; 3,0 µg Arsen l⁻¹)*

Arsen zeigt auch bei der Simultanmessung die höchste Extinktion bei einer Anreicherungstemperatur von 400°C, wobei die Werte insgesamt nicht stark variieren. Das Absorptionsmaximum für Selen liegt bei 300°C und die Werte sinken deutlich sowohl bei niedrigerer als auch bei höherer Temperatur. Eine Anreicherungstemperatur von 300°C scheint daher für die Simultanbestimmung beider Analyten am effektivsten.

5.4.5 Zusammenfassung der optimalen Parameter für die FI-HG-GFAAS Messung der Simultanmessung

Tabelle 31 fasst die in Kapitel 5.4.4 ermittelten optimalen Bedingungen für eine simultane Bestimmung von Arsen(V) und Selen(IV) zusammen.

Tabelle 31 *Optimale HG-FI-GFAAS-Messbedingungen für die simultane Bestimmung von Arsen(V) und Selen(IV)*

<i>Messparameter</i>	<i>Optimale Einstellung</i>
NaBH ₄ -Konzentration	6 g l ⁻¹
Träger-HCl-Konzentration	1 mol l ⁻¹
HCl-Konzentration der Messlösung	2 mol l ⁻¹
Argonflussrate	100 ml min ⁻¹
Anreicherungstemperatur	300°C

Mit den in Tabelle 31 angegebenen Messparametern wurde eine simultane Arsen-Selen-Kalibrierung durchgeführt und daraus die in Tabelle 32 angegebenen analytischen Daten ermittelt.

Tabelle 32 *Analytische Daten einer simultanen Arsen(V)-Selen(IV)-Kalibrierung unter den in Tabelle 31 angegebenen Messbedingungen (Konzentrationsbereiche: Selen 0,2 - 1,0 µg l⁻¹; Arsen 1,0 - 5,0 µg l⁻¹)*

<i>Analytische Daten der Kalibrierfunktion</i>	<i>As(V) in Anwesenheit von Se(IV)</i>	<i>Se(IV) in Anwesenheit von As(V)</i>
Steigung in A-s·l µg ⁻¹	0,036 ± 0,002	0,043 ± 0,001
Achsenabschnitt in A-s	0,005 ± 0,006	0,001 ± 0,001
Nachweisgrenze in ng l ⁻¹	141,4	58,4
Charakteristische Masse in pg / 0,0044 A-s	60,3	50,8
rel. Verfahrenstandardabweichung in %	4,4	2,8

Aus dem Vergleich der Steigungen der Kalibriergeraden lässt sich bereits ableiten, dass die entwickelte Methode für Selen(IV) empfindlicher ist als für Arsen(V). Die charakteristische Masse für Selen(IV) ist mit 50,8 pg / 0,0044 A-s deutlich niedriger, als der vom Hersteller angegebene Wert von 60 pg / 0,0044 A-s

[334]. Die Empfindlichkeit bei der Bestimmung von Arsen(V) mit der entwickelten Simultan-methode entspricht mit einer charakteristischen Masse von $60,3 \text{ pg} / 0,0044 \text{ A-s}$ der Empfindlichkeit der Einzelbestimmung von Arsen(V), die eine charakteristische Masse von $59,0 \text{ pg} / 0,0044 \text{ A-s}$ erzielt. Die relative Verfahrensstandardabweichung für Arsen ist im Vergleich zur Einzelbestimmung etwas höher, für Selen liegt sie im Bereich, der für die FI-HG-GFAAS-Methode üblich ist. Die Nachweisgrenze, berechnet aus der Kalibrierfunktion ist für Arsen unwesentlich höher als bei der Einzelbestimmung, für Selen liegt sie mit $58,4 \text{ ng l}^{-1}$ in einem für die Ultraspuren-analytik ausreichenden Bereich.

5.4.6 Untersuchung der Vollständigkeit des Aufschlusses für Selen

In Kapitel 5.4.1 wurde bereits erwähnt, dass selenorganischen Verbindungen im Vergleich zu arsenorganischen Verbindungen weniger oxidationsbeständig sind, weshalb der unter Kapitel 5.2 beschriebene, neu entwickelte Aufschluss für die simultane Bestimmung beider Analyten geeignet sein sollte.

Die am schwierigsten zu mineralisierende organische Selenverbindung ist das Selenomethionin [245]. Es stellt in vielen tierischen und pflanzlichen Materialien den Hauptanteil selenorganischer Verbindungen dar [81]. Die Vollständigkeit der Mineralisierung selenorganischer Verbindungen mit dem in Kapitel 5.2 beschriebenen Aufschlussverfahren wurde daher mittels Selenwiederfindungsversuchen in Modellösungen dieser Verbindung gezeigt. Eine $1 \text{ } \mu\text{g Selen l}^{-1}$ enthaltende Selenomethionin-Modellösung wurde mit der Mitteldruckmethode A (Tabelle 42 und Tabelle 43) aufgeschlossen und anschließend mit 6 molarer Salzsäure in der Wärme behandelt. Die Bestimmung der Selenwiederfindung in den so behandelten Lösungen ergab in drei unabhängig voneinander durchgeführten Versuchen eine Wiederfindung von $98 \pm 5 \%$. Das Ergebnis zeigt die Eignung des Aufschlussverfahrens für die Bestimmung von Selen in Proben, die auch selenorganische Verbindungen enthalten.

5.4.7 Blindwerte des Gesamtverfahrens

Der Blindwert des Gesamtverfahrens (Probenvorbereitung und Messung) wurde in drei unabhängigen Blindproben gemessen und zeigt für Arsen einen Extinktionswert von $0,0037 \pm 0,0001$ A-s und für Selen von $0,0041 \pm 0,0003$ A-s. Für Arsen liegt der Wert, ähnlich wie bereits in Kapitel 5.3.4 gezeigt, deutlich unterhalb der Nachweisgrenze. Für Selen muss eine Blindwertkorrektur der Messergebnisse erfolgen, da der Wert die Nachweisgrenze überschreitet.

5.4.8 Validierung des Analysenverfahrens anhand eines zertifizierten Referenzmaterials

Die Validierung des gesamten Analysenverfahrens für die simultane Bestimmung von Arsen und Selen in Realproben erfolgte anhand von Wiederfindungsversuchen im zertifizierten Standardreferenzmaterial *Plankton CRM 414*. Dieses wurde eingewogen und mit dem in Kapitel 5.2 beschriebenen Verfahren aufgeschlossen. Ein Aliquot der Aufschlusslösung wurde entnommen und der Reduktion mit heißer Salzsäure entsprechend Kapitel 5.4.3 unterzogen. Die Kalibrierung erfolgte anhand wässriger Selen(IV)-Arsen(V)-Lösungen, deren Fluorid- und Säurekonzentration den Messlösungen angepasst wurde. Alle Parameter am FI-HG-GFAAS wurden entsprechend Kapitel 5.4.5 eingestellt. In drei unabhängig voneinander durchgeführten Versuchen wurden die in Tabelle 33 angegebenen Daten erhalten.

Tabelle 33 *Arsen- und Selenwiederfindung bei der simultanen Bestimmung im zertifizierten Standardreferenzmaterial Plankton CRM 414.*

<i>Analyt und Probenbezeichnung</i>	<i>zertifizierter Se/As-Gehalt in mg kg⁻¹</i>	<i>gefundener Se/As-Gehalt in mg kg⁻¹</i>	<i>Wiederfindung in %</i>
Selen in Plankton (CRM 414)	1,75 ± 0,10	1,75 ± 0,12	99,8 ± 6,8
Arsen in Plankton (CRM 414)	6,82 ± 0,28	6,70 ± 0,49	98,3 ± 7,4

Die Wiederfindungswerte von 99,8 % für Selen und 98,3 % für Arsen zeigen, dass mit dem entwickelten Verfahren eine Simultanmessung beider Elemente in einer Realprobe mit gleicher Probenvorbereitung richtig erfolgt. Die aus Mehrfachbestimmungen ($N = 3$) ermittelten Unsicherheiten entsprechen im Falle von Selen dem im Zertifikat angegebenen Bereich, im Falle von Arsen ist die Unsicherheit etwas größer, was aus der Hydridgenerierung im FIAS von der Oxidationsstufe +V resultiert.

5.4.9 Zusammenfassung

Die entwickelte Methode für die simultane Bestimmung von Arsen und Selen mittels FI-HG-GFAAS stellt ein einfaches und schnelles Verfahren zur Untersuchung umweltrelevanter Proben dar. Das FI-HG-System konnte so optimiert werden, dass beide Analyten mit sehr guter Empfindlichkeit ohne gegenseitige Störung nachgewiesen werden können. Der Aussalzeffekt durch Zugabe von Natriumsulfat bei der Hydridgenerierung minimiert Interferenzen der Hydridbildner. Die charakteristischen Massen liegen daher im gleichen Bereich wie bei der Einzelbestimmung beider Elemente und die Nachweisgrenzen sind für Bestimmungen im Ultrapurenbereich ausreichend. Die Kalibrierung kann in wässrigen Lösungen, unter Anpassung der Fluorid- und der Säurekonzentration an die Messlösungen erfolgen. Der bereits in Kapitel 5.2 beschriebene mikrowellenunterstützte Aufschluss und die anschließende Vorreduktion des Selen(VI) zu Selen(IV) mittels heißer Salzsäure führen auch für Selen zu quantitativen Wiederfindungen in Realproben. Die Validierung anhand des Pflanzenmaterials *Plankton CRM 414* konnte daher erfolgreich für beide Analyten abgeschlossen werden. Somit bietet das vorgestellte Verfahren eine optimale Möglichkeit zur simultanen Bestimmung der beiden wichtigen Analyten Arsen und Selen in Feststoffproben mittels FI-HG-GFAAS.

6 Allgemeines zu Palladium

6.1 Vorkommen in der Umwelt

Palladium wurde erst 1803 von *W. H. Wollaston* bei der Raffination von Platin entdeckt und bildet zusammen mit Iridium, Osmium, Rhodium, Ruthenium und Platin die Gruppe der Platinmetalle [246]. In der Erdkruste kommt Palladium nur vergesellschaftet mit den anderen Platingruppenmetallen (PGM) sowie Silber und Gold vor [247].

In der Regel liegen die PGM-Gehalte abbauwürdiger Vorkommen zwischen 1 und 5000 g Metall t⁻¹ Erz. Die durchschnittliche Palladiumkonzentration in der Erdkruste beträgt jedoch nur 0,001 g t⁻¹ [248,249]. Damit ist Palladium eines der seltensten Elemente der Erdkruste und seine Vorkommen sind auf räumlich klar abgeschlossene Lagerstätten mit hoher Konzentration beschränkt [250]. Die Palladium-Reserven der derzeit bekannten abbauwürdigen Vorkommen werden auf mindestens 27 000 t geschätzt [247].

Das größte bekannte Primärvorkommen ist das Merensky-Reef im südafrikanischen Bushveld, wo die PGM in Eisen-, Chrom-, Nickel- und Kupfererzgangen in einer Konzentration von bis zu 320 mg kg⁻¹ zu finden sind. Sie liegen hier in Form von Chalkogeniden, Arseniden und Antimoniden vor, wie z.B. Sperryolith (PtAs₂), Cooperit (Pt,PdS), Moncheit ((Pt,Pd)(Te,Bi)₂) oder Stibiopalladinit (Pd₃Sb). [247,251]

Bei der Verwitterung solcher primärer Lagerstätten entstehen sekundäre Lagerstätten. Durch einen natürlichen Schwemmprozess reichern sich PGM aufgrund ihrer hohen Dichte in fließenden Gewässern an, wie z.B. im Westabhang des Ural. Dort kommen diese Elemente in hohem Maße auch in gediegenem Zustand vor [252]. Solche Nuggets entstehen durch mechanische Agglomeration, die über einen chloridischen Lösungsprozess und anschließendes Wiederausfallen erfolgt. Sie können ein Gewicht bis zu einigen Kilogramm erreichen. [247].

6.2 Verwendungsgebiete und Eintragsquellen

Die weltweite Nachfrage an Palladium hat sich, vor allem durch den Einsatz von Palladium in Autokatalysatoren, in den letzten 20 Jahren etwa vervierfacht. Außerdem wird Palladium in der Elektronik und zur Stabilisierung von Dentallegierungen eingesetzt. Ein sehr altes Anwendungsgebiet ist die Schmuckherstellung aus Palladiumlegierungen, die zusammen mit der Münzherstellung seit über 100 Jahren bekannt ist.

In Abbildung 25 ist das Weltjahresangebot und die Nachfrage an Palladium seit 1980 dargestellt.

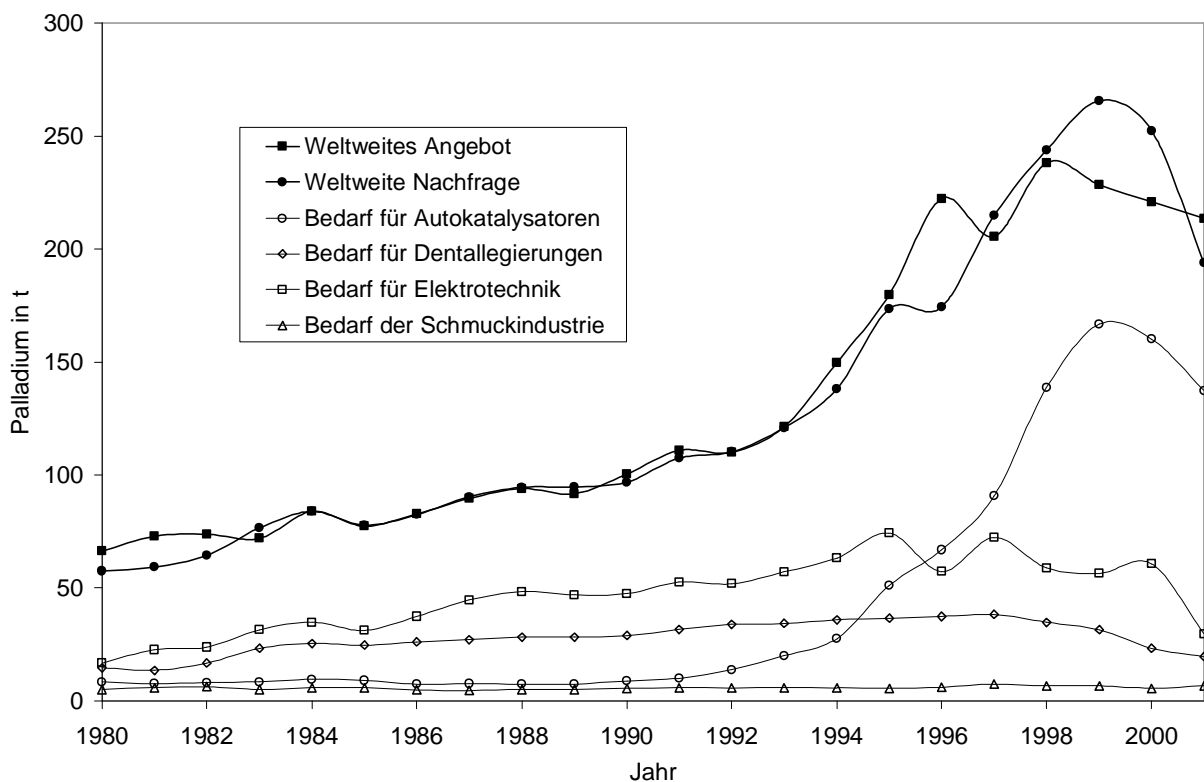


Abbildung 25 Zeitliche Entwicklung von Angebot und Nachfrage an Palladium weltweit [253]

Die in Abbildung 25 angegebenen industriellen Verwendungen für Palladium und ihre zeitliche Entwicklung in den einzelnen Bereichen wird im Folgenden diskutiert.

In den 70er Jahren wurden in den USA und wenig später auch in Japan strenge Abgasvorschriften für PKW erlassen, was zur Entwicklung von Abgaskatalysatoren auf PGM-Basis führte [254]. Lange Zeit wurden ausschließlich Platin/Rhodium-Dreiwegekatalysatoren eingesetzt, die in zunehmendem Maße durch Palladium/Rhodium- oder "Palladium-only"-Katalysatoren ersetzt werden. Diese neuen Katalysatortypen sind wesentlich preisgünstiger und zeigen ein besseres Temperaturverhalten sowie einen höheren Abgaskonvertierungsgrad [255]. Nach einem Großversuch Ende der 80er Jahre führte *Ford* als erster Autohersteller ab 1994 in Europa Katalysatoren auf Palladiumbasis ein [254]. Nahezu alle neuen Dieselfahrzeuge sind mit Palladiumkatalysatoren ausgerüstet und 1996 waren schon ca. 60% aller in Europa verkauften Benzinfahrzeuge mit Katalysatoren auf Palladiumbasis ausgerüstet [256].

Die Elektronikindustrie verwendet Palladium hauptsächlich in der Mikroelektronik, der Computertechnologie und der Kfz-Elektronik [256]. In der Dentalindustrie werden seit Mitte der 80er Jahre Palladium-Basislegierungen für Brücken und Zahnkronen verwendet. Diese Legierungen zeigen die gleichen Materialeigenschaften wie die bisher verwendeten, teureren Gold-Basislegierungen [257]. Zahlreiche Untersuchungen zeigen jedoch, dass ihre Korrosionsbeständigkeit deutlich geringer ist, weshalb manche Legierungen nur beschränkt mundbeständig sind und zum Anlaufen neigen. Daher ist in den letzten Jahren ein Rückgang bei der Verwendung von Palladium im Dentalbereich zu erkennen. [258-263]

In der chemischen und pharmazeutischen Industrie wird Palladium als Hydrier- und Dehydrierkatalysator bei der Synthese von Grund- und Feinchemikalien verwendet [264].

Die Emissionsquellen dieser industriellen Anwendungen sind in Abbildung 26 zusammengefasst.

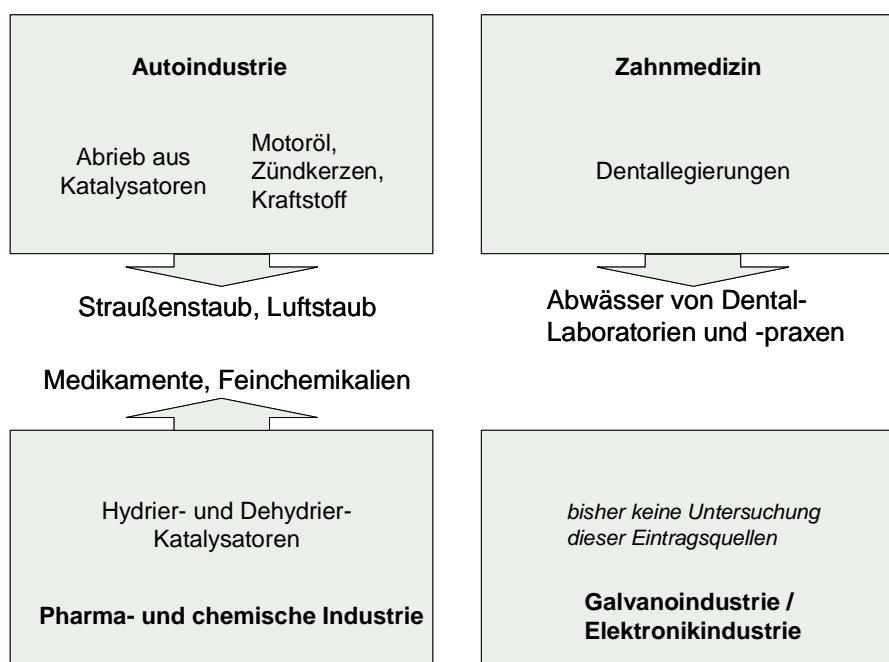


Abbildung 26 Palladium-Emissionsquellen industrieller Anwendungen

Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen von Autokatalysatoren und durch mechanischen Abrieb kommt es zum Austrag von Palladium vor allem in Form von Elementpartikeln [265]. Der Palladiumaustrag aus neuartigen Drei-Wege-Katalysatoren ist bisher noch nicht untersucht worden. Bekannt ist allerdings der Palladiumaustrag aus einem in den 70er Jahren in den USA eingesetzten Palladium/Platin-Pelletkatalysator, der 480 ng Pd m^{-3} Abgas emittiert [266]. Der Austrag von Palladium im Kraftfahrzeugabgas stammt jedoch nicht ausschließlich aus Katalysatoren, denn auch Motoren mit palladiumfreiem Dreiwegekatalysator emittieren durchschnittlich $0,3 \text{ ng Pd m}^{-3}$ Abgas [267]. Als Quellen hierfür sind Motorenöl, Zündkerzen oder der Kraftstoff denkbar.

Eine weitere Pd-Quelle stellen die Abwässer der Dentallaboratorien und Zahnarztpraxen dar. Legierungsreste gelangen hier in den Klärschlamm [3] und verursachen so den Anstieg der Palladiumgehalte in Klärschlammaschen zu Beginn der 80er Jahre.

Auch in der pharmazeutischen und chemischen Industrie kann es durch Katalysatoraustrag zu Kontaminationen, z.B. pharmazeutischer Produkte, kommen. In bestimmten Medikamenten sind Palladiumgehalte bis zu $130 \mu\text{g kg}^{-1}$ nachgewiesen worden [268].

Die Abwässer von Galvano-Fabriken und anderen Edelmetall-verarbeitenden Betrieben, sowie die bei der PGM-Gewinnung anfallenden Restlösungen, stellen weitere Eintragsquellen von Palladium dar. Untersuchungen über Palladium-emissionen aus diesen Quellen sind jedoch bisher nicht durchgeführt worden, weshalb es keine Daten über das Ausmaß dieser Quellen gibt.

In Tabelle 34 sind einige Palladiumgehalte umweltrelevanter Proben angegeben, welche auf anthropogene Einflüsse zurückzuführen sind.

Tabelle 34 *Palladiumgehalte umweltrelevanter Proben (soweit nicht anders angegeben, sind die Proben deutschen Ursprungs; MW = Mittelwert; n.a.: nicht angegeben)*

<i>Probenart, -ort</i>	<i>Gehalt Palladium in $\mu\text{g kg}^{-1}$ (bzw. $\mu\text{g l}^{-1}$)</i>	<i>Bestimmungsmethode</i>	<i>Zitat</i>	<i>Zeitpunkt der Probennahme bzw. der Veröffentlichung(*)</i>
<i>Umgebungsluft</i>				
Luft, Göteborg	$(1,4 - 8,1) \cdot 10^{-6}$	LA-ICP-MS	[269]	1999
Luft, Tschechische Rep.	$(30 - 280) \cdot 10^{-6}$	ICP-MS nach Voranreicherung	[270]	1999*
<i>Boden- und Sedimentproben</i>				
Boden, Autobahn	5	Dokimasie / GFAAS	[271]	1990-94
Boden, Autobahn	< 2	Dokimasie GFAAS	[272]	1992*
Boden, Autobahn	max. 7	Dokimasie/ ICP-MS	[287]	1995
Boden, Autobahnen	$6,6 \pm 0,19$	Dokimasie INAA	[273]	1995*
Boden, Straßen	max 10	Dokimasie ICP-MS	[274]	1995*
Boden, Stadt	1-15	Elektrolytische Voranreicherung LAFS/ICP-MS	[275]	1995
Meeressedimente, Japan	2,1-45,5	Ionenaustausch GFAAS	[276]	1948-73

<i>Probenart, -ort</i>	<i>Gehalt Palladium in $\mu\text{g kg}^{-1}$ (bzw. $\mu\text{g l}^{-1}$)</i>	<i>Bestimmungsmethode</i>	<i>Zitat</i>	<i>Zeitpunkt der Probennahme bzw. der Veröffentlichung(*)</i>
<i>Staubproben</i>				
Straßenstaub, USA	150 (MW)	n.a.	[277]	1985*
Staub, Autobahnen	2495	Dokimasie GFAAS	[278]	1993*
Straßenstaub, Stadt	601	Dokimasie GFAAS	[278]	1993*
Straßenstaub	1-146	Dokimasie ICP-MS	[274]	1995*
Straßenstaub Wien	$17,4 \pm 2,3$	ICP-SFMS	[279]	1994
Straßenstaub Nähe Graz	$4,0 \pm 1,3$ (MW)	Ringstudie: GFAAS, HR- ICP-MS, ICP-MS, ID- ICP-MS, TXRF	[280]	2000*
Staub, Autobahn	10	Dokimasie ICP-MS	[287]	1995
Luftstaub, London	1	n.a.	[281]	1978*
Luftstaub, Mailand	27	n.a.	[281]	1978*
<i>Wasserproben</i>				
Meerwasser	$< 4 \cdot 10^{-3}$	TI-MS	[282]	1981*
Meerwasser, Japan	$19-70 \cdot 10^{-6}$	Ionenaustausch GFAAS	[276]	1982
Meerwasser	$0,2 \cdot 10^{-3}$	Ionenaustausch 1000 I Probe INAA	[283]	1982*
Meerwasser, nördliche Adria	$< 50 \cdot 10^{-3}$	Voltammetrie	[284]	1996*
Flusswasser, Schwarzbach	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	Selen-Mitfällung TXRF	[285]	1988*
Flusswasser, Rhein	$(0,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	Selen-Mitfällung TXRF	[285]	1988*
See- und Flusswasser an PGM-Vorkommen, Kanada	$< 1 \cdot 10^{-3}$	Anreicherung auf Aktivkohle ICP-MS	[286]	1992*
Gras, Autobahn	0,6	Dokimasie / ICP-MS	[287]	1995
Klärschlamm	260 (MW)	Dokimasie Plasma-Spektrometrie	[288]	1993*
Humanurin	$< (20-80) \cdot 10^{-3}$	flüssig-flüssig-Extraktion GFAAS	[289]	1996*

Die in Tabelle 34 angegebenen Palladium-Konzentrationen variieren unabhängig von Probenart und Zeitpunkt der Probennahme über einen weiten Bereich. Es ist daher wahrscheinlich, dass zumindest einige der Ergebnisse auf unspezifische Messsignale oder auf Kontamination zurückzuführen sind.

6.3 Toxikologische Eigenschaften

Die Toxizität von Palladium und seinen Verbindungen ist erst mit zunehmender industrieller Verwendung untersucht worden. Elementarem Palladium wird nur in Staubform eine Toxizität zugesprochen, während für Palladiumdichlorid in Tierversuchen eine letale Dosis von 11 mg kg^{-1} Körpergewicht, bei intravenöser Verabreichung, bzw. von 62 mg kg^{-1} Körpergewicht, bei intraperitonealer Verabreichung, bestimmt wurde. [72]

Aktuelle Studien zur Zytotoxizität der Chlorokomplexe von Palladium legen für PdCl_4^{2-} einen ED_{50} -Wert (Effektive Dosis) von $0,6 \text{ mmol l}^{-1}$ fest. Dieser Wert liegt zwischen den ermittelten Werten für die entsprechenden Platin- ($0,2 \text{ mmol l}^{-1}$) und Rhodium-Chlorokomplexe (6 mmol l^{-1}). Eine Mutagenität des Palladiumkomplexes konnte jedoch nicht festgestellt werden. [290]

Ein anderes Bild ergibt sich bei der Betrachtung der allergologischen Wirkungen von Palladiumverbindungen, welche derzeit intensiv untersucht werden. Interessanterweise löst PdCl_4^{2-} bei Arbeitern der platinmetallverarbeitenden Industrie keine der Platinose ähnliche Allergie aus. Eine Palladiumallergie tritt hier immer nur in Verbindung mit einer Sensibilisierung durch PtCl_6^{2-} ein [291]. Auf PdCl_2 reagierten in dermatologischen Tests zwischen 2,5 und 8,3 % der Probanden positiv [292-294], weshalb PdCl_2 bereits an vierter Stelle der Liste allergener Substanzen geführt wird und seit kurzem in Routine-Allergietests enthalten ist [295]. Pd(II)-Verbindungen wirken scheinbar ähnlich stark sensibilisierend wie das seit langem als Allergen bekannte Ni(II) [296]. Bei Palladiumallergikern wurde eine ausgeprägte Sensibilisierung auf Nickel beobachtet und teilweise wird von einer 100%igen Kreuzreaktivität berichtet [297]. Kreuzreaktivitäten treten auch mit Metallen wie Kobalt und Quecksilber auf [298]. Anders als beim metallischen Nickel, auf das 100 % der auf Nickelsalze sensibilisierten Personen reagieren, wird jedoch auf metallisches Palladium keine Reaktion festgestellt [299].

6.4 Verfahren zur Spuren- und Ultraspurenbestimmung

6.4.1 Instrumentelle Nachweisverfahren

Palladium kann mit einer Vielzahl instrumenteller Methoden qualitativ nachgewiesen und quantifiziert werden. Es gibt jedoch nur wenige Techniken, die sich für die Spurenanalytik des Palladiums eignen, da viele Verfahren für die Palladiumbestimmung in Edelmetallagerstätten entwickelt wurden. In Tabelle 35 sind die in der Umweltanalytik eingesetzten Verfahren zur Quantifizierung von Palladium und die jeweils auftretenden Probleme aufgeführt.

Tabelle 35 Instrumentelle Verfahren zur Palladiumbestimmung im Spurenbereich

Verfahren	Nachweisgrenze in $\mu\text{g l}^{-1}$ (oder wie angegeben)	Probleme	Literaturzitat
Inverse Voltametrie	0,02	starke Anfälligkeit auf anorganische und organische Matrixbestandteile	[300, 301]
Katalytische Oszillographie	0,8		
Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (FAAS)	20	schlechte Nachweisempfindlichkeit	[302]
Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie (GFAAS)	1	Störung durch anorganische Matrixelemente	[302]
Optische Emissionsspektrometrie mit Anregung durch induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-OES)	10	schlechte Nachweisempfindlichkeit	[302]
Massenspektrometrie mit Anregung durch induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-MS)	0,06	starke spektrale Interferenzen durch Isotope und Molekülonen	[302]
Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	mg kg^{-1} Bereich	schlechte Nachweisempfindlichkeit	[303]
totalreflektierende Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF)	$1 \mu\text{g kg}^{-1}$	bei stark matrixbehafteten Proben schlechte Reproduzierbarkeit und Nachweisempfindlichkeit	[303]
Laseratomfluoreszenzspektrometrie (LAFS)	< 1 pg absolut	Matrixeinflüsse führen zu Signaldepression oder -erhöhung	[304]
Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA)	$6 \mu\text{g kg}^{-1}$	kurze Halbwertszeit des analysierten Palladiumisotops, vielfache Interferenzen durch Matrixbestandteile	[305]

Wie in Tabelle 35 angegeben, ist ein Nachweis kleinster Mengen Palladium ausschließlich mit sensitiven Verfahren wie, GFAAS, ICP-MS, TXRF, LAFS und INAA möglich. Diese werden jedoch durch eine Vielzahl von Matrixeinflüssen und Interferenzen beeinträchtigt, so dass eine Abtrennung des Analyten von der Probenmatrix und / oder eine Anreicherung unumgänglich sind. Verschiedene Trenn- und Anreicherungsverfahren sind im folgenden Kapitel zusammengestellt.

6.4.2 Trenn- und Anreicherungsverfahren

Durch den zunehmenden industriellen Einsatz des Palladiums wurden viele Trenn- und Anreicherungsverfahren entwickelt, welche teilweise für analytische Methoden in den Spurenbereich übertragen wurden. Eine Übersicht bislang angewendeter Trenn- und Anreicherungsverfahren für die Palladiumbestimmung ist in Tabelle 36 dargestellt.

Tabelle 36 Trenn- und Anreicherungsverfahren zur Palladiumbestimmung (k.A.: keine Angabe)

Verfahren	Nachweisgrenze und Detektionsmethode	Bemerkung	Literaturzitat
Dokimasie	2 µg kg ⁻¹ GFAAS	ursprüngliche Entwicklung für hochkonzentrierte, geologische Proben, Übertragung in den Spurenbereich ist umstritten	[306, 307]
Mitfällung	0,5 µg kg ⁻¹ GFAAS	arbeitsintensive, störanfällige Methode, keine Abtrennung von anderen Platingruppenmetallen	[308]
Elektrolytische Voranreicherung	0,37 µg l ⁻¹ GFAAS	starke Schwankungen durch unpräzise, arbeitsaufwendige Methode, Interferenzfreiheit im Spurenbereich nicht gesichert	[309]
Ionenaustausch	1,5 µg kg ⁻¹ ICP-MS	Anwendung bisher nur in hochkonzentrierten Erzaufschluss-Proben, keine Abtrennung von den anderen Platingruppenmetallen	[310]
Solventextraktion	<1 µg l ⁻¹ GFAAS	selektive Extraktion mit Diethylbenzoylthioharnstoff und Methylisobutylketon	[268]
On-Line-Festphasenextraktion	0,03 µg l ⁻¹ GFAAS	Anreicherung von Dithiocarbamat-Komplexen auf XAD-4 Harz, starke Störung durch Al(III), Fe(III), Cu(II), komplexer Aufbau, HNO ₃ -Lösungen ungeeignet	[311]

Verfahren	Nachweisgrenze und Detektionsmethode	Bemerkung	Literaturzitat
Chelatbildender Ionenaustausch	1-10 µg kg ⁻¹ Slurry-AAS	Anwendung bisher nur in hochkonzentrierten Proben, oft begrenzte Lebensdauer der Adsorber	[312]
Festphasenextraktion	k.A. ICP-MS	Anreicherung von Chlorokomplexen auf mit N(1-Carbaethoxyopentadecyl)-Trimethylammoniumbromid modifizierten RP-C18-Säulen; HNO ₃ -Lösungen ungeeignet; starke Matrixstörungen	[313]
Copräzipitieren mit Hg	2,5 ng l ⁻¹ TXRF	selektive Anreicherung als Copräzipitat des Metalls mit Quecksilber	[314]
On-Line Säulen-anreicherung	0,5-1 ng kg ⁻¹ INAA 0,7 ng l ⁻¹ ICP-MS 2 ng l ⁻¹ ETV-LAFS 9 ng l ⁻¹ GFAAS	selektive Anreicherung mit Diethylbenzoylthioharnstoff in Mikrosäulen eines FIAS, kann mit vielen verschiedenen Techniken gekoppelt werden	[315-318]

Die meisten der hier aufgeführten Anreicherungs- und Bestimmungsmethoden sind für eine ausreichend sensitive Erfassung niedrigster Palladiumkonzentrationen in komplexen Matrices ungeeignet. Derzeit sind nur zwei Methoden bekannt, die für Umweltproben geeignet scheinen. Das von *Messerschmidt et al.* [314] entwickelte Verfahren, bei dem Palladium nach reduktiver Fällung selektiv in elementarem Quecksilber angereichert wird und nach Abdampfen des Quecksilbers mittels Total-Reflexions-Röntgenfluoreszenz-Analyse bestimmt wird. Für den Routinebetrieb eignet sich jedoch besser die von *Schwarzer et al.* [315-318] entwickelte vollautomatisierte Methode, die eine selektive Anreicherung von Palladium in mit N,N-Diethyl-N'-benzoylthioharnstoff (DEBT) beladenen Mikrosäulen eines FIA-Systems erreicht.

7 Bestimmung von Palladium in Straßenstaub

7.1 Aufgabenstellung

Palladium wird hauptsächlich durch anthropogene Quellen in die Umwelt eingetragen, weshalb eine Überwachung dieses Allergien auslösenden Elements in bestimmten Umweltproben sehr wichtig ist. In Straßenstaub, der über einen längeren Zeitraum gesammelt wurde, lässt sich die Emission von Palladium aus Autoabgaskatalysatoren verfolgen. Der Palladiumgehalt kann dabei mit der Anzahl der mit Katalysatoren ausgerüsteten Automobile und der Umstellung der Abgaskatalysatoren von Platin auf Palladium in Beziehung gesetzt werden. Der Konzentrationsbereich dieser Proben erfordert die selektive Anreicherung des Analyten vor der Messung.

Das in Kapitel 6.4.2 genannte On-Line-Säulenanreicherungsverfahren von *Schwarzer* [3] bietet eine Möglichkeit der vollautomatisierten Bestimmung von Palladiumspuren in einer Probenlösung. Ein Aufschließen der Straßenstaubproben, das die Anwendung dieses FIA-Verfahrens erst ermöglicht, ist deshalb nötig. Dabei muss die Vollständigkeit des Aufschlusses und die Eignung der resultierenden Lösung für das FI-Anreicherungsverfahren sichergestellt sein. Zunächst wird dazu ein im Arbeitskreis bereits eingesetztes, mikrowellenunterstütztes Aufschlussverfahren weiterentwickelt, optimiert und validiert. Die Validierung des Verfahrens steht dabei im Vordergrund, da diese nicht mit einfachen Palladium-Wiederfindungsversuche in ähnlich zusammengesetzten Matrices durchgeführt werden kann.

7.2 Optimierung und Validierung eines Aufschlussverfahren für die Ultraspurenbestimmung von Palladium

7.2.1 Probleme bekannter Aufschlussverfahren und Vorgehensweise

Die besondere Wichtigkeit einer sorgfältigen Probenvorbereitung für ein analytisch richtiges und genaues Analysenverfahren wurde bereits in Kapitel 2.1 angesprochen. Die Qualität eines Aufschlussverfahrens für die Bestimmung von Palladiumspuren in silikathaltigen Umweltproben ist vor allem von der Vollständigkeit des Aufschlusses abhängig, da Palladium, im Gegensatz zu anderen Platingruppenmetallen, sogar in saurer Lösung stark an Silikate bindet. Wie einige Untersuchungen zeigen, ergeben sich bei der Analyse von Palladium in Lösungen mit silikatischen Rückständen widersprüchliche Ergebnisse [319-321] und auch eine vollständige Extraktion von Palladium aus Bodenproben ist daher nicht möglich [275,304]. Deswegen müssen silikathaltige Proben, wie Straßenstaub, mit einem Flusssäure- oder Schmelzaufschluss vorbereitet werden. Eine Übersicht verschiedener, in der Literatur beschriebener Verfahren, zeigt Tabelle 37.

Tabelle 37 *Literaturübersicht über Aufschlüsse zur Palladiumbestimmung in silikatischen Matrices.*

<i>Probenart</i>	<i>Reagenzien</i>	<i>Aufschlusstyp</i>	<i>Zitat</i>
silikat. Erze	Na ₂ O ₂	Schmelzaufschluss	[322]
silikat. Erze	Königswasser/HF; Na ₂ O ₂	offener Aufschluss	[310]
Erze	NH ₄ /HF; Königswasser	offener Aufschluss	[323]
zertifizierte Erze	HF/H ₂ SO ₄ /HClO ₄	Tölg-Bombe	[324]
zertifizierte Erze	Königswasser/HF; Na ₂ O ₂ /Na ₂ CO ₃	PMD, Schmelzaufschluss	[325]
Abgaskatalysator	H ₂ O/HF/HCl/HNO ₃	PMD	[326]

Von den genannten Verfahren eignen sich nur wenige zur Bestimmung von Palladium im Spuren- oder Ultraspurenbereich.

Der von *Enzweiler* und *Potts* [322] eingeführte Schmelzaufschluss zur Platingruppenmetallanalyse in silikatischen Erzen wurde von *Schwarzer* [3] zur Bestimmung von Palladiumspuren in silikathaltigen Proben wie Gras, Straßenstaub und Klärschlammmaschen weiterentwickelt. Die Durchführung von Schmelzaufschlüssen ist jedoch sehr zeit- und arbeitsintensiv. Außerdem stellen die hohen Einwaagen an Schmelzmittel (ca. 1 – 2 g Na_2O_2) ein Kontaminationsrisiko dar, da Natriumperoxid je nach Charge Palladiumgehalte von bis zu $7 \mu\text{g kg}^{-1}$ aufweisen kann. Außerdem wird bei diesem Aufschluss in der Literatur teilweise über ein Wiederausfallen eines feinen, silikatischen Niederschlags berichtet, was letztlich zu Minderbefunden führt. Dies tritt kurz nach dem Auflösen des Schmelzkuchens in verdünnter Salzsäure auf. Bisher ist jedoch keine Erklärung für diese nachweisliche Neubildung des Niederschlags bekannt [327].

Der notwendige Einsatz von Flusssäure beim Nassaufschluss stellt ein Problem bei der Anreicherung dar, da mit RP_{18} -Säulen gearbeitet wird und diese von Flusssäure angegriffen werden. Das Entfernen überschüssiger Flusssäure mittels Abrauchen führt jedoch zu unreproduzierbar schwankenden Palladiumwiedergefindungen unabhängig von der vorhergehenden Aufschlussart [3]. Eine Alternative stellt die Maskierung des Fluorids mit Borsäure dar [328]. Diese Möglichkeit wurde bereits von *Risse* [329] in einem mikrowellenunterstützten Aufschlussverfahren zur Mineralisierung von silikathaltigen Umweltproben angewandt. Daher wird zunächst eine Optimierung dieses Aufschlussverfahrens erarbeitet und anschließend die Validierung des gesamten Analysenverfahrens durchgeführt.

7.2.2 Mikrowellenunterstütztes Aufschlussverfahren

Bei der Optimierung des mikrowellenunterstützten Aufschlussverfahrens steht eine einfache Durchführung, eine möglichst geringe Verdünnung der Lösungen, sowie die anschließende Anwendbarkeit des in Kapitel 6.4.2 genannten Anreicherungsverfahrens im Vordergrund. Die einzelnen Schritte für die Mineralisierung der organischen und silikatischen Bestandteile der Probe sind im Folgenden näher beschrieben.

In der ersten Stufe werden mit einer Mischung aus Salpetersäure und Wasserstoffperoxid hauptsächlich organische Matrixkomponenten oxidiert. Der Druckanstieg, der hauptsächlich durch die Bildung von Stickoxiden verursacht wird, kann durch die teilweise Rückoxidation zu Salpetersäure durch Wasserstoffperoxid reduziert werden. Deshalb werden bei Zugabe von Wasserstoffperoxid höhere Temperaturen in der Aufschlusslösung erreicht, was zu einem besseren Aufschlussergebnis führt [330]. Die zweite Stufe dient hauptsächlich dem Aufschluss des Silikatrückstand und wird mit Zugabe eines Überschusses an konzentrierter Flusssäure durchgeführt. Die Temperatur wird für 20 min auf etwa 220°C gehalten um zusätzlich eine vollständige Mineralisierung verbliebener organischer Bestandteile zu sichern. Im Vergleich zur ersten Stufe entstehen hier weniger gasförmige Reaktionsprodukte, weshalb der Druckanstieg in den Aufschlussgefäßen direkt mit dem Anstieg der Temperatur einhergeht. Daher kann die Energiezufuhr hier schneller erfolgen und ein höherer Maximalwert für die Mikrowellenleistung vorgegeben werden.

Im letzten Schritt wird nun der farblosen und rückstandsfreien Lösung Borsäure zugegeben. Der wichtigste Effekt der Borsäure ist die Maskierung der Fluoridionen als Tetrafluoroborat. Es wird ein zweifacher stöchiometrischer Überschuss verwendet, um eine schrittweise Hydrolyse des Tetrafluoroborats zu Hydroxofluoroborat und damit die Rückbildung von Flusssäure zu vermeiden. Für Proben mit sehr niedrigem Palladiumgehalt kann durch Verwenden fester H_3BO_3 anstelle einer gesättigten Lösung eine geringere Verdünnung der Proben erreicht werden. Durch den Einsatz der Borsäure und die Bildung von Tetrafluoroborat können schwerlösliche Fluoride in Lösung gebracht werden [331]. Die genaue Durchführung des Aufschlusses ist in Kapitel 9.3.2 zu finden.

7.2.3 Validierung des Verfahrens

Eine Zertifizierung des Palladiumgehalts in Standardreferenzmaterialien von Straßenstaub oder ähnlich zusammengesetzten Proben ist wegen der eingeschränkten Möglichkeiten der Bestimmung von Palladium im Ultraspurenbereich in komplex zusammengesetzten Matrices bisher noch nicht erfolgt. Auch ist kein analytischer Straßenstaub erhältlich, in dem die Validierung mittels einfacher Aufstockversuche durchgeführt werden könnte. Daher wurde die Validierung dieses Verfahrens mit einer Reihe von Wiederfindungsversuchen in der Straßenstaubprobe „*Candid 1997*“ (siehe Kapitel 7.3.1) durchgeführt.

Vor den Wiederfindungsversuchen müssen allerdings zunächst Blindwerte und der Einfluss des Aufschlusses auf die Kalibrierung untersucht werden. Eine Bestimmung von Kontaminationen der einzelnen eingesetzten Chemikalien ist in diesem Konzentrationsbereich nicht möglich, weshalb der Gesamtblindwert des analytischen Verfahrens bestimmt wurde. Dazu wurden sechs unabhängige Blindproben (nur Reagenzien, keine Probe) dem gesamten Aufschluss- und Anreicherungsprozess unterzogen und in jeder Blindprobe die Extinktion dreifach bestimmt. Die genaue Beschreibung des eingesetzten FI-Anreicherungs- und Messverfahrens ist in Kapitel 9.3.4 zu finden. Als Mittelwert ergab sich $0,0010 \pm 0,0024$ A-s, was deutlich unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Somit ist eine nachweisbare Palladiumkontamination durch das Aufschluss- oder Anreicherungsverfahren ausgeschlossen.

Bei der Untersuchung des Aufschlusseinflusses auf die Kalibrierung ergab sich bei einer Kalibrierung in verdünnter Salpetersäure eine Steigung der Kalibriergeraden von $0,2032 \pm 0,0175$ l μg^{-1} und bei einer Kalibrierung, die den Aufschlussprozess durchlaufen hat, eine Steigung von $0,1960 \pm 0,0203$ l μg^{-1} . Die Auswertung der Wiederfindungsfunktion ergab keinen signifikanten Unterschied in den Standardabweichungen, die Wiederfindungsrate schließt 100% ein und der Achsenabschnitt liegt bei $0,008 \pm 0,014$ A-s. Somit können sowohl konstant-systematische als auch proportional-systematische Fehler ausgeschlossen werden. Daher wurden alle Kalibrierungen in verdünnter Salpetersäure durchgeführt.

Die Palladiumwiederfindungsversuche in der Straßenstaubprobe „Candid 1997“ können in zwei Versuchsreihen gegliedert werden:

- Standardaddition bei konstanter Probeneinwaage
- Wiederfindung in Abhängigkeit von der Probeneinwaage

Zunächst wurde die Standardaddition bei konstanter Probeneinwaage durchgeführt. Dazu wurden je 300 mg Staub eingewogen und je 100 µl Pd-Standardlösung, der Konzentrationen 0, 150, 200, 250, 300, oder 350 µg Pd l⁻¹ vor dem Aufschluss zugegeben. Die erhaltenen Messwerte ergaben eine lineare Kalibrierfunktion. Die statistischen Daten der Standardaddition sind in Tabelle 38 im Vergleich zu denen einer wässrigen Kalibrierung wiedergeben.

Tabelle 38 Statistische Daten der Standardaddition in 300 mg Staub „Candid'97“ und einer wässrigen Palladiumkalibrierung

<i>Ergebnis der linearen Regression</i>	<i>Steigung in A-s l ng⁻¹</i>	<i>Achsenabschnitt in A-s</i>	<i>Reststandardabweichung in A-s</i>
Standardaddition	0,1289 ± 0,0204	0,0190 ± 0,0045	0,0042
wässrige Kalibrierung	0,1323 ± 0,0118	0,0022 ± 0,0069	0,0059

Die Daten zeigen keinerlei signifikante Unterschiede in Steigung und Reststandardabweichung der linearen Regression. Bei der Standardaddition ergibt sich die Palladiumkonzentration aus dem Schnittpunkt der Kalibriergeraden mit der x-Achse, der durch den Achsenabschnitt und die Steigung bestimmt wird. Der berechnete Wert von 131 ± 30 ng Pd l⁻¹ entspricht dem Ergebnis der Auswertung einer einfachen Kalibrierung (127 ± 25 ng Pd l⁻¹).

Ein durch den Aufschluss oder die Matrix ausgelöster proportional-systematischer Fehler kann ausgeschlossen werden. Das Ausschließen eines konstant-systematischen Fehlers kann nur durch weitere Versuche erfolgen.

Dazu wurden ergänzend in einer zweiten Versuchsreihe die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Probeneinwaage untersucht. Durch Zugabe von entsprechend konzentrierter Palladiumstandardlösung vor dem Aufschluss zu 50, 100, 150, 200, bzw. 250 mg Probe wurde die Palladiumkonzentration auf den einheitlichen Wert einer Probe mit 300 mg Staub gebracht. So können alle Proben im selben Konzentrationsbereich mit unterschiedlichem Matrixanteil gemessen werden. Die Ergebnisse dieser Messreihe sind in Abbildung 27 als Wiederfindungswerte dargestellt, wobei 100 % Wiederfindung der gefundenen Pd-Konzentration in einer Staubprobe von 300 mg entspricht.

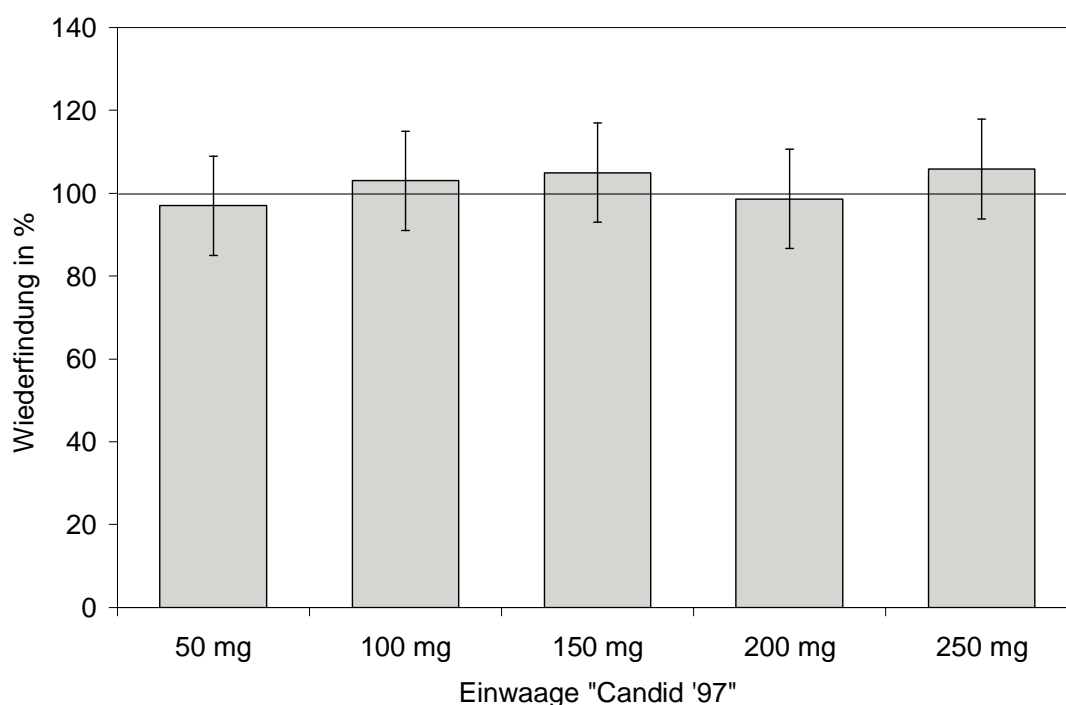


Abbildung 27 Wiederfindungswerte von Palladium in Aufschlusslösungen unterschiedlicher Probeneinwaage bei Zugabe von Palladiumstandard (einheitliche Pd-Gesamtkonzentration: 100 % entspricht dem gemessenen Wert einer Probe mit 300 mg Staub)

Die Wiederfindungswerte liegen im Bereich von 93 bis 106 % und schließen unter Berücksichtigung der Messunsicherheit den Wert 100 % ein. Die angegebenen Unsicherheiten wurden aus der verwendeten Kalibrierfunktion berechnet. Aufgrund der Wiederfindungen im Bereich von 100 % bei unterschiedlichem Matrixanteil lässt sich ein proportional-systematischer Fehler ausgelöst durch die Staubmatrix ausschließen.

Ein systematischer Fehler im Analysenverfahren kann aufgrund der Vorversuche zu Blindwerten und Kalibrierung, sowie den weitergehenden Versuchsreihen, der Standardaddition und der Wiederfindungsversuche mit unterschiedlichem Matrixanteil, ausgeschlossen werden.

7.2.4 Analytische Daten

Die analytischen Daten des Analysenverfahrens für die Bestimmung von Palladium in Straßenstaub mittels FI-GFAAS sind in Tabelle 39 zusammengestellt.

Tabelle 39 *Analytische Daten des Analysenverfahrens für die Bestimmung von Palladium in Straßenstaub mittels FI-GFAAS berechnet aus der Kalibrierfunktion*

<i>Analytische Parameter</i>	<i>Wert</i>
Steigung der Kalibriergeraden	$0,1323 \pm 0,0118 \text{ A-s} \cdot \text{l} \mu\text{g}^{-1}$
Achsenabschnitt der Kalibriergeraden	$0,0022 \pm 0,0069 \text{ A-s}$
Nachweisgrenze	3 ng g^{-1}
Charakteristische Masse	$58,6 \text{ pg} / 0,0044 \text{ A-s}$
rel. Verfahrenstandardabweichung	$5,31\%$

Die Empfindlichkeit der Analysenmethode berechnet als charakteristische Masse entspricht dem Bereich der auch für eine einfache Palladium-GFAAS-Messung erhalten wird. Dies zeigt die gute Eignung des Verfahrens auch für komplex zusammengesetzte Matrices. Durch die Anreicherung wird eine sehr niedrige Nachweisgrenze in Lösung von 18 ng l^{-1} erzielt, die mit dem vorgestellten Aufschlussverfahren für Staubproben einer Nachweisgrenze von 3 ng Pd g^{-1} Feststoffprobe entspricht. Die relative Verfahrenstandardabweichung ist aufgrund der Messung im Ultrapurenbereich etwas höher als bei der GFAAS ohne Anreicherung.

7.3 Untersuchung des Palladiumgehalts in Straßenstaubproben

7.3.1 Übersicht der untersuchten Proben

In Tabelle 40 sind alle untersuchten Straßenstaubproben, ihre Herkunft, das Jahr der Probennahme und (soweit bekannt) das tägliche Verkehrsaufkommen aufgelistet.

Tabelle 40 *Untersuchte Straßenstaubproben und ihre Herkunft, das Jahr der Probennahme und (soweit bekannt) das tägliche Verkehrsaufkommen. (n.b.: nicht bekannt)*

<i>Probenherkunft</i>	<i>Jahr der Probennahme</i>	<i>Verkehrsaufkommen in Fahrzeugen pro Tag</i>
München, Candidtunnel	1994	n.b.
	1997	ca. 94 000
	2001	n.b.
München, Trappentretunnel	1994	ca. 110 000
	1998	ca. 126 000
	2001	n.b.
München, Landshuter Allee Tunnel	1994	ca. 100 000
	1998	ca. 118 000
	2001	n.b.
Frankfurt a. M., Theatertunnel	1994	n.b.
Frankfurt a. M., Hafentunnel	1994	n.b.
Japan, NIES 8	1987	n.b.

Alle Proben wurden in Tunneln genommen, da hier die Beeinflussung durch die Witterung weniger stark auftritt. Die Münchner Straßenstäube stammen von den Dächern der Notruftelefonzellen des Candid-, Trappentreu- und Landshuter Allee Tunnels. Die Frankfurter Proben wurden von verschiedenen Orten, z.B. von Mauersimsen, Leitplanken, Ampeln und Belüftungsvorrichtungen genommen. Die Probennahme ist in Kapitel 9.3.1 beschrieben. Die Probe Japan, NIES 8 ist ein Standardreferenzmaterial dessen Palladiumgehalt allerdings nicht zertifiziert ist. Der japanische Staub wurde von elektrostatischen Filtern eines Autobahntunnels entnommen.

7.3.2 Matrixcharakterisierung

Die elementare Gesamtzusammensetzung der einzelnen Staubproben wurde für einen Vergleich der Matrices aller Proben ermittelt. Zunächst sind dazu die C-, H-, N-, S-, und Si- Gehalte untersucht worden. Die bei der Elementaranalyse erhaltenen Daten sind in Abbildung 28 dargestellt.

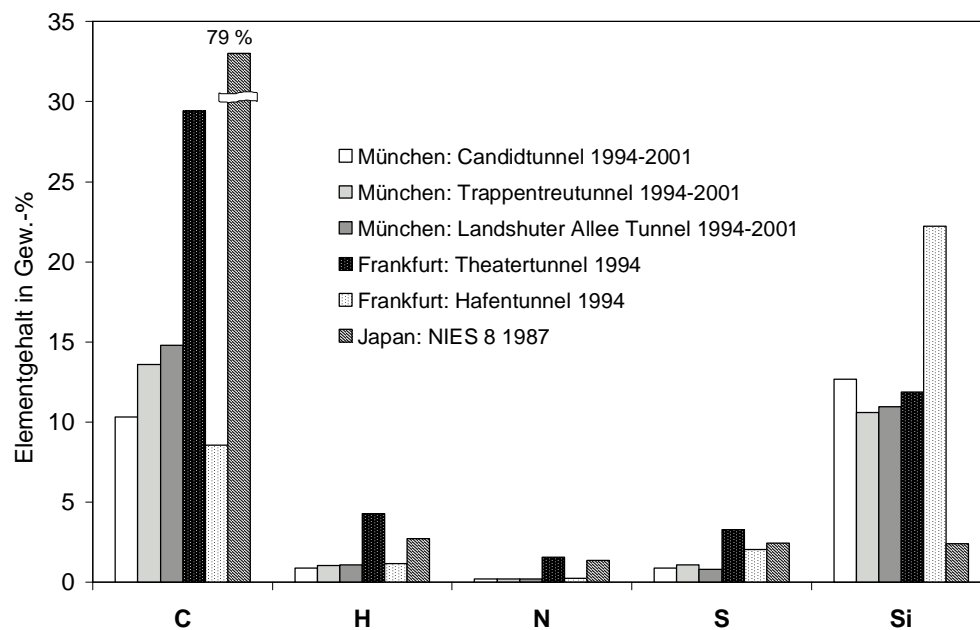


Abbildung 28 C-,H-,N-,S-, und Si-Gehalte in den verschiedenen Straßenstäuben (Werte der Münchner Stäube sind Mittelwerte aus den drei Jahrgängen)

Da die Probennahme bei allen Münchner Staubproben gleich waren, unterscheiden sie sich kaum in ihren Hauptbestandteilen. Im Gegensatz dazu zeigen die Frankfurter Staubproben bemerkenswerte Unterschiede. Der Staub aus dem Theatertunnel hat einen hohen Anteil an Kohlenstoff, wahrscheinlich Ruß, wohingegen der Staub aus dem Hafentunnel hauptsächlich aus mineralischen Komponenten besteht. Der japanische Staub ist besonders erwähnenswert, weil er aus bis zu 80 % Ruß besteht. Erwartungsgemäß ist der Siliciumgehalt dieses Staubs am niedrigsten, da er im Gegensatz zu den anderen Proben aus der Luft gefiltert wurde.

Einige Proben der untersuchten Stäube wurden zusätzlich mittels total-reflektierender Röntgenfluoreszenzspektrometrie (TXRF) analysiert. Die Abbildung 29 und Abbildung 30 zeigen eine Übersicht der gefundenen Elemente und ihrer Konzentrationen. Die Werte für den japanischen Staub wurden dem Zertifikat entnommen.

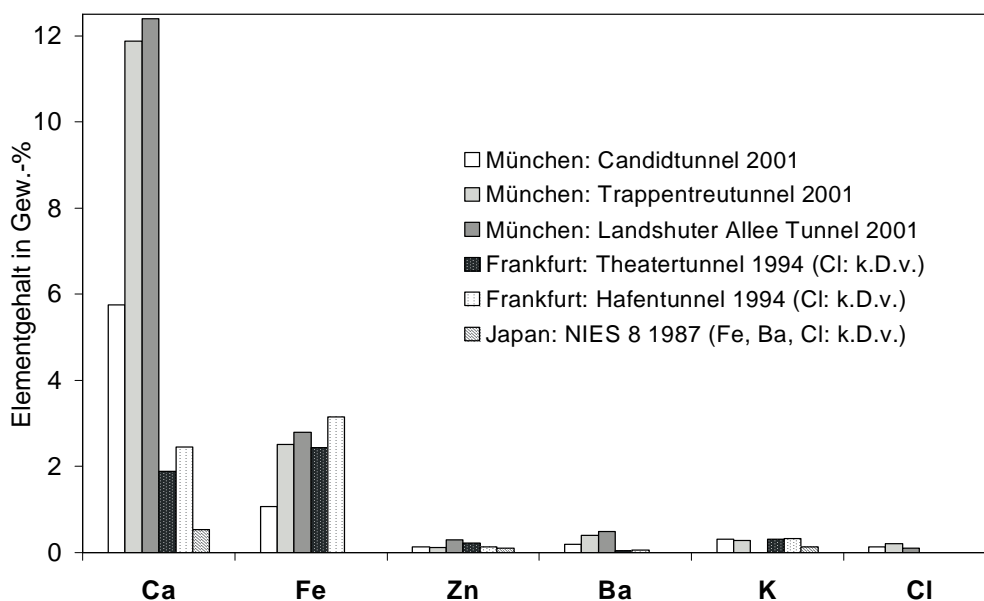


Abbildung 29 Ca-, Fe-, Zn-, Ba-, K-, und Cl-Gehalt verschiedener Staubproben, die mit TXRF gemessen wurden (Daten von NIES sind dem Zertifikat entnommen, k.D.v.: keine Daten vorhanden)

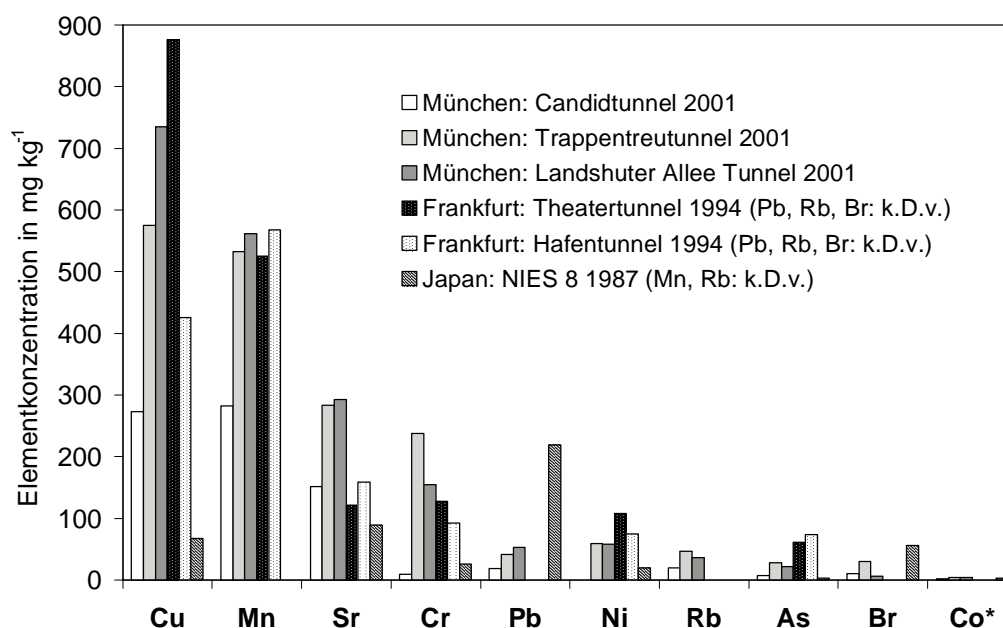


Abbildung 30 Einige Spurenbestandteile verschiedener Staubproben gemessen mit TXRF bzw. *mit GFAAS (Daten von NIES 8 sind dem Zertifikat entnommen, k.D.v.: keine Daten vorhanden)

Die mit TXRF ermittelten Hauptbestandteile aller Proben sind Calcium und Eisen. Außerdem kann in allen Proben Zink, Barium, Kalium und Chlor gefunden werden.

In Spuren lassen sich vor allem Kupfer und Mangan im Straßenstaub nachweisen. Ein sehr hohes TXRF-Messsignal auf der Cobalt-Linie konnte durch die Parallelbestimmung der Cobaltkonzentration mittels GFAAS als Interferenz erkannt werden.

7.3.3 Palladiumkonzentrationen in Straßenstaub

Die gefundenen Palladiumkonzentrationen in den verschiedenen Straßenstaubproben sind in Tabelle 41 zusammengestellt. Die angegebenen Unsicherheiten sind Standardabweichungen, die aus der Messung in drei unabhängig aufgeschlossenen Probenlösungen berechnet wurden.

Tabelle 41 *Palladiumkonzentrationen in den verschiedenen Straßenstaubproben*

<i>Ort und Jahr der Probennahme</i>		<i>Palladiumgehalt in $\mu\text{g Pd kg}^{-1}$</i>
München, Candidtunnel	1994	13.5 ± 3.7
	1997	41.6 ± 12.2
	2001	138.2 ± 13.0
München, Trappentretunnel	1994	17.7 ± 4.1
	1998	32.9 ± 10.1
	2001	281.6 ± 28.8
München, Landshuter Allee Tunnel	1994	21.8 ± 3.5
	1998	100.5 ± 15.1
	2001	265.4 ± 9.9
Frankfurt a. M., Theatertunnel	1994	40.3 ± 12.0
Frankfurt a. M., Hafentunnel	1994	113.7 ± 35.4
Japan, NIES 8	1987	297 ± 56

Die Proben aus dem Jahr 1994 (Einführung von Palladiumkatalysatoren auf dem Europäischen Markt) zeigen Palladiumgehalte zwischen 13 und 114 $\mu\text{g kg}^{-1}$, wobei die Münchner Stäube sich kaum unterscheiden (13 bis 20 $\mu\text{g kg}^{-1}$). Die beiden Frankfurter Staubproben hingegen variieren um einen Faktor 8 in ihren Palladiumgehalten. Dies liegt wahrscheinlich an der unterschiedlichen Probenmatrix, wie bereits in Kapitel 7.3.2 beschrieben.

Vergleicht man die Palladiumgehalte der Münchner Stäube im Verlauf der letzten 7 Jahre, stellt man einen starken Anstieg fest. Dieser ist im Zeitraum von 1997/98 bis 2001 sehr viel höher als von 1994 bis 1997/98. Der Anstieg der Palladiumgehalte im Straßenstaub ist außerdem steiler als der Anstieg der Verkehrsdichte im gleichen Zeitraum (vgl. Tabelle 40). Der Platin- und Rhodiumgehalt dieser Tunnelstäube hat im gleichen Zeitraum ebenfalls zugenommen [332]. Daher kann angenommen werden, dass der Anstieg des Palladiumgehalts hauptsächlich mit der Zunahme an Autos, die mit palladiumhaltigen Katalysatoren ausgestattet sind, zusammenhängt.

Der japanische Straßenstaub hat den höchsten Palladiumgehalt, obwohl er bereits 1987 gesammelt wurde. Allerdings ist diese Probe als einzige direkt aus der Luft eines Straßentunnels gefiltert worden, weshalb keine Vermischung mit Silikaten stattgefunden hat. Wie bereits in Kapitel 7.3.2 festgestellt wurde hat diese Probe den höchsten Kohlenstoffanteil und kann daher als „reine“ Abgasprobe angesehen werden. Außerdem wurden in Japan bereits in den 70er Jahren Autokatalysatoren auf Palladiumbasis eingesetzt. Beides erklärt den vergleichsweise hohen Palladiumgehalt des japanischen Straßenstaubs.

7.4 Zusammenfassung

Das beschriebene mikrowellenunterstützten Druckaufschlussverfahrens bietet eine einfache und fehlerfreie Möglichkeit komplexe, silikathaltige Matrices vollständig aufzuschließen. Durch den Einsatz von Borsäure als Maskierungsreagenz kann auf ein Abrauchen der Flusssäure verzichtet werden, so dass keine Analytverluste durch Verflüchtigung auftreten. Die Bildung von Tetrafluoroborat macht diese Aufschlussmethode kompatibel für ein Palladium-Anreicherungsverfahren, das auf der Basis von silikathaltigen Mikrosäulen arbeitet und somit eine Ultrapurenanalyse von Palladium in den erhaltenen Aufschlusslösungen ermöglicht. Die Validierung des Verfahrens ist aufgrund des Mangels an zertifizierten Standardreferenzmaterialien sehr aufwendig. Durch eine Reihe von Wiederfindungs-versuchen in einer der untersuchten Straßenstaubproben konnten jedoch systematische Fehler ausgeschlossen und die Richtigkeit des Analysenverfahrens bewiesen werden.

Die Messergebnisse zeigen einen starken Anstieg der Palladiumgehalte im Straßenstaub in den letzten 7 Jahren. In den Münchner Proben steigt der Wert von 1994 bis 2001 um mehr als das Zehnfache. Dieser steile Anstieg kann nicht mit der Zunahme der Verkehrsdichte erklärt werden, sondern muss auf den zunehmenden Anteil an Kraftfahrzeugen mit Palladiumkatalysatoren zurückgeführt werden. Der direkt aus der Luft gefilterte japanische Straßenstaub aus dem Jahr 1987 hat einen ähnlich hohen Palladiumgehalt wie die 2001 in München gesammelten Proben.

8 Zusammenfassung

Die Erfassung und Dokumentation von Spuren toxischer sowie allergener Elemente in Umweltproben zählt heute zu den wichtigsten Aufgaben der modernen Elementspurenanalytik. Dabei kann zwischen Analyten unterschieden werden, die hauptsächlich aus anthropogenen Quellen stammen und solchen, die durch natürliche Emissionen in die Biosphäre gelangen.

Arsen ist ein ubiquitäres Element und gelangt durch viele verschiedene natürliche Eintragsquellen in die Nahrungskette. Die Überwachung von Grenzwerten für Lebensmittel und Trinkwasser erfordert daher Analysenmethoden, die eine schnelle und einfache Routinebestimmung von Arsen im Ultraspurenbereich erlauben. Selen ist ein deutlich seltener vorkommendes Element, wird aber aufgrund seiner wachsenden Bedeutung in der Elektronikindustrie verstärkt in die Umwelt eingetragen. Die Toxizität dieses Elements und seiner Verbindungen macht ebenfalls eine Überwachung von Grenzwerten in Nahrungsmitteln notwendig. Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Entwicklung eines Verfahrens zur simultanen Bestimmung dieser beiden Elemente in Umweltstoffproben. Im Vordergrund der Entwicklung stand dabei die Probenvorbereitung, da die Bestimmung der einzelnen Elemente in einfach zusammengesetzten, verdünnten Probenlösungen routinemäßig mittels Fließinjektions-Hydridgenerierungs-Graphitofenatomabsorptionsspektrometrie (FI-HG-GFAAS) erfolgen kann. Als Probenmaterialien dienten marine Feststoffproben, die bei der Arsenbestimmung aus analytischer Sicht besonders interessant sind. Zunächst konnte ein einfaches, mikrowellenunterstütztes Aufschlussverfahren entwickelt werden, das die vollständige Zersetzung auch sehr oxidationsbeständiger arsenorganischer Verbindungen sicherstellt. Die Validierung erfolgte anhand zertifizierter Standardreferenzmaterialien. Im Gegensatz zu bereits bekannten Mikrowellenaufschlussmethoden arbeitet die neu entwickelte Methode mit einer Reagenzienmischung aus Natriumperoxodisulfat, Natriumfluorid und Salpetersäure. Die einfache Handhabung dieser Reagenzien und die schnelle Probenvorbereitung ermöglichen die Anwendung dieses Verfahrens in Routineanalysenlaboratorien.

Für die gleichzeitige Bestimmung beider Elemente mittels FI-HG-GFAAS mussten weiterhin die Bedingungen der Hydridgenerierung untersucht werden. Beide Elemente liegen in der Aufschlusslösung in ihrer jeweils höchsten Oxidationsstufe vor. Arsen(V) kann in diesen Lösungen durch veränderte Parameter im Fließinjektions-analysensystem (FIAS) effektive Hydridmengen bilden, die eine Bestimmung im Ultraspurenbereich erlauben. Die analytischen Daten nach der Optimierung der FIAS-Parameter für eine direkte Bestimmung von Arsen(V) zeigen, dass diese Methode analytisch richtig und genau arbeitet. Der Verlust der Nachweisempfindlichkeit bei Hydridgenerierung aus Arsen(V) anstelle von Arsen(III) konnte auf einen Faktor 1,5 beschränkt werden, wohingegen in der Literatur bisher mindestens ein Faktor 3 angegeben wird [41]. Das in den Aufschlusslösungen enthaltene Selen(VI) muss für eine effektive Hydridausbeute zunächst zu Selen(IV) reduziert werden. Im letzten Schritt konnten dazu zum einen die optimalen Reaktionsbedingungen ermittelt werden und zum anderen wurden Interferenzen der beiden Hydridbildner durch die Zugabe von Natriumsulfat bei der Hydridgenerierung, im FIAS minimiert. Der hohe Salzgehalt der Probenlösungen bewirkt eine verbesserte Gas-Flüssig-Trennung, da die Löslichkeit der entstehenden Hydridgase herabgesetzt wird. Die Nachweisempfindlichkeit bei der Simultanbestimmung beider Elemente nach Optimierung der FIAS-Parameter ist für Selen(IV) und Arsen(V) genauso hoch wie bei der Einzelbestimmung.

Das Analysenverfahren bestehend aus mikrowellenunterstütztem Aufschluss, Reduktion des Selen(VI), simultaner FI-Hydridgenerierung und anschließender GFAAS-Messung bietet eine einfache und schnelle Möglichkeit zur simultanen Ultraspurenbestimmung der Elemente Arsen und Selen in realen Feststoffproben.

Ein weiterer umweltrelevanter Analyt ist Palladium, dessen verstärkte industrielle Nutzung in den letzten 20 Jahren mit einem erhöhten Eintrag in die Umwelt einhergeht. Eine sehr wichtige Anwendung ist der Einsatz von Palladium als Katalysatormaterial in der Automobilindustrie. Diese Katalysatoren sind seit 1994 auf dem europäischen Markt. Eine Dokumentation des Palladiumgehalts in Straßenstäuben mehrerer Jahre kann Aufschluss über die aus Katalysatoren stammende Palladiumemission geben. Dabei liegen die relevanten Konzentrationen im Ultraspurenbereich und eine direkte Bestimmung von Palladium mit instrumentellen Analysemethoden ist aufgrund von Interferenzen oder zu geringer Nachweisgrenzen ausgeschlossen. Ein von *Schwarzer* [3] entwickeltes, vollautomatisiertes Fließinjektionsanalysenverfahren basiert auf der selektiven Anreicherung von Palladium in einer Mikrosäule. In der vorliegenden Arbeit wurde eine mikrowellenunterstützte Aufschlussmethode für silikathaltige Umweltproben optimiert, die eine anschließende Bestimmung von Palladiumspuren mittels des genannten FI-Analysenverfahrens in den Aufschlusslösungen ermöglicht. Ziel der Untersuchungen war dabei einerseits die Validierung der Analysemethoden und andererseits die Dokumentation der Palladiumgehalte in den Straßenstäuben. Aufgrund der beschränkten Möglichkeiten zur Bestimmung von Palladiumspuren in komplex zusammengesetzten Matrices existieren bis heute keine auf Palladium zertifizierten Standardreferenzmaterialien, die eine Validierung von Bestimmungsverfahren für reale Feststoffproben ermöglichen. Einfache Aufstockungsversuche können jedoch auch nicht durchgeführt werden, da keine analytfreie Straßenstaubprobe erhältlich ist. Daher mussten eine Reihe von Wiederfindungsversuchen in einer der untersuchten Staubproben vorgenommen werden, die schließlich zeigte, dass keine systematischen Fehler auftreten.

Der Vergleich der erhaltenen Palladiumkonzentrationen in den verschiedenen Straßenstäuben belegt die erwartete Zunahme von 1994 bis 2001. In den aus München stammenden Straßenstaubproben steigerte sich der Palladiumgehalt um mehr als das zehnfache. Der untersuchte japanische Staub aus dem Jahr 1987 zeigt ähnlich hohe Werte. Dies kann zum einen mit der direkten Probennahme durch Filtration der Luft eines Straßentunnels und zum anderen durch die schon seit 1970 eingeführten Palladiumkatalysatoren in Japan erklärt werden.

9 Anhang

9.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch in einer Ausdämpfapparatur mindestens 4 Stunden mit Salpetersäuredampf gereinigt. Die Reinigung der PFA- und PE- Gefäße erfolgte mit verdünnter Salpetersäure (24 Stunden). Die Mikrowellengefäße wurden mit konzentrierter Salpetersäure in einem vom Hersteller angegebenen Reinigungsmikrowellenprogramm behandelt.

Ultrareines Wasser wurde entweder durch Bidestillation in einer Reinstquarz-Destillationsapparatur oder durch Ionenaustausch in einer Reinstwasseranlage aus entionisiertem Wasser der TU München gewonnen.

Konzentrierte Salzsäure für die Messung von Arsen wurde wie folgt erhalten: von ca. 500 ml rauchender Salzsäure werden ca. 100 ml durch Subboiling-Destillation verdampft. Die verbleibenden 400 ml wurden zur Bestimmung der Molarität mit 0,1 molarer NaOH-Lösung titriert und in einer Glasflasche aufbewahrt.

Alle Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der TU München durchgeführt. Die C-, H- und N-Gehalte wurden nach der Verbrennungsmethode bestimmt.

9.2 Experimentelle Durchführung zur Bestimmung von Arsen und Selen in Umweltproben

9.2.1 Modelllösungen und zertifizierte Referenzmaterialien

Für die Wiederfindungsversuche in den Modelllösungen wurden Stammlösungen mit einem Arsen- bzw. Selengehalt von 1000 mg l^{-1} aus den jeweiligen Salzen der arsen- bzw. selenorganischen Verbindungen durch Lösen in ultrareinem Wasser hergestellt. Der Arsengehalt dieser Lösungen wurde in TXRF-Messungen überprüft.

Die für die TOC-Studien benötigten Lösungen, wurden durch Einwiegen von Kaliumhydrogenphthalat (Stammlösung mit $10\,000 \text{ mg TOC l}^{-1}$) und Zugabe entsprechender Mengen Stammlösung der Modellverbindungen hergestellt.

Für die Fettsäurestudien wurden $150 \mu\text{l}$ Linolensäure in $2,5 \text{ ml}$ einer 10 Gew.-%igen Triton[®] X-100 Lösung gelöst und mit ultrareinem Wasser auf 5 ml aufgefüllt. Vor dem Aufschluss wurden zwischen 100 und 500 ml dieser Lösung zu 3 ml Testlösung gegeben, woaus sich eine Fettsäurekonzentration zwischen 900 und 4500 mg l^{-1} ergibt. Der zusätzliche TOC-Gehalt, der aus der Verwendung von Triton[®] X-100 stammt beträgt zwischen $1,3$ und $6,5 \text{ mg l}^{-1}$.

Die zertifizierten Standardreferenzmaterialien stammen vom *Joint Research Center Ispra* (Italy), dem *National Research Council Canada-Conseil national de recherche Canada* (NRC-CNRC, Institute for National Measurement Standards, Ottawa, Canada) und dem *Seventh inter-calibration exercise for marine biological tissues* [333], die vom *International Council for the Exploration of the Sea* (ICES) organisiert wurde.

9.2.2 Probenaufschluss

Für den Aufschluss wurden gesättigte Lösungen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und NaF in ultrareinem Wasser hergestellt. Dazu wurden 60 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 100 ml gegeben und eine Stunde geschüttelt. Nach dem Absetzen von ungelöstem Feststoff wurde die klare, überstehende Lösung dekantiert und in einem PE-Gefäß aufbewahrt. Für die NaF-Lösung wurden 5 g in 100 ml ultrareinem Wasser eingewogen und dann analog verfahren.

In die PTFM-Gefäße wurden 2 bis 5 ml Modellösung gegeben oder 15 bis 200 mg Feststoffprobe eingewogen. Danach wurden die Aufschlussreagenzien in Form gesättigter Lösungen zugegeben. Tabelle 42 listet die verschiedenen Aufschlussmethoden und Reagenzienmengen auf.

Tabelle 42 *Reagenzienmengen für die verschiedenen Aufschlussmethoden*

<i>Aufschlussmethode</i>	<i>$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in ml</i>	<i>$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in g</i>	<i>NaF in ml</i>	<i>HNO_3 in ml</i>
A	6	-	2	0.2
A*	6+2	-	2+1	0,2
B	3	-	6	0.5
B*	3+2	-	6+1	0,5
C	10	4	4.5	0.5

Bei der Zugabe der Aufschlussreagenzien wurde darauf geachtet feste Probenpartikel an den Gefäßwänden hinunter zu spülen. Nach dem Verschließen der Gefäße kann sofort der mikrowellenunterstützte Druckaufschluss gestartet werden.

Die verwendeten Mikrowellenprogramme für den Mittel- und Hochdruckbereich sind in Tabelle 43 wiedergegeben.

Tabelle 43 *Verwendete Mikrowellenprogramme für den Mittel- und Hochdruckbereich*

<i>Schrittnr.</i>	<i>Energie in W</i>	<i>Zeit in min</i>	<i>Energie in W</i>	<i>Kühlung</i>
<i>Mitteldruckmethode</i>				
1	200	15	850	0 ⁽⁺⁾
2	850	15	850	0 ⁽⁺⁾
Cooling	0	15	0	3
<i>Hochdruckmethode</i>				
1	200	10	400	1
2	400	10	850	1
3	850	30	850	1
Cooling	0	20	0	3

Ist eine zweite Aufschlussstufe nötig (Methode A* und B*) so werden die Gefäße geöffnet, erneut Reagenz zugegeben und ein weiterer Mikrowellenlauf gestartet. Nach dem Aufschluss werden die klaren und farblosen Lösungen quantitativ in 25 ml-PE-Kolben überführt und mit ultrareinem Wasser aufgefüllt.

9.2.3 Vorreduktion von Arsen(V) zu Arsen(III)

Das Reagenziengemisch für die Vorreduktion von Arsen(V) zu Arsen(III) setzt sich aus konzentrierter Salzsäure und einer Lösung aus Kaliumiodid und Ascorbinsäure zusammen. Je 5 g KI und 5 g Ascorbinsäure wurden in 100 ml ultrareinem Wasser unter Schütteln gelöst. Diese Reduktionslösung wurde immer frisch zubereitet.

Den Aufschlusslösungen wird ein Aliquot von 1 bis 10 ml entnommen und in einem 25 ml-PE-Kolben mit 5 ml konzentrierter HCl und 5 ml einer Kaliumiodid / Ascorbinsäure-Lösung versetzt. Die vollständige Vorreduktion von Arsen(V) zu Arsen(III) wird durch Erhitzen dieser Lösung für 1 Stunde auf 50°C erreicht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Kolben mit ultrareinem Wasser aufgefüllt und die Messung mittels FIAS-GFAAS kann erfolgen.

9.2.4 Vorreduktion von Selen(VI) zu Selen(IV)

Zur Vorreduktion des Selen(VI) auf Selen(IV) in den Probenlösungen wurde der Aufschlusslösung ein Aliquot von 3,34 ml entnommen und mit 5 ml konzentrierter HCl (10 mol l^{-1}) versetzt. Die verschlossenen Kolben wurden für 30 min auf 60°C temperiert und nach dem Abkühlen mit 6,25 g Na_2SO_4 versetzt und auf 25 ml aufgefüllt.

9.2.5 Kalibrierung

Arsen-/Selenstandardlösungen für die Kalibrierung wurden immer frisch aus der schrittweisen Verdünnung einer Arsen(V)- bzw. Selen(IV)-Stammlösung (1000 mg l^{-1} Merck, Darmstadt) mit verdünnter Salpetersäure ($1,4 \text{ mol HNO}_3 \text{ l}^{-1}$, Zwischenverdünnungen) bzw. mit verdünnter Salzsäure ($1\text{-}2 \text{ mol HCl l}^{-1}$, Kalibrierlösungen) hergestellt. Die typischen Kalibrierbereiche sind in Tabelle 44 angegeben

Tabelle 44 *Typische Kalibrierbereiche der verschiedenen Untersuchungen*

	<i>Arsen(III)-Messung</i>	<i>Arsen(V)-Messung</i>	<i>Arsen(V)-Selen(IV)-Simultanmessung</i>
Kalibrierbereich	1 - 3 $\mu\text{g As l}^{-1}$	1 - 5 $\mu\text{g As l}^{-1}$	1 - 5 $\mu\text{g As l}^{-1}$ 0,2 - 1,0 $\mu\text{g Se l}^{-1}$

Die Kalibrierlösungen wurden mit der gleichen Menge NaF versetzt, die auch die Probenlösungen enthalten, da die Empfindlichkeit der Detektion von Arsen in Anwesenheit von Fluoridionen sinkt [229,230]. Die Vorreduktion der Arsen(V)-Kalibrierlösungen zu Arsen(III) wurde analog den Aufschlusslösungen durchgeführt. Bei der direkten Bestimmung von Arsen(V) wurde mit konzentrierter HCl die H^+ -Konzentration der Kalibrierlösungen an die der Probenlösungen angepasst. Bei der Simultanbestimmung beider Analyten wurde Na_2SO_4 bis zu einer Konzentration von 25 Gew.-% zugegeben und mit konzentrierter HCl eine H^+ -Konzentration von 2 mol l^{-1} eingestellt.

9.2.6 FI-HG-GFAAS-Messparameter

Die Hydridgenerierung im FIAS erfolgt mit Natriumborhydridlösung und verdünnter Salzsäure. Die Borhydridlösung muss jeweils frisch vor Gebrauch hergestellt werden, indem 0,5 g NaBH_4 (Arsen(III)-Bestimmung) bzw. 1,5 g NaBH_4 (Arsen(V)-Bestimmung) eingewogen werden und mit einer 0,05 Gew.-%igen NaOH-Lösung (lösen von 0,5 g NaOH in 1 l ultrareinem Wasser) auf 250 ml aufgefüllt werden. Die verdünnte Salzsäure wird aus 100 ml konzentrierter Salzsäure (10 mol l^{-1}) in 1 l ultrareinem Wasser hergestellt und in einem PE-Behälter aufbewahrt.

Die Verschlauchung am FIAS sowie das verwendete Pumpprogramm wurde für die Arsen(III)-Bestimmung entsprechend den Angaben des Herstellers eingestellt [334]. Für die Arsen(V)-Bestimmung und die Simultanbestimmung wurden die in Kapitel 5.3.2.1 und 5.4.5 gefundenen Parameter eingestellt.

Für die Bestimmung mithilfe des GFAAS wurden herkömmliche Graphitrohre vor dem Gebrauch mit Iridium beschichtet. Dazu werden 50 μl einer Iridium(III)-chloridlösung in den Ofen pipettiert und dann ein Konditionierungstemperaturprogramm gestartet [335]. Dies wird dreimal wiederholt. Die wichtigsten Parameter für die FI-HG-GFAAS-Bestimmung sind in Tabelle 45 angegeben.

Tabelle 45 Wichtige FI-HG-Parameter

<i>Parameter</i>	<i>Einstellung für Arsen(III)- Bestimmung</i>	<i>Einstellung für Arsen(V)- Bestimmung</i>	<i>Einstellung für Arsen(V)-Selen(IV)- Simultan- bestimmung</i>
<i>Hydridgenerierung im FIAS</i>			
Argonflussrate	120 ml min ⁻¹	120 ml min ⁻¹	100 ml min ⁻¹
Länge der Reaktionsschleife	30 cm	100 cm	100 cm
Konzentration der NaBH ₄ -Lösung	2 g l ⁻¹	6 g l ⁻¹	6 g l ⁻¹
Volumen der Probenschleife	500 µl	500 µl	500 µl
Konzentration der HCl-Trägerlösung	1 mol l ⁻¹	1 mol l ⁻¹	1 mol l ⁻¹
<i>GFAAS-Messung</i>			
Lampentyp, - leistung	EDL II, 370 mA	EDL II, 370 mA	EDL II, 370 mA EDL II, 260 mA
Wellenlänge	193,7 nm	193,7 nm	193,7 nm 196,0 nm
Anreicherungs- temperatur	400°C	400°C	300°C
Schlitzweite	0,7 nm (niedrig)	0,7 nm (niedrig)	0,7 nm (niedrig)
Signalmessung	Peakfläche	Peakfläche	Peakfläche
Integrationsdauer	5 s	5 s	5 s
Basislinien- ausgleichskorrektur	2 s	2 s	2 s
Leseverzögerung	0 s	0 s	0 s
Untergrundkorrektur	Zeeman	Zeeman	Zeeman

9.3 Experimentelle Durchführung zur Bestimmung von Palladium in Straßenstaub

9.3.1 Probennahme, Probenherkunft und Probenvorbereitung

Die Münchner Straßenstäube wurden mit PE-Löffeln von den Dächern der Notruftelefonzellen genommen. Die Staubproben wurden 24 Stunden bei 120°C getrocknet und 2 min in einer Kugelmühle homogenisiert und dann in PE-Behältern aufbewahrt. Ein vorhergehendes Sieben war nicht nötig, da sich nur sehr kleine Partikel auf den Telefonzellendächern absetzen.

Die Frankfurter Proben wurden von verschiedenen Stellen im Hafen- und Theatertunnel genommen und dann vereint. Nach der Trocknung für 24 Stunden bei 120°C wurden sie 2 min in einer Kugelmühle homogenisiert.

Im Zertifikat des japanischen Standardreferenzmaterials ist angegeben, dass die Probe mit 35 % Ethanol gemischt wurde, luft- und ofengetrocknet und anschließend pulverisiert wurde. Nach dem Sieben des Materials wurde es in einer Kugelmühle homogenisiert (Japanisches Umweltamt 1987).

9.3.2 Mikrowellenunterstützter Probenaufschluss

Für den Totalaufschluss der Proben werden 300 bis 500 mg Straßenstaub, 5 ml HNO₃ (65 Gew.-%) und 2 ml H₂O₂ (31 Gew.-%) in die Tetrafluorometoxil-(TFM) Aufschlussgefäße gegeben. Feste Partikel werden mit den Aufschlussreagenzien von der Gefäßwand gespült. Nach etwa 10 min, wenn die erste heftige Reaktion abgeklungen ist, werden die Gefäße geschlossen und der erste von drei Mikrowellenaufschlussstufen gestartet (vgl. Tabelle 46). Nach dem Öffnen der abgekühlten Gefäße entweichen nitrose Gase und in den meisten Fällen kann ein weißer silikatischer Rückstand beobachtet werden.

Für die zweite Aufschlussstufe werden 3 ml HF (49 Gew.-%) zugegeben, die Gefäße wieder verschlossen und der zweite Mikrowellenlauf gestartet (vgl. Tabelle 46). Nach dem Abkühlen werden entweder 54 ml einer gesättigten H_3BO_3 -Lösung (47 g l^{-1}) oder 2 g feste H_3BO_3 und 30 ml ultrareines Wasser zugegeben und der dritte und letzte Mikrowellenlauf gestartet (vgl. Tabelle 46).

Das Mikrowellenprogramm für alle drei Aufschlussstufen ist in Tabelle 46 wiedergegeben.

Tabelle 46 Leistungsprogramme und Reagenzien für das mikrowellenunterstützte Aufschlussverfahren (⁽⁺⁾ "0" = gepulster Kühlmodus)

Schritte	Energie in W	Zeit in min	Energie in W	Kühlung
<i>Erste Stufe: 5 ml HNO₃, 2 ml H₂O₂</i>				
1	100	10	500	0 ⁽⁺⁾
2	500	8	800	0 ⁽⁺⁾
3	800	10	800	0 ⁽⁺⁾
Abkühlen	0	15	0	3
<i>Zweite Stufe: 3 ml HF</i>				
1	500	5	1000	0 ⁽⁺⁾
2	1000	25	1000	0 ⁽⁺⁾
Abkühlen	0	15	0	3
<i>Dritte Stufe: 54 ml H₃BO₃ (oder 2 g H₃BO₃ und 30 ml H₂O)</i>				
1	500	5	1000	0 ⁽⁺⁾
2	1000	10	1000	0 ⁽⁺⁾
Abkühlen	0	15	0	3

Die klaren und farblosen Aufschlusslösungen werden in 100 bzw. 50 ml Glasskolben überführt und mit ultrareinem Wasser aufgefüllt. Danach können sie ohne weitere Behandlung für die Pd-Anreicherung und -Messung bzw. für die Matrixcharakterisierung mittels TXRF verwendet werden.

9.3.3 Matrixcharakterisierung

Die Matrixcharakterisierung der Proben erfolgte durch Elementaranalyse der Feststoffe und TXRF-Analyse der Aufschlusslösungen. Silicium wurde durch Titration mit Molybdänblau bestimmt. [336].

9.3.4 Kalibrierung und Messparameter

Palladiumstandardlösungen für die Kalibrierung wurden immer frisch aus der schrittweisen Verdünnung einer Stammlösung ($1000 \text{ mg Pd l}^{-1}$ Merck, Darmstadt) mit verdünnter Salpetersäure ($1,4 \text{ mol HNO}_3 \text{ l}^{-1}$) hergestellt. Der typische Kalibrierbereich war 25 bis $1000 \text{ ng Pd(II) l}^{-1}$.

Für die Anreicherung wurde das von *Schwarzer* [3] entwickelte FIA-System verwendet, bei dem zunächst eine C18 Mikrosäule mit N,N-Diethyl-N'-benzoylthioharnstoff (DEBT) zur Komplexbildung mit Pd(II) beladen wird. Über diese Säule wird die salpetersaure Probenlösung gepumpt und ein Pd-DEBT-Komplex bildet sich an der Oberfläche des Säulenmaterials. Die Komplexbildung findet sehr selektiv statt, da andere Metallionen, wie Alkali-, Erdalkali oder unedle Metalle, im stark Sauren keine Komplexbildung mit DEBT zeigen. Selbst andere PGM können bis zu einer Konzentration von 10 g l^{-1} enthalten sein und stören die Palladiumanreicherung nicht. Die Säule wird mit 6,5 Gew.-%iger HNO_3 gespült, um störende Matrixbestandteile aus dem Porenvolumen der Säule zu waschen. Der Pd-Komplex und überschüssiger Ligand werden mit etwa $50 \mu\text{l}$ Ethanol von der Säule eluiert und der GFAAS-Messung zugeführt.

Die verwendete Verschlauchung am FIAS ist schematisch in Abbildung 31 dargestellt.

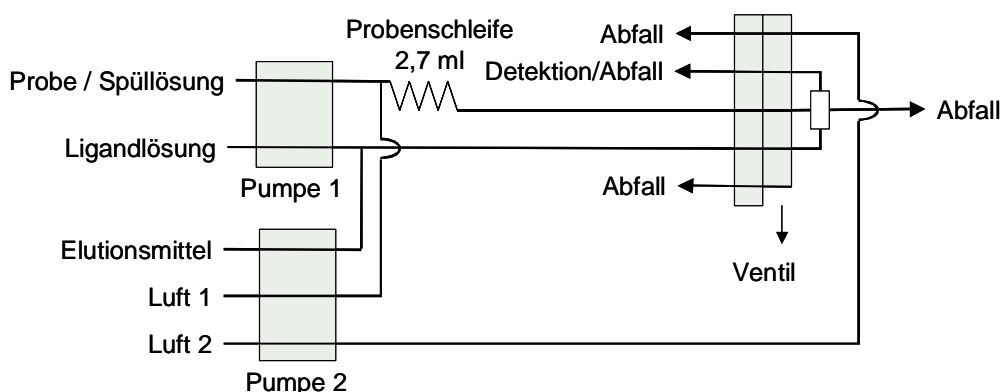


Abbildung 31 Schematische Darstellung der Verschlauchung am FIAS für die Anreicherung von Palladium (PS: Probenschleife)

Das eingestellte FIAS-Programm und die Erläuterung der einzelnen Schritte sind in Tabelle 47 wiedergegeben.

Tabelle 47 FIAS-Programm für die volumengesteuerte Palladiumanreicherung aus 2,7 ml Probe

Schritt Nr.	Zeit in s	Pumprate Pumpe 1 in $U \text{ min}^{-1}$	Pumprate Pumpe 2 in $U \text{ min}^{-1}$	Ventilstellung	Erläuterung
1	55	120	0	Fill	Die Säule wird mit Ligand beladen und gleichzeitig die Probenschleife mit Probe gefüllt. Der Autosampler bewegt die Probenkapillare aus der Probenlösung in die Spüllösung.
2	32	60	0	Inject	Die Spüllösung drückt den ersten Teil der Probe über die Säule, bis die Spüllösung den Zufluss von Luftschauch 1 erreicht.
3	12	0	100	Inject	Probenlösung, die durch den Rückdruck während Schritt 2 in den Luftschauch 1 gepresst wurde, wird zurück in die Probenschleife befördert.
4	10	80	0	Inject	Spüllösung drückt den nächsten Teil der Probe über die Säule.
5	160	0	100	Inject	Der Rest von Proben- und Spüllösung wird mit Luft durch die Säule gedrückt, anschließend die Säule trockengespült.
6	22	0	30	Fill	Palladiumkomplex und überschüssiger Ligand werden in Gegenrichtung zur Beladung eluiert bis die benötigte Eluatmenge in der mit der Detektionseinheit verbundenen Kapillare steht.
7	20	0	30	Inject	Luft drückt das Eluat zur Detektionseinheit.
8	50	0	100	Fill	Säule und Detektionskapillare werden mit Elutionsmittel gespült.

Für alle Messung wurde das FIAS direkt mit einem GFAAS gekoppelt. Die Parameter der Palladiumanalyse am GFAAS sind in Tabelle 48 zusammengestellt.

Tabelle 48 GFAAS-Parameter für die Palladiumanalyse

Instrument	Perkin Elmer 4100 ZL
Lampentyp, -leistung	Hohlkathodenlampe, 8 mA
Wellenlänge	247,6 nm
Schlitzweite	0,7 nm (niedrig)
Signalmessung	Peakfläche
Integrationsdauer	5 s
Basislinienausgleichskorrektur	2 s
Leseverzögerung	0 s
Untergrundkorrektur	Zeeman

9.4 Statistische Grundlagen

9.4.1 Bewertung analytischer Ergebnisse

Die aus analytischen Verfahren erhaltenen Daten sind mit Fehlern behaftet, die sich in konstant- bzw. proportional-systematische und statistische Fehler unterteilen lassen. Die Genauigkeit eines Analyseergebnisses wird durch die Richtigkeit und die Präzision des verwendeten Verfahrens bestimmt.

Systematische Fehler entstehen durch Matrix- oder Verfahrenseinflüsse und wirken sich auf die Richtigkeit des Analysenergebnisses aus. Statistische Fehler wirken sich dagegen auf die Präzision des Analyseergebnisses aus. Während systematische Fehler vermieden werden können, treten statistische Fehler in jedem Fall auf und können allenfalls minimiert werden. Die Bewertung der Präzision eines Analyseergebnisses erfordert Mehrfachmessungen, die durch statistische Auswertung Rückschlüsse auf die wahre Konzentration des Analyten zulassen. Die in dieser Arbeit verwendeten statistischen Methoden zur Bewertung der Analyseergebnisse sind im Folgenden aufgeführt.

9.4.2 Bewertung statistischer Fehler

Wird eine Analytkonzentration n-fach bestimmt, so werden die zugehörigen Einzelmesswerte als y_i bezeichnet. Der Mittelwert \bar{y} errechnet sich nach Formel 1.

Formel 1 Mittelwert

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

\bar{y}	Mittelwert der Einzelmessungen
n	Anzahl der Messwerte
y_i	i-ter Einzelmesswert

Die Standardabweichung s ist ein Maß für die Streuung der Messwerte um ihren Mittelwert. Je enger die Werte um \bar{y} verteilt sind, desto kleiner ist die Standardabweichung. Sie wird nach Formel 2 berechnet.

Formel 2 Standardabweichung

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

s	Standardabweichung
n	Anzahl der Messwerte
y_i	i-ter Einzelmesswert
\bar{y}	Mittelwert der Einzelmessungen

9.4.3 Ermittlung der Verfahrenskenndaten aus einer Kalibrierfunktion

Bei der Atomabsorptionsspektrometrie handelt es sich um eine kalibrierbedürftige Methode. Aus einem Kalibrierexperiment resultieren primär N Wertepaare (x_i, y_i) , wobei einem Konzentrationswert x_i der Informationswert y_i zugeordnet wird. N entspricht hierbei der Anzahl der Gesamtmessungen aller Kalibrierstandards. Durch die erhaltene Punktwolke kann eine ideale Gerade $\hat{y} = a + bx$ gelegt werden. Zur Bestimmung des Achsenabschnitts a und der Steigung b wird die Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach *Gauß* herangezogen (lineare Regression). Dabei sind a und b wie folgt definiert:

Formel 3 Steigung der Kalibriergerade

$$b = \frac{N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2}$$

b	Steigung
N	Gesamtzahl aller Messungen im Kalibrierexperiment
x_i	i -ter Konzentrationswert des Kalibrierexperiments
y_i	i -ter Einzelmesswert des Kalibrierexperiments

Formel 4 Achsenabschnitt der Kalibriergerade

$$a = \frac{\sum_{i=1}^N y_i - b \sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

a	Achsenabschnitt
b	Steigung
y_i	i -ter Einzelmesswert des Kalibrierexperiments
x_i	i -ter Konzentrationswert des Kalibrierexperiments
N	Gesamtzahl aller Messungen im Kalibrierexperiment

Die Reststandardabweichung s_y ist ein Maß für die Streuung der Messwerte um die Regressionsgerade. Sie wird nach Formel 5 berechnet.

Formel 5 Reststandardabweichung

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-2}}$$

s_y	Reststandardabweichung
\hat{y}_i	aus der Regressionsfunktion berechneter i-ter Messwert
y_i	i-ter Einzelmesswert des Kalibrierexperiments
N	Gesamtzahl aller Messungen im Kalibrierexperiment

Ausgehend von s_y kann die Verfahrensstandardabweichung s_{x0} berechnet werden. Sie beschreibt in eindeutiger und allgemeingültiger Weise die Güte eines Analysenverfahrens.

Formel 6 Verfahrensstandardabweichung

$$s_{x0} = \frac{s_y}{b}$$

s_{x0}	Verfahrensstandardabweichung
s_y	Reststandardabweichung
b	Steigung

Die Unsicherheit der Kalibrierfunktion kann aus Berechnung der Unsicherheit aller Punkte x_i der Kalibrierfunktion bestimmt werden. Sie wird als Vertrauensbereich der Kalibrierfunktion bezeichnet. Dazu wird Formel 7 verwendet.

Formel 7 Vertrauensbereich der Kalibrierfunktion

$$VB_{\text{Kalib.}} = \sqrt{2F_{P, f_1, f_2}} \cdot s_y \sqrt{\frac{1}{N_c} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{b^2 \sum_{i=1}^{N_c} (x_i - \bar{x})^2}}$$

$VB_{\text{Kalib.}}$	Vertrauensbereich der Kalibrierfunktion
F	Tabellenwert des F-Tests ($f_1 = 2, f_2 = N - 2$)
P	statistische Sicherheit
s_y	Reststandardabweichung
N_c	Gesamtzahl aller Messungen im Kalibrierexperiment
x_i	i-ter Konzentrationswert des Kalibrierexperiments
\bar{x}	Mittelwerte der x_i
b	Steigung

Die geforderte statistische Sicherheit und die Anzahl der Wiederholungsmessungen wird durch das Quantil der t-Verteilung berücksichtigt, welche in den F-Test eingeht. Alle in dieser Arbeit berechneten Werte beziehen sich auf eine statistische Sicherheit von 95 %.

Der Vertrauensbereich eines zukünftigen Messwerts, das Prognoseintervall $PI(x)$ ist ein Maß für die Messunsicherheit einer unbekannt Probe. Es wird mit Formel 8 berechnet.

Formel 8 Prognoseintervall

$$PI(x) = \pm t_{P,N-2} \cdot \frac{s_y}{b} \sqrt{\frac{1}{N_P} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_{N_P} - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}}$$

PI	Prognoseintervall
t	Quantil der t-Verteilung
P	statistische Unsicherheit
b	Steigung
s_y	Reststandardabweichung
N_P	Anzahl der Mehrfachmessungen einer zukünftigen Probe
N	Gesamtzahl aller Messungen im Kalibrierexperiment
\bar{y}_{N_P}	Mittelwert aus den Einzelmessungen der Probe
\bar{y}	Mittelwerte der y_i
x_i	i-ter Konzentrationswert des Kalibrierexperiments
\bar{x}	Mittelwerte der x_i

Neben der Verfahrensstandardabweichung bestimmt die Nachweisgrenze die Leistungsfähigkeit eines Verfahrens. Diese ist nach *Funk et al.* [226] definiert als die kleinste Konzentration, welche mit der jeweils geforderten statistischen Sicherheit nachgewiesen werden kann. Zu ihrer Ermittlung wird die Kalibrierfunktion herangezogen, da so im Gegensatz zum 3σ -Verfahren reale Streuungen der Messwerte über den betrachteten Konzentrationsbereich berücksichtigt werden. Die Nachweisgrenze wird nach Formel 9 unter Verwendung des Hilfs werts y_c (s. Formel 10) ermittelt.

Formel 9 Nachweisgrenze

$$\text{NWG} = 2 \cdot t_{P,N-2} \cdot \frac{s_y}{b} \sqrt{\frac{1}{N_p} + \frac{1}{N} + \frac{(y_c - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}}$$

NWG	Nachweisgrenze
t	Quantil der t-Verteilung
P	statistische Unsicherheit
b	Steigung
s _y	Reststandardabweichung
N _p	Anzahl der Mehrfachmessungen einer zukünftigen Probe
N	Gesamtzahl aller Messungen im Kalibrierexperiment
\bar{y}	Mittelwerte der y _i
x _i	i-ter Konzentrationswert des Kalibrierexperiments
\bar{x}	Mittelwerte der x _i
y _c	Hilfswert (s. Formel 10)

Formel 10 Hilfswert zur Berechnung der Nachweisgrenze

$$y_c = a + t_{P,N-2} s_y \sqrt{\frac{1}{N_p} + \frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}}$$

a	Achsenabschnitt
t	Quantil der t-Verteilung
s _y	Reststandardabweichung
N _p	Anzahl der Mehrfachmessungen einer zukünftigen Probe
N	Gesamtzahl aller Messungen im Kalibrierexperiment
x _i	i-ter Konzentrationswert des Kalibrierexperiments
\bar{x}	Mittelwerte der x _i

9.4.4 Erkennen systematischer Fehler

Das Erkennen systematischer Fehler bzw. das Sicherstellen der Richtigkeit von Messergebnissen kann mit unterschiedlichen Methoden erfolgen. Z. B. kann die Analyse derselben Probe mit einem auf anderem physikalischen Prinzip beruhenden Referenzverfahren verglichen werden. Besteht hierfür keine Möglichkeit, so lassen sich systematische Fehler durch Wiederfindungsversuche ausschließen oder die Überprüfung kann mittels geeigneter, zertifizierter Referenzmaterialien erfolgen. Störende Matrixeffekte können durch Aufnahme einer Wiederfindungsfunktion erkannt werden. Hierbei wird zuerst die Kalibrierfunktion des analytischen Grundverfahrens mit wässrigen Standardlösungen ermittelt.

Formel 11 Lineare Kalibrierfunktion

$$y_c = a_c + b_c \cdot x_c$$

y_c	Messwerte des Kalibrierexperiments
a_c	Achsenabschnitt der Kalibriergerade
b_c	Steigung der Kalibriergerade
x_c	Konzentrationen der Kalibrierungslösungen

Anschließend werden Analytstandards der Konzentration x_e in der entsprechenden Matrix hergestellt und analog unbekanntem Proben vermessen. Aus den erhaltenen Messwerten y_f werden mithilfe der Kalibrierfunktion die Konzentrationen x_f dieser Matrixlösungen errechnet. Durch Auftragen der berechneten Konzentrationen x_f gegen die eingesetzten Konzentrationen x_e und lineare Regression resultiert die Wiederfindungsfunktion.

Formel 12 Wiederfindungsfunktion

$$x_f = a_f + b_f \cdot x_e$$

x_f	berechnete Konzentrationen der Matrixlösungen
a_f	Achsenabschnitt der Wiederfindungsfunktion
b_f	Steigung der Wiederfindungsfunktion
x_e	eingesetzte Konzentrationen

Schließt der Vertrauensbereich der Steigung b_f den Wert eins ein, können proportional-systematische Fehler ausgeschlossen werden. Wenn der Vertrauensbereich des Achsenabschnitts a_f den Wert Null einschließt, sind auch konstant-systematische Fehler ausgeschlossen. Wichtige Voraussetzung für die Durchführbarkeit dieses Verfahrens ist die Vergleichbarkeit der Verfahrensstandardabweichung der Kalibrierfunktion mit der Reststandardabweichung der Wiederfindungsfunktion, die mit einem F-Test auf einem Konfidenzniveau von 99 % bewiesen werden muss [226]. Die Steigung der Wiederfindungsfunktion wird als Wiederfindungsrate bezeichnet.

9.5 Geräte

9.5.1 Palladiumanreicherung und Hydridgenerierung

FIAS-400 mit Autosampler AS-90, Perkin-Elmer GmbH, Überlingen

Steuerungssoftware: FIAS-Furnace, RPE B0509524, S/N 0020140, 28, 01.1994

Verschlauchung: Tygon®-Pumpschläuche, Ismatec, Wertheim, PTFE-Kapillaren,
Perkin Elmer GmbH, Überlingen

Säulen: Polygosil 60-4063 C₁₈, 40-60 µm, Macherey-Nagel, Düren, SM4, 38-62 µm,
BioRad, München

9.5.2 Detektion

GFAAS 4100 ZL mit Autosampler AS-71, Perkin-Elmer GmbH, Überlingen

GFAAS SIMAA 6000 mit Autosampler AS-72, Perkin-Elmer GmbH, Überlingen

TXRF 8010 mit Molybdän-Röhre, Atomika, Oberschleißheim

9.5.3 Sonstige Geräte

Multiwave, Microwave Sample Preparation System, Perkin Elmer GmbH, Überlingen

Gefriertrockenanlage Alpha I-5, Christ, Osterode

Kugelmühle, Retsch, Haan

Trockenschrank, Memmert, Schwabach

Temperierbad, mgw, Lauda

Horizontalschüttler HS 501 digital, IKA Analysetechnik, Staufen

Reinstwasseranlage mit Ionenaustauscherharz Lewatit (Fa. Bayer), Fa. Purita,
Leverkusen

Quarz-Bidestille, Typ Bi 16, Fa. Heraeus, Hanau

Quarzglas-Ausdämpfapparatur, H. Kürner Analysetechnik, Rosenheim

Quarzglas-Subboiling-Destillen, H. Kürner Analysetechnik, Rosenheim

9.6 Chemikalien

Salpetersäure 69%, SLSI Selectipur, Merck, Darmstadt

Salzsäure rauchend 37%, p. a., Merck, Darmstadt

Borsäure, p. a., Merck, Darmstadt

Flusssäure 49%, SLSI Selectipur, Merck, Darmstadt

Wasserstoffperoxid 31% VLSI Selectipur, Merck, Darmstadt

Natriumfluorid, p. a., Merck, Darmstadt

Natriumperoxodisulfat, p. a., Merck, Darmstadt

Natriumhydroxid, p. a., Merck, Darmstadt

Natriumsulfat, wasserfrei, suprapur, Merck, Darmstadt

Ascorbinsäure, p. a., Merck, Darmstadt

Kaliumiodid, p. a., Merck, Darmstadt

Kaliumhydrogenphthalat, p. a., Merck, Darmstadt

Arsenobetain, purum p.a., Fluka, Neu-Ulm

Dimethylarsinsäure-Natrium-Trihydrat, >97%, Merck, Darmstadt

Phenylarsonsäure, >97%, Aldrich, Milwaukee, USA

Tetraphenylarsoniumchlorid, p. a., Merck, Darmstadt

Selenomethionin, >97%, Acros, Geel, Belgien

Linolensäure, natürlich ≈70%, Fluka, Neu-Ulm

Palladium(II)standardlösung, Merck, Darmstadt

Arsen(V)standardlösung, Merck, Darmstadt

Selen(IV)standardlösung, certiPUR, Merck, Darmstadt

N,N-Diethyl-N'-benzoylthioharnstoff, (im Arbeitskreis vorhanden)

Ethanol für die Chromatographie, Merck, Darmstadt

Methanol für die Chromatographie, Merck, Darmstadt

10 Literatur

- [1] G. Schlemmer, M. Feuerstein, *Verminderung von Gasphaseninterferenzen in der Hydrid-AAS durch FIA-Graphitrohrfenkopplung in CAS 93*, (Hrsg.: B. Welz), Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1993.
- [2] R. Eller, F. Alt, G. Tölg, H.J. Tobschall, *Fres. J. Anal. Chem.*, 334 (1989) 723.
- [3] M. Schwarzer, *Dissertation Technische Universität München*, 1998.
- [4] G. Schwedt, *Analytische Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [5] J. Ruzicka, E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 78 (1975) 145.
- [6] J. Ruzicka, E.H. Hansen, *Flow-Injection Analysis*, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [7] J. Ruzicka, E.H. Hansen, *Flow-Injection Analysis*, Second Edition, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [8] Z.-L. Fang, *Microchem. J.*, 45 (1992) 137.
- [9] W. Schrader, F. Portaler, D. Weber, Z. Fang, *Fließinjektion, die Innovation für Hydrid- und Kaltdampf-AAS-Techniken in CAS 89*, (Hrsg.: B. Welz), Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1989.
- [10] G. Knapp, *Fres. Z. Anal. Chem.*, 317 (1984) 213.
- [11] *Microwave Cookbook of Pathology*. Coulomb Press Leyden 1988. The Netherlands. ISBN 90-71421-10-4. Editor: M. E. Boon, L.P. Kok.
- [12] *Microwave Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation and Applications*, Editors: H.M. Kingston, S. J. Haswell, Washington, DC: ACS Professional Reference Book, 1997.
- [13] I.V. Kubrakova, *Anal. Chem.*, 55 (2000) 1113.
- [14] R. Bitsch, *LaborPraxis*, (1994) 76.

- [15] F.E. Smith, E.A. Arsenault, *Talanta*, 43 (1996) 1207.
- [16] R. Chakraborty, A.K. Das, M.L. Cervera, M de la Guardia, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 355 (1996) 99.
- [17] M. Burguera, J.L. Burguera, *Anal. Chim. Acta*, 366 (1998) 63.
- [18] A. Agazzi, C. Pirola, *Microchem. J.*, 67 (2000) 337.
- [19] J.A. Hesek, R.C. Wilson, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 1160.
- [20] A. Abu-Samra, J.S. Morris, S.R. Koirtyohann, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 1475.
- [21] A. Abu-Samra, J.S. Morris, S.R. Koirtyohann, *Trace Subs. Environ. Health*, 9 (1975) 297.
- [22] S.A. Mathes, R.F. Farrell, A.J. Mackie, *Tech. Prog. Rep. U.S. Bur. Mines, TPR 120*, 9 (1983) 12.
- [23] F. Smith, B. Cousins, J. Bozic, W. Flora, *Anal. Chem.*, 177 (1985) 243.
- [24] K.J. Lamble, S.J. Hill, *Analyst*, 123 (1998) 103R.
- [25] J. Baasner, H. Schulze, P. Kainrath, P. Kettisch, *Spectroscopy* 14 (1999) 42.
- [26] M. Zischka, P. Kettisch, A. Schalk, G. Knapp, *Fresenius J. Anal. Chem.* 361 (1998) 90.
- [27] P. Kainrath, P. Kettisch, A. Schalk, M. Zischka, *LaborPraxis* 11 (1995) 34.
- [28] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 13.Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1990.
- [29] O. Åström, *Anal. Chem.*, 54 (1982) 190.
- [30] B. Welz, *Atomabsorptionsspektrometrie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- [31] J. Agterdenbos, D. Bax, *Fres. Z. Anal. Chem.*, 323 (1986) 783.

- [32] S. Olsen, L.C.R. Pessenda, J. Ruzicka, E.H. Hansen, *Analyst*, 108 (1983) 905.
- [33] Z.-L. Fang, *Flow Injection Separation and Preconcentration*, Verlag Chemie, Weinheim, 1993.
- [34] Z.-L. Fang, *Spectrochim. Acta Rev.*, 14 (1991) 235.
- [35] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [36] B.V. L'vov, *Ing. Fiz. Zhur.*, 2 (1959) 44.
- [37] B.V. L'vov, *Ing. Fiz. Zhur.*, 11 (1959) 56.
- [38] B.V. L'vov, *Spectrochim. Acta*, 17 (1961) 761.
- [39] H. Massmann, *Spectrochim. Acta*, 23B (1968) 215.
- [40] H. Massmann, *Méthode Physique d'Analyse*, 4 (1968) 193.
- [41] N. Kläntschi, P. Lienemann, P. Richner, H. Vonmont, *Elementanalytik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1996.
- [42] C. Vandecasteele, C.B. Block, *Modern Methods for Trace Element Determination*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [43] SIMAA 6000 Simultanes Multielement-Atomabsorptions-Spektrometer, *Benutzerhandbuch*, Perkin Elmer, Ausgabe 1.0, Februar 1995.
- [44] The THGA Graphite Furnace: Techniques and Recommended Conditions, B050-5538, Release 1.2 August 1995, Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1995.
- [45] R. Klockenkämper, *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis*, Vol.140, Ed.: J.D. Winefordner, 1997, John-Wiley & Sons, Inc., New York.
- [46] W.R. Wolf, K.K. Steward, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 1201.
- [47] N. Yoza, S. Ohashi, A. Tateda, *Anal. Chim. Acta*, 111 (1979) 163.
- [48] Z. Fang, S. Xu, G. Tao, *J. Anal. At. Spectrom.*, 11 (1996) 1.

- [49] W. Holak, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 1712.
- [50] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter & Co, Berlin, 1985.
- [51] B. Welz, M. Melcher, *LaborPraxis*, 11 (1979) 41.
- [52] G. Schlemmer, M. Feuerstein, *Verminderung von Gasphaseninterferenzen in der Hydrid-AAS durch FIA-Graphitrohrenkopplung in CAS 93*, (Hrsg.: B. Welz), Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1993.
- [53] G. Drasch, L. Meyer, G. Kauert, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 304 (1980) 141.
- [54] D.S. Lee, *Anal. Chem.*, 54 (1982) 1682.
- [55] D.S. Lee, *Anal. Chem.*, 54 (1982) 1682.
- [56] R.E. Sturgeon, S.N. Willie, S.S. Berman, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 2311.
- [57] S.N. Willie, R.E. Sturgeon, S.S. Berman, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 1140.
- [58] R.E. Sturgeon, S.N. Willie, S.S. Berman, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 323 (1986) 788.
- [59] R.E. Sturgeon, S.N. Willie, S.S. Berman, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1 (1986) 115.
- [60] R.E. Sturgeon, S.N. Willie, S.S. Berman, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 2441.
- [61] R.E. Sturgeon, S.N. Willie, S.S. Berman, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2 (1987) 719.
- [62] R.E. Sturgeon, S.N. Willie, G.I. Sproule, P.T. Robinson, S.S. Berman, *Spectrochim. Acta*, 44B (1989) 667.
- [63] I. L. Shuttler, M. Feuerstein, G. Schlemmer, *J. Anal. At. Spectrom.*, 7 (1992) 1299.
- [64] C.J. Rademeyer, B. Radzuik, N. Romanova, P. Skaugset, A. Skogstad, Y. Thomassen, *J. Anal. At. Spectrom.*, 10 (1995).

- [65] D.T. Tsalev, A.D. Ulivo, L. Lampugnani, M. Di Marco, R. Zamboni, *J. Anal. At. Spectrom.*, 10 (1995).
- [66] H.O. Haug, L. Yiping, *J. Anal. At. Spectrom.*, 10 (1995).
- [67] H. Matusiewicz, R.E. Sturgeon *Spectrochim. Act.*, 51B (1996) 377.
- [68] K. Hanusch, H. Grossmann, K.A. Herbst, G. Rose, *Arsenic and Arsenic Compounds in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Editors.: B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey, G. Schulz, VCH Weinheim, Vol A3, 1985, 113.
- [69] M. Bettinelli, U. Baroni, N. Pastorelli, *J. Anal. At. Spectrom.*, 3 (1988) 1005.
- [70] L.S. Austin, G.E. Millward, *Atmosph. Environ.*, 22 (1988) 1395.
- [71] G.V. Cullen, N.G. Siviour *Water Res.*, 16 (1982) 1357.
- [72] *Lehrbuch der Toxikologie*, Hrsg.: H. Marquardt, S. G. Schäfer, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1997, 535.
- [73] M.O. Andreae, *J. Geophys. Res.*, 85 (1980) 4512.
- [74] T. Siversten, H.L. Daae, A. Godal, G. Sand, *Environ. Pollut.*, 90 (1995) 75.
- [75] M.B. de la Calle-Guntinas, Y. Madrid, C. Camara, *Analyst*, 116 (1991) 1029.
- [76] S.A. Abbasi, *Anal. Lett.*, 22 (1989) 237.
- [77] M.O. Andreae, J.T. Byrd, P. Froelich, *Environ. Sci. Tech.*, 17 (1983) 731.
- [78] R.S. Braman, *Arsenic in the Environment in Arsenical Pesticides*, Ed.: E.A. Woolson, ACS Symp. Series, 1975, 108.
- [79] L. Fishbein, *Int. J. Environ. and Anal. Chem.*, 17 (1984) 113.
- [80] J. Reglinski, *Environmental and medicinal Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth in Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*, Editor: N.C. Norman, Blackie Academic & Professional, London, 1998, 403.

- [81] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, 1995.
- [82] G.C.R. Bertrand, *Hebd. Seances Acad. Sci.*, 134 (1902) 1434.
- [83] A.C.R. Gautier, *Hebd. Seances Acad. Sci.*, 137 (1903) 232.
- [84] E. Tassily, J. Leroide, *J. Bull. Soc. Chim. France.*, 9 (1911) 63.
- [85] A.J. Jones, *Year Book of Pharmacy*, Transactions of the British Pharmaceutical Conference, July 24-28, 1922, Editors: C.H. Hampshire, J. and A. Churchill: London 1922, 388.
- [86] M.O. Andreae, *Deep-Sea Res.*, 25 (1978) 391.
- [87] S.J. Santosa, S. Wada, S. Tanaka, *Appl. Organomet. Chem.*, 8 (1994) 273.
- [88] K.A. Francesconi, J.S. Edmonds, *Adv. Inorg. Chem.* 44 (1997) 147.
- [89] J.S. Edmonds, S.K.A. Francesconi, J.R. Cannon, C.L. Raston, B.W. Skelton, A.H. White, *Tetrahedron Lett.*, 18 (1977) 1543.
- [90] Römpp, *Lexikon der Chemie*, Hrsg.: J. Falbe, M. Regnitz, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996, 261.
- [91] *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie*, Hrsg.: W. Forth, D. Henschler, W. Rummel, K. Starke, BI Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1992, 777.
- [92] J.S. Petrick, B. Jagadish, E.A. Mash, H.V. Aposhian, *Chem. Res. Toxicol.*, 14 (2001) 651.
- [93] M. Vahter, E. Marafante, L. Dencker, *Sci. Total Environ.*, 30 (1983) 197.
- [94] W.M.F. Jongen, J.M. Cardinaals, P.M.J. Bos, P. Hagel, *Food Chem. Toxicol.*, 23 (1985) 669.
- [95] E. Sabbioni, M. Fischbach, G. Pozzi, R. Pietra, M. Gallorini, J.L. Piette, *Carcinogenesis*, 12 (1991) 1287.

- [96] T. Tsuchya, N. Ishinishi, B.J. Fowler in *Toxicology of Metals*, EPA-600/1-77-022, *Environ. Health Effects Ser.*, 2 (1977) 30.
- [97] <http://online.guardian.co.uk/science/archieve/88/805655-arsenic.html>
- [98] L. Manzano, E.E. Tello, *Rev. Fac. Cienc. Med. Cordoba*, 13 (1955) 133.
- [99] J.M. Borgoño, P. Vicent, H. Venturino, A. Infante, *EHP Environ. Health Perspect.*, 19 (1977) 103.
- [100] W.P. Tseng, *EHP Environ. Health Perspect.*, 19 (1977) 109.
- [101] M.G. Ott, B.B. Holder, H.L. Gordon, *Arch. Environ. Health*, 29 (1974) 250.
- [102] S.S. Pinto, V. Henderson, P.E. Enterline, *Arch. Environ. Health*, 33 (1978) 325.
- [103] G.J. Abel, Jr., *Arsenic in Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Vol 6, Editors: F.D. Snell, C.L. Hilton, 1968, John Wiley, New York.
- [104] R.F. Skonieczny, R.B. Hahn, *Arsenic in Treatise on Analytical Chemistry, Part II*, Vol 10, Editors: I.M. Kolthoff, P.J. Elving, 1978, John Wiley, New York.
- [105] A. Pietrogrande, M. Zancato, *Anal. Lett.*, 22 (1989) 2521.
- [106] T. Tanaka, K. Watakabe, K. Kurooka, T. Yoshimori, *Bunseki Kagaku.*, 38 (1989) 724.
- [107] M. Cullen, J.M.P. Mearns, *Anal. Chim. Acta*, 277 (1993) 113.
- [108] L.H. Howe, *U.S. Environ. Prot. Agency, Office Res. Dev., Rep.*, EPA-600/7-77-036.
- [109] D.J. Myers, J. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 267.
- [110] P.H. Davis, G.R. Dulude, R.M. Griffin, *Anal. Chem.*, 50 (1978) 137.
- [111] L.D. Svintsova, A.A. Kaplin, S.V. Vartan'yan, *Zh. Anal. Khim.*, 46 (1991) 896.

- [112] A.A. Ramadan, H. Mandil, *Indian J. Chem., Sect. A*, 28A (1989) 984.
- [113] H. Onishi, *Photometric Determination of Traces of Metals, Part IIA: Individual Metals, Aluminium to Lithium*, 4th edn, 1986, John Wiley, New York.
- [114] V.S.S. Rao, S.C.S Rajan, N.V. Rao, *Talanta*, 40 (1993) 653.
- [115] J. Nowicka, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 39 (1994) 741.
- [116] H. Du, B. Wang, *Fenxi Huaxue*, 20 (1992) 623.
- [117] W.G. Dorner, *Labor-Praxis*, 6 (1982) 245.
- [118] H. Onishi, *Analytical Methods in Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*, Editor: N.C. Norman, Blackie Academic & Professional, London, 1998,441.
- [119] A.A. Smales, B.D. Pate, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 717.
- [120] A.A. Smales, B.D. Pate, *Analyst.*, 77 (1952) 188.
- [121] A.A. Smales, B.D. Pate, *Anal. Chem.*, 77 (1952) 196.
- [122] *Selenium in nutrition*, National Research Council, Washington DC, National Academy Press, 1983.
- [123] Y.K. Chau, P.T.S. Wong, in *Organometallic Compounds in the Environment*, Editor: J.P. Craig, Longman, Harlow 1986, 254.
- [124] J.J. Wrench, *Mar. Sci. Commun.*, 5 (1979) 47.
- [125] J.J. Wrench, *Mar. Biol.*, 49 (1978) 231.
- [126] G.A. Cutter, *Science.*, 217 (1982) 829.
- [127] N.R. Bottino, C.H. Banks, K.J. Irgolic, P. Micks, A.E. Wheeler, R.A. Zingaro, *Phytochemistry*, 23 (1982) 2445.
- [128] K. Soda, H. Tanaka, N. Esaki in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Editor: S. Patai, Wiley, Chichester 1987, Vol. 2, 349.

- [129] A.D. Ulivo, *Analyst* 122 (1997) 117R.
- [130] W. Maher, S. Baldwin, M. Deaker, M. Irwing, *Appl. Organomet. Chem.*, 6 (1992) 103.
- [131] D. Tanzer, K.G. Heumann, *Atmos. Environ., Part A*, 24 (1990) 3099.
- [132] N. Elwaer, N. Belzile, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 61 (1995) 189.
- [133] K. Taganayagi, G.T.F. Wong, *Mar. Chem.*, 14 (1983) 141.
- [134] T. Aono, Y. Nakaguki, K. Hariki, T. Nagai, *Geochem. J.*, 24 (1990) 255.
- [135] D. Tanzer, K.G. Heumann, *Anal. Chem.*, 63 (1991) 1984.
- [136] K. Itoh, M. Chikuma, H. Tanaka, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 39 (1987) 214.
- [137] Y. Tamari, *Radioisotopes.*, 28 (1979) 1.
- [138] J.E. Fergusson, in *The Heavy Elements. Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Pergamon Press, Oxford, 1990.
- [139] C. Barghigiani, D. Pellegrini, A. D'Ulivo, S. De Ranieri, *Mar. Pollut. Bull.*, 22 (1991) 40.
- [140] W.H. Zoller, D.C. Reamer, Selenium in the Atmosphere. In: *Proceedings of the Symposium on Selenium-Tellurium in the Environment*, Pittsburgh, PA, Industrial Health Foundation, 1976, S.54.
- [141] P. Lindberg, *Acta veterinara Scandinavica*, 23 (1968) 1.
- [142] M.J. Smith, B.B. Westfall, *US public health report*, 52 (1937) 1375.
- [143] R.C. Scott, P.T. Voegeli (Jr.), *Radiochemical analysis of ground and surface water in Colorado*, Colorado Water Conservation Board, 1961, Basic Data Report 7.

- [144] H.G. Cannon, *Geochemistry of rocks and related soils and vegetation in the Yellow Cat area, Grand County, Utah*, Washington, DC, US Geological Survey, 1964, Bulletin No. 1176.
- [145] National Academy of Sciences, *Selenium*, Washington, DC, 1976.
- [146] National Academy of Sciences, *Drinking water and health*, Washington, DC, 1977.
- [147] *Selenium*, Environmental Health Criteria, No. 58, World Health Organisation, Genf, 1987.
- [148] T. Aono, Y. Nakaguki, K. Hariki, *Geochem. J.*, 25 (1991) 45.
- [149] J.J. Dulka, T.H. Risby, *Anal. Chem.*, 48 (1976) 640A.
- [150] L. Salomon, D.F.H. Atkins, E.M. R. Fischer, D.V. Law, *J. Radioanal. Chem.*, 37 (1977) 867.
- [151] Gardener, *Met. Miner. Rev.*, (1991) 91.
- [152] B. Simmingsköld in *Proc. Inc. Symp. Ind. Uses Selenium Tellurium*, 3rd, Ed.: S.C. Caparella, 1984, S. 274.
- [153] M. Caffaray, *Trans. Inst. Min. Metal. Sect.*, C 97, 1988, C 87.
- [154] S.C. Caparella (Ed), *Proc. Inc. Symp. Ind. Uses Selenium Tellurium*, 4rd, 1989.
- [155] *Recommended Dietary Allowances*, 10th ed., 1989, National Academy Press, Washington, DC.
- [156] D. Mayer, S. Haubenwallner, W. Kosmus, W. Beyer, *Anal. Chim. Acta*, 268 (1992) 315.
- [157] J. Pariziek, I. Ostadalova, *Experientia*, 23 (1967) 142.
- [158] H.E. Ganther, C. Goudie, M.L. Sunde, M.J. Kopecy, P. Wagner, S.H. Oh, W.H. Hoekstra, *Science*, 175 (1972) 1122.

- [159] H. Iwata, H. Okamoto, Y. Ohtsawa, *Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol.*, 5 (1973) 673.
- [160] H. Iwata, T. Masukawa, H. Kito, M. Hayashi, *Biochem. Pharmacol.*, 30 (1981) 3159.
- [161] A. Naganuma, I. Imura, *Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol.*, 27 (1980) 163.
- [162] A.B. Kar, R.P. Das, B. Mukerji, *Proc. Natl. Inst. Sci. India, Part B*, 26 (1960) 40.
- [163] P.A. Wagner, W.G. Hoekstra, H.E. Ganther, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 148 (1975) 1106.
- [164] S.C. Rastogi, J. Clausen, K.C. Srivastava, *Toxicology.*, 6 (1976) 377.
- [165] T. Masukawa, in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Editor: S. Patai, Wiley, Chichester 1987, Vol. 2, 377.
- [166] J. Högberg, J. Alexander, Selenium in *Handbook on the toxicology of metals*, Vol. 2, 2nd ed., Eds.: L. Fridberg, G.F. Nordberg, V.B. Vouk, Amsterdam, Elsevier, 1986, S. 482.
- [167] A.W. Halverson, I.S. Palmer, P.L. Guss, *Toxicology and applied pharmacology*, 9 (1966) 477.
- [168] C. Ip, *Cancer research*, 41 (1981) 4386.
- [169] R.J. Shamberger, *Biochemistry of selenium*. New York, NY, Plenum Press, 1983.
- [170] G. Löfroth, B.N. Ames, *Mutation research*, 53 (1978) 65.
- [171] M. Noda, T. Takano, H. Sakurai, *Mutation research*, 53 (1978) 65.
- [172] A.M. Khalil, *Mutation research*, 224 (1989) 503.
- [173] J.H. Ray, L.C. Altenburg, *Mutation research*, 54 (1978) 343.

- [174] R. Whiting, L. Wei, H.F. Stich, *Mutation research*, 78 (1980) 159.
- [175] H. Norppa, T. Westermark, S. Knuutila, *Hereditas*, 93 (1980) 101.
- [176] International Agency for Research on Cancer, *Some Aziridins, N-, S- and O-mustards and selenium*. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man, Vol. 5, Lyon, 1975, S. 245.
- [177] P. Shubik, D.B. Clayson, B. Terracini, *The quantification of environmental carcinogens*, International Union Against Cancer, Genf, Tech. Report Series 4, 1970.
- [178] C. Arlt, R. Naumann, *Z. Anal. Chem.*, 282 (1976) 463.
- [179] G. Henze, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 295 (1969) 1.
- [180] R. Bock, D. Jacob, *Z. Anal. Chem.*, 200 (1964) 81.
- [181] K.L. Cheng, *Anal. Chem.*, 28 (1956) 1738.
- [182] J. Hoste, J. Gillis, *Anal. Chim. Acta*, 12 (1955) 158.
- [183] Official Methods of Analysis of the AOAC. AOAC Washington, DC, 12. Auflage, Ed.: W. Horwitz, 1975, Nr. 3.074 – 3.078.
- [184] K. Johansson, Ö. Anderson, Å. Olin, *Analyst*, 120 (1995) 423.
- [185] J.H. Watkins, *Anal. Chim. Acta*, 134 (1982) 417.
- [186] K. Johansson, X. Luo, Å. Olin, *Talanta*, 42 (1995) 1979.
- [187] Ö. Anderson, K. Johansson, Å. Olin, *Chem. Anal (Warsaw)*, 40 (1995) 373.
- [188] H.-J. Hofsommer, H.J. Bielig, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 172 (1981) 32.
- [189] B. Grote, A. Montag, *Lebensm. Chem. Gerichtl. Chem.*, 33 (1979) 89.
- [190] A.H. Pradynski, R.E. Henry, J.L.S. Steward, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 21 (1975) 277.
- [191] E.M. Bem, *Environmental Health Perspectives*, 37 (1981) 183.

- [192] F. Ko, M. Yang, *J. Anal. At. Spectrom.*, 11 (1986) 2541.
- [193] A. Stroh, U. Vollkopf, *J. Anal. At. Spectrom.*, 8 (1993) 35.
- [194] R.K. Winge, V.A. Fassel, R.N. Kniseley, E. De Kalb, W.J. Haas (Jr), *Spectrochim. Acta*, 32B (1977) 327.
- [195] J. Dědina, D.L. Tsalev, *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley, Chichester, 1995.
- [196] M. Stoepler, *Bestimmung von Arsen und Methylquecksilber in Lebensmittel- und Umweltanalytik anorganischer Bestandteile*, Hrsg.: L. Matter, 1994, Weinheim, 117.
- [197] D. Beauchemin, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 1.
- [198] T. R. Crompton, *Detection, identification and determination in The chemistry of organic arsenic, antimony and bismuth compounds*, Ch 5, Ed.: S. Patai, 1994, John Wiley & Sons, New York, 169.
- [199] N. Ybanez, M.L. Cervera, R. Montoro, *Anal. Chim. Acta*, 258 (1992) 61.
- [200] M. Sperling, Y. He, B. Welz, *CANAS'93 Colloquium Analytische Atomspektroskopie*, (Editor: K. Dittrich, B. Welz), Universität Leipzig u. UFZ / Umweltforschungszentrum Leipzig Halle, 1993, S. 989.
- [201] B. Welz, M. Melcher, *Vom Wasser*, 59 (1982) 407.
- [202] P. Schramel, S. Hasse, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 346 (1993) 794.
- [203] P. Schramel, L.-Q. Xu, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 340 (1991) 41.
- [204] E.B. Sandell, H. Onishi, *Photometric Determination of Traces of Metals, Part I: General Aspects*, Ch. 3, 1978, John Wiley, New York.
- [205] R. Bock, *A Handbook of Decomposition in Analytical Chemistry*, International Textbook, Glasgow, 1979.

- [206] Z. Sulcek, P. Povondra, *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*, CRC Press, Boca Raton, 1989.
- [207] T.T. Gorsuch, *The Destruction of Organic Matter*, Pergamon Press, Oxford, 1970.
- [208] S. Terashima, *Anal. Chim. Acta*, 86 (1976) 43.
- [209] C.F. Wang, W.H. Chen, M.H. Yang, P.C. Chiang, *Analyst*, 120 (1995) 1681.
- [210] R. Saraswati, T.W. Vetter, R.L. Watters Jr, *Analyst*, 120 (1995) 95.
- [211] A.G. Coedo, M.T. Dorado, *J. Anal. At. Spectrom.*, 9 (1994) 1111.
- [212] H. Matusiewicz, Z. Kurzawa, *Acta. Chim.*, 128 (1991) 401.
- [213] J. Liu, R.E. Sturgeon, S.N. Willie, *Analyst*, 120 (1995) 1905.
- [214] R. J. Evans, S. L. Bandemer, *Analytical Chemistry*, 26 (1954) 595.
- [215] B.A.T. Horler, *Analyst*, 114 (1989) 919.
- [216] W.R. Mindak, S.P. Dolan, *J. of Food Composition and Analysis*, 12 (1999) 111.
- [217] K. Jin, H. Ogawa, M. Taga, *Bunseki Kagaku.*, 32 (1983) E171, E259.
- [218] C.E. Stringer, C. Attrep, Jr., *Analytical Chemistry*, 51 (1979) 731.
- [219] X.-C. Le, W.R. Cullen, K.J. Reimer, *Appl. Organomet. Chem.* 6 (1992) 161.
- [220] C.Y. Zhou, M.K. Wong, L.L. Koh, Y.C. Wee, *Anal. Chim. Acta* 314 (1995) 121.
- [221] C. Schuffenhauer, *Lebensmittelchemie* 51 (1997) 118.
- [222] M. Fishman, R. Spencer, *Anal. Chem.* 49 (1977) 1599.
- [223] S. Sander, G. Henze, *GIT Fachz. Lab.* 12 (1995) 1120.
- [224] M. Ihnat, H.J. Miller, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 60 (1977) 813.

- [225] S. Ringmann, K. Boch, W. Marquardt, M. Schuster, G. Schlemmer, P. Kainrath, *Anal. Chim. Acta*, 452 (2002) 207.
- [226] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, 1992, VCH, Weinheim.
- [227] T.A. Hidders, *Analyst*, 105 (1980) 751.
- [228] K.C. Thompson, D.R. Thomerson, *Analyst*, 99 (1974) 595.
- [229] B. Welz, *Atomic Absorption Spectrometry*, 2nd ed., Verlag Chemie, 1983, p233.
- [230] K. Petrick, V. Krivan, *Anal. Chem.* 59 (1987) 2476.
- [231] S. Sander, G. Henze, *GIT Fachz. Lab.* 12 (1995) 1120.
- [232] V. Krivan, K. Petrick, B. Welz, M. Melcher, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 1703.
- [233] H.W. Sinemus, D. Maier, *Fres. Z. Anal. Chem.*, 322, (1985) 440.
- [234] S. Raptis, G. Knapp, A. Meyer, G. Tölg, *Fres. Z. Anal. Chem.*, 300 (1980) 18.
- [235] A. Meyer, Ch. Hofer, G. Tölg, S. Raptis, G. Knapp, *Fres. Z. Anal. Chem.*, 296 (1979) 337.
- [236] R.I. Ellis, N.G. Sundin, J.F. Tyson, S.A. McIntosh, C.P. Hanna, G. Carrick, *Analyst*, 123 (1998) 1697.
- [237] M.R.J. Dack, *Techniques of Chemistry Vo.I VII – Solutions and Solubility, Part I*, Wiley, New York, 3rd edn, 1986.
- [238] P.W Atkins, *Physical Chemistry*, Freeman, New York, 3rd edn, 1986.
- [239] S. Glasstone, *Physical Chemistry*, Macmillan, London, 2nd edn, 1948.
- [240] V. Krivan, K. Petrick, B. Welz, M. Melcher, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 1703.
- [241] L. Pitts, P.J. Worsfold, S.J. Hill, *Analyst*, 119 (1994) 2785.
- [242] R. Bye, W. Lund, *Fres. J. Anal. Chem.*, 332 (1988) 242.

- [243] J.Y. Cabon, W. Erler, *Analyst*, 123 (1998) 1565.
- [244] J. Stripeikis, P. Costa, M. Tudino, O. Troccoli, *Anal. Chim. Acta*, 408, (2000) 191.
- [245] R. M. Olivas, O.F.X. Donard, C. Cámara, P. Quevauviller, *Anal. Chim. Acta*, 286, (1994) 357.
- [246] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin 1995.
- [247] H. Renner, in *Metalle in der Umwelt*, Kapitel 17 Platinmetalle, Verlag Chemie, Weinheim 1984, Band 2.
- [248] V.M. Goldschmidt, *Geochemistry*, Oxford University Press, Oxford 1954.
- [249] G.G. Robson, *Platinum 1985*, Johnson Matthey plc., London 1985.
- [250] G.G. Robson, *Platinum 1986*, Johnson Matthey plc., London 1987.
- [251] L.B. Hunt, *Palladium Met. Rev.*, 15 (1971) 102.
- [252] *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1979, Band 18.
- [253] <http://www.platinum.matthey.com/data/index.php>
- [254] GSF Neuherberg, Forschungszentrum Jülich, *Edelmetallemissionen, Zwischenbericht*, 1990.
- [255] G. Rickert, R. Feldwisch-Drentrup, H. Rabinowitz, S. Tauster, *Engelhard Technologies, GR/HS*, 1994.
- [256] G.G. Robson, *Platinum 1997*, Johnson Matthey plc., London 1997.
- [257] H. Marx, *Zahnärztl. Mitt.*, 77 (1987) 211.
- [258] H. Knosp, *Erzmetall*, 48(4) (1995) 240.
- [259] H. Brauner, T. Haußner, *Dtsch. Zahnärztl. Z.*, 44(2) (1989) 119.

- [260] J.C. Wataha, R.G. Craig, C.T. Hanks, *J. Dent. Res.*, 70(6) (1991) 1014.
- [261] K. Böning, *Dtsch. Zahnärztl. Z.*, 44(11) (1989) 860.
- [262] P. Pfeiffer, H. Schwickerath, *Dtsch. Zahnärztl. Z.*, 49(8) (1994) 616.
- [263] V. Goehlich, M. Marek, *Dent. Mater.*, 6 (1990) 103.
- [264] D.T. Thompson, *Chemistry in Britain*, 4 (1984) 333.
- [265] E. Helmers, M. Schwarzer, M. Schuster, *ESPR-Environ. Sci. & Pollut. Res.*, 5(1) (1998) 44.
- [266] R.F. Hill, W. J. Mayer, *IEEE Transact. Nucl. Sci.*, NS-24 (1977) 2549.
- [267] C. Lüdke, E. Hoffmann, J. Skole, S. Artelt, *Fres. J. Anal. Chem.*, 355 (1996) 261.
- [268] R. H. Winkler, *Dissertation Technische Universität München*, 1995.
- [269] S. Rauch, M. Lu, G.M. Morrison, *Environmental Science & Technology*, 35(3) (2001) 595.
- [270] R. Vlašánková, V. Otruba, J. Bendl, M. Fišera, V. Kanický, *Talanta*, 48 (1999) 839.
- [271] F. Zereini, F. Alt, K. Rankenburg, J. Beyer, S. Artelt, A. Golwer, *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox* 1997, 4.
- [272] F. Zereini, C. Zientek, H. Urban, *Z. Umweltchem. Ökotox.*, 5(3) (1993) 130.
- [273] E. Heinrich, G. Schmidt, K.-L. Kratz, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 354 (1996) 883.
- [274] J. Schäfer, H. Puchelt, J.-D. Eckhardt, *Journal of Conference Abstracts*, 1(1) (1996) 536.
- [275] J. Tilch, E. Hoffmann, *Palladiumbestimmung in Umweltproben mittels elektrolytischer Vorabscheidung und atomspektrometrischer Bestimmung in*

- CANAS '95 (Hrsg.: B. Welz), Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, 1996, S. 615.
- [276] D.S. Lee, *Nature*, 305 (1983) 47.
- [277] V.F. Hodge, M.O. Stallard, *Environ. Sci. Technol.*, 20(10) (1986) 1058.
- [278] F. Zereini, F. Alt, Y. Ye, H. Urban, *Europ. J. Mineralogy*, 6 (1994) 318.
- [279] G. Köllensperger, S. Hann, G. Stingeder, *J. Anal. At. Spectrom.*, 15 (2000) 1553.
- [280] P. Schramel, M. Zischka, H. Muntau, B. Stojanik, R. Dams, M. Gómez, P. Quevauviller, *J. Environ. Monit.*, 2 (2000) 443.
- [281] H.J.M. Bowen, *Environmental Chemistry of the Elements*, Academic Press, London, 1979.
- [282] K.J.R. Rosman, J.R. DeLaeter, *Talanta*, 29 (1982) 279.
- [283] H. V. Weiss, J. Fresco, *Can. J. Chem.*, 61 (1983) 734.
- [284] K. Hoppstock, F. Alt, K. Camman, G. Weber, *Fres. J. Anal. Chem.*, 335 (1989) 813.
- [285] R. Eller, F. Alt, G. Tölg, H. J. Tobschall, *Fres. J. Anal. Chem.*, 334 (1989) 723.
- [286] G.E.M. Hall, J.C. Pelchat, *J. Anal. At. Spectrom.*, 8 (1993) 1059.
- [287] J. Schäfer, J.-D. Eckhardt, H. Puchelt, *Texte und Berichte zum Bodenschutz der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg* 1995, 2.
- [288] B.G. Lottermoser, *Intern. J. Environmental Studies*, 46 (1994) 167.
- [289] J. Begerov, M. Turfeld, L. Dunemann, *Anal. Chim. Acta*, 340 (1997) 277.
- [290] J. Bünger, *Zbl. Arbeitsmed.*, 47 (1997) 52.
- [291] R. D. Murdoch, J. Pepys, *Annals of Allergy*, 59(12) (1987) 464.

- [292] M. Augthun, M. Lichtenstein, G. Kammerer, *Dtsch. Zahnärztl. Z.*, 45(8) (1990) 480.
- [293] W. Aberer, H. Holub, R. Strohal, R. Slavicek, *Contact Dermatitis.*, 27 (1992) 71.
- [294] F. de Fine Olivarius, T. Menne, *Contact Dermatitis.*, 27 (1992) 71.
- [295] B. Scheuer, *Akt. Dermatol.*, 18 (1992) 44.
- [296] J. Wahlberg, A. Boman, *Acta Derm. Venereol. (Stockh.)*, 72 (1992) 95.
- [297] P. Rebandel, E. Ruzki, *Contact Dermatitis*, 23 (1990) 121.
- [298] H. Hackel, K. Miller, P. Elsner, G. Burg, *Contact Dermatitis*, 24 (1991) 131.
- [299] L. van Loon, P. van Elsas, T. van Joost, C. Davidson, *Contact Dermatitis*, 11 (1984) 294.
- [300] J. Wang, K. Varughese, *Anal. Chim. Acta*, 199 (1987) 185.
- [301] Z. Jiang, L. Wang, X. Li, Q. Tang, *Guijinshu*, 14 (1993) 45.
- [302] K.-H. König, M. Schuster, *Platinum Group Metals in Handbook on metals in clinical and analytical chemistry* (Hrsg.: H. G. Seiler, A. Sigel, H. Sigel), Marcel Dekker inc., 1994, S. 521.
- [303] R. Klockenkämper, *Spectros. Intern.*, 2 (1989) 26.
- [304] J. Tilch, *Bestimmung von Palladium in Umweltproben mittels laserangeregter Atomfluoreszenzspektrometrie in CANAS '93* (Hrsg.: K. Dittrich, B. Welz), Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1993, S. 909.
- [305] R. v. Hentig, *Diplomarbeit Technische Universität München* 1996.
- [306] F. Zereini, H. Urban, H.-M. Lüscho, *Erzmetall*, 47(1) (1994) 45.
- [307] E. Helmers, M. Schwarzer, M. Schuster, *ESPR-Environ. Sci. & Pollut. Res.* 5(1) (1998) 44.

- [308] H. Niskavaara, E. Kontas, *Anal. Chim. Acta*, 231 (1990) 273.
- [309] K. Ohta, J. Ogawa, T. Mizuno, *Fres. J. Anal. Chem.*, 357 (1997) 995.
- [310] A. G. Coedo, M. T. Dorado, I. Padilla, F. Alguacil, *Anal. Chim. Acta*, 340 (1997) 31.
- [311] M. Lee, G. Tölg, E. Beinrohr, P. Tschöpel, *Anal. Chim. Acta*, 272 (1993) 193.
- [312] I. V. Kubrakova, T.F. Kudinova, N.M. Kuz'min, I.A. Kovalev, G.I. Tsysin, Yu.A. Zolotov, *Anal. Chim. Acta*, 334 (1996) 167.
- [313] R. Vlašánková, V. Otrube, J. Bendl, M. Fišera, V. Kanický, *Talanta*, 48 (1999) 846.
- [314] J. Messerschmidt, A. von Bohlen, F. Alt, R. Klockenkämper, *Analyst*, 125 (2000) 397.
- [315] M. Schwarzer, M. Schuster, R. von Hentig, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 368 (2000) 240.
- [316] M. Schuster, M. Schwarzer, *Anal. Chim. Acta*, 328 (1996) 1.
- [317] M. Schuster, M. Schwarzer, *Atomic Spectroscopy*, 19(4) (1998) 121.
- [318] M. Tilch, M. Schuster, M. Schwarzer, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 367 (2000) 450.
- [319] M. Würfels, *LABO*, 21(3) (1989) 1.
- [320] M.M. Totland, I. Jarvis, K.E. Jarvis, *Chem. Geol.*, 124 (1995) 21.
- [321] O.V. Borisov, D.M. Coleman, K.E. Oudsema, R.O. Carter, *J Anal. At. Spectrom.*, 12 (1997) 239.
- [322] J. Enzweiler, P.J. Potts, *Talanta*, 42 (1995) 1411.
- [323] M. Tripkovic, M. Todorovic, I. Holclajtner-Antunovic, *Anal. Chim. Acta*, 296 (1994) 315.

- [324] H.U. Kaspar, *Die Graphitrohren-AAS-Bestimmung ausgewählter Edelmetalle aus geologischen Proben nach Abtrennung von der Matrix und Anreicherung* in CANAS '93 (Hrsg.: K. Dittrich, B. Welz), Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1993, S. 361.
- [325] M. M. Totland, I. Jarvis, K.E. Jarvis, *Chem. Geol.*, 124 (1995) 21.
- [326] O.V. Borisov, D.M. Coleman, K.E. Oudsema, R.O. Carter III, *J. Anal. At. Spectrom.*, 12 (1997) 239.
- [327] M. Hoenig, H. Baeten, S. Vanhentenrijk, E. Vassileva, Ph. Quevauviller, *Anal. Chim. Acta*, 358 (1998) 85.
- [328] S. Wu, Y. H. Zhao, X. Feng, A. Wittmeier, *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 287.
- [329] G. Risse, *Diplomarbeit Technische Universität München*, 1998.
- [330] S. Wu, X. Feng, A. Wittmeier, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 797.
- [331] P. Schramel, I. Wendler, G. Knapp, *Fresenius J. Anal. Chem.* 356 (1996) 512.
- [332] E. Helmers, N. Mergel, *Fresenius J. Anal. Chem.* 362 (1998) 522.
- [333] B. Welz, G. Schlemmer, *J. Anal. At. Spectrom.* 1 (1986) 119.
- [334] The FIAS-Furnace Technique: Recommended Analytical Conditions and General Information, 0993-5204, Release 1.0 August 1993, Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1993.
- [335] J. Murphy, G. Schlemmer, I.L. Shuttler, P. Jones, S.J. Hill, *J. Anal. At. Spectrom.* 14(10) (1999) 1593.
- [336] F. Ehrenberger, *Quantitative Organische Elementaranalyse*, 1991, VCH, Weinheim.