





**(84) Bestimmungsstaaten** (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

## Elektrode als Probenträger für TXRF-Messungen

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Elektrode für die Röntgenfluoreszenzspektroskopie, insbesondere Totalreflektions-Röntgenfluoreszenzspektroskopie.

Für die Analytik von Spurenelementen in salinen Matrices, z.B. in Meerwasser, ist eine Salzmatrixabtrennung und eine Anreicherung der Spurenelemente notwendig. Die Abtrennung der Elementspuren von der Salzmatrix kann mittels Komplexierung durch Natriumdibenzylthiocarbamat erfolgen. Die Aufkonzentration der Spurenelemente erfolgt anschließend durch eine Reverse-Phase-Chromatographie. Diese Probenvorbereitung ist möglich für die simultane Analytik von 13 Elementen, insbesondere Vanadium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Selen, Quecksilber, Blei, Uran, Molybdän und Cadmium.

Allerdings birgt die Probenvorbereitung eine Vielzahl von Kontaminationsgefahren durch die große Anzahl von Einzelschritten und Chemikalienzugaben. Des weiteren ist diese Probenvorbereitung dadurch sehr aufwendig sowohl in zeitlicher Hinsicht, aber auch was Verbrauchsmaterialien betrifft.

Alternativ kann eine elektrochemische Analytik von salzhaltigen Proben mit der sogen. Stripping Voltametry erfolgen. Dazu werden die zu analysierenden Elemente an einen hängenden Quecksilbertropfen angereichert und anschließend wieder abgestrippt. Während des Stripping-Schrittes erfolgt die Analyse. Die Analytik ist möglich für 20 unterschiedliche Elemente, von denen z.Zt. sechs simultan analysiert werden können (Kupfer, Blei, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink).

Die simultane elektrochemische Analytik ist auf eine geringe Anzahl von Elementen begrenzt. Außerdem ist die Verwendung von Quecksilber problematisch.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Analytik von Spurenelementen, insbesondere in salinen Matrices, zu vereinfachen und zu verbessern.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung einer Elektrode als Probenträger für die Röntgenfluoreszenzspektroskopie, insbesondere Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektroskopie. Durch die Erfindung wird eine elektrochemische Probenvorbereitung und die (Totalreflexions-)Röntgenfluoreszenzspektroskopie miteinander kombiniert. Die Abtrennung der Salzmatrix und Anreicherung der Spurenelemente erfolgt in einem Schritt. Die Elektrode wird zunächst einer

Elektrodeposition z.B. in einer elektrolytischen Zelle ausgesetzt, so daß sich Spurenelemente auf der Oberfläche der Elektrode anlagern. Diese Anlagerungen von Spurenelementen können nach der Elektrodeposition der Elektrode direkt, d.h. ohne weitere Behandlung mittels der (Totalreflexions-)Röntgenstrahlfluoreszenzspektroskopie analysiert werden. Die Elektrode kann einer gleichzeitigen Elektrodeposition von über 20 Elementen ausgesetzt werden, z.B. Scandium, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Gallium, Arsen, Selen, Yttrium, Zirkonium, Rhodium, Palladium, Silber, Cadmium, Indium, Tellur, Lanthan, Hafnium, Platin, Gold, Quecksilber, Thallium, Blei, Wismut, Cerium, Praseodymium, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, Thorium, Uran (Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Y, Zr, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Te, La, Hf, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U). Durch die Erfindung besteht eine geringe Kontaminationsgefahr und ein geringer Chemikalienverbrauch. Insbesondere wird kein Quecksilber für die Probenpräparation verwendet. Darüber hinaus ist die Erfindung vor Ort anwendbar, da die Meerwasserprobenvorbereitung für die (Totalreflexions-)Röntgenfluoreszenzspektroskopie in einem Schritt erfolgt.

Die Spurenelemente einer salinen Matrix können sich an der Elektrode anlagern, wenn die Elektrode und/oder der Probenträger einer Elektrodeposition, vorzugsweise in einer flüssigen, insbesondere salinen, Atmosphäre ausgesetzt werden.

Für eine bessere Handhabung weist die Elektrode einen Probenkörper auf. Der von der Elektrode nach der

Elektrodeposition lösbarer Probenkörper wird direkt als Probenträger für die Röntgenfluoreszenzmessung verwendet.

Bevorzugterweise ist die Elektrode kegelförmig und/oder der Probenkörper scheibenförmig ausgebildet.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung sind die Elektrode, insbesondere die Spitze der Elektrode aus Teflon und/oder der Probenkörper aus Glaskohlenstoff hergestellt.

Um Spurenelemente abzutrennen, werden die Elektrode und/oder der Probenkörper in eine elektrolytische Zelle eingebracht.

Eine gleichmäßige Verteilung der Spurenelemente wird erreicht, wenn die Elektrode und/oder der Probenkörper in der elektrolytischen Zelle gedreht oder rotiert werden.

Ferner ist es von Vorteil, wenn auf der Oberfläche des Probenkörpers wenigstens ein Spurenelement angelagert wird.

Mittels der Erfindung ist es möglich, daß geringe Konzentrationen von Spurenelementen in salinen Matrices nachgewiesen werden. Die Abtrennung der Salzmatrix und die Aufkonzentration der Spurenelemente erfolgt in einem Schritt durch elektrochemische Multielement-Depositionen auf einen Probenkörper aus Glaskohlenstoff, so daß die bisher aufwendige Probenvorbereitung mit Abtrennung und/oder Anreicherung von Spurenelementen nicht mehr erforderlich ist.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand der Zeichnungen ohne Beschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens exemplarisch näher beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 eine elektrolytische Zelle in einer schematischen Darstellung,

Fig. 2 den prinzipiellen Aufbau eines (Totalreflexions-)Röntgenfluoreszenzspektrometers,

Fig. 3 ein Energiespektrum von Ästuarwasser ohne Elektrodeposition,

Fig. 4 ein Energiespektrum von Ästuarwasser mit Elektrodeposition und

Fig. 5 einen Intensitätsverlauf für Messungen unterschiedlicher Elemente bei Änderung des Meßwinkels.

In den folgenden Figuren sind jeweils gleiche oder entsprechende Teile mit denselben Bezugszeichen bezeichnet, so daß von einer erneuten Vorstellung abgesehen wird.

Fig. 1 zeigt schematisch den Aufbau einer elektrolytischen Zelle 10 mit einer Referenzelektrode 12, bspw. aus Silber (Ag) oder Silberchlorid (AgCl), und einer Gegenelektrode 11, z.B. mit einem Platin-Draht. Zwischen der Gegenelektrode 11 und der Referenzelektrode 12 ist über eine Spannung 16 eine weitere Elektrode 15 geschaltet. Die Elektrode 15 weist eine Elektrodenspitze 17 auf. Die Elektroden 11, 12, 15 sind in ein mit Wasser und einer salinen Matrix 14 gefülltes Behältnis 13 eingetaucht.

An der Elektrodenspitze 17 der Elektrode 15 ist ein scheibenförmiger Probenkörper 18 ausgebildet, der während der Abscheidung von Spurenelementen der salinen Matrix im Wasser 14 rotiert wird. Der Probenkörper 18 ist vorzugsweise aus Glaskohlenstoff hergestellt. Die aus Teflon hergestellte Elektrodenspitze 17 dient als Halterung für den Probenkörper 18. Die Oberfläche des Probenkörpers 18 wird in der elektrolytischen Zelle 10 als Elektrodenoberfläche verwendet. Durch die Spannung 16 zwischen der Gegenelektrode 11 und der Elektrode 15 wird ein Abscheidungspotential erzeugt, so daß sich Spurenelemente an den Probenkörper 18 anlagern können. Das Abscheidungspotential betrug bei durchgeführten Untersuchungen zwischen 0 bis  $-2.500$  mV und bei Ästuarwasser  $-2.000$  mV. Die Elektrodepositionszeit variierte zwischen 1 bis 60 Minuten, wobei sich eine Depositionszeit von 30 Minuten als optimal herausstellte.

Nach Ablagerung von Spurenelementen aus der Salzmatrix auf der Oberfläche des Probenkörpers 18 wird der Probenkörper 18 aus der Elektrodenspitze 17 entnommen und in ein (Totalreflexions-)Röntgenfluoreszenzspektrometer, kurz TXRF-Spektrometer (Fig. 2), eingebracht.

In Fig. 2 ist der schematische Aufbau eines TXRF-Spektrometers zum Nachweis von Spurenelementen auf dem Probenkörper 18 gezeigt. Mittels einer Röntgenröhre 21 wird ein Röhrenstrahl 22 erzeugt, der nach Verlassen der Röntgenröhre 21 einen Primärstrahlfilter 23, einen Monochromator 24 und eine Strahlbegrenzungsblende 25 durchläuft. Anschließend wird der Röntgenstrahl 22 auf die Oberfläche des Probenkörpers bzw. Probenträgers 18 geleitet. Die Röntgenfluoreszenzstrahlung wird mittels eines Detektors 27 detektiert. Der Detektor 27 verfügt

ferner über eine Detektorblende 26. Der am Probenkörper 18 reflektierte Röntgenstrahl 22 wird mittels eines Strahlfängers 28 absorbiert.

Es wurden mit der erfindungsgemäßen Probenvorbereitung für TXRF-Messungen Untersuchungen mit Ästuarwasser in der elektrolytischen Zelle (Fig. 1) durchgeführt. Die Salinität des Ästuarwassers betrug 14 g/l. In den Figuren 3 und 4 sind TXRF-Spektren (Energiespektren) von Ästuarwasser (Salzgehalt 14 g/l) als Referenzmaterial ohne Elektrodeposition (Fig. 3) und mit Elektrodeposition (Fig. 4) dargestellt. Durch Vergleich der beiden Energiespektren wird deutlich, daß die Elemente Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Arsen durch die TXRF-Messung nachgewiesen werden können.

Die Verwendung eines Referenzmaterials, CRM 505, und Ästuarwasser mit einer Salinität von 14 g/l hat für das Referenzmaterial zu folgenden Meßergebnissen und Nachweisen geführt:

Tabelle 1:

| Element | zertifiziert<br>µg/l | gefunden<br>µg/l |
|---------|----------------------|------------------|
| V       | 3,25 ± 0,12          | 3,1 ± 0,5        |
| Mn      | 0,73 ± 0,09          | 0,6 ± 0,1        |
| Ni      | 1,41 ± 0,12          | 1,4 ± 0,1        |
| Cu      | 1,8 ± 0,1            | 1,9 ± 0,3        |
| As      | 3,07 ± 0,7           | 2,8 ± 0,2        |
| U       |                      | 1,0 ± 0,2        |

Für diese Messungen wurde Kobalt als interner Standard verwendet. Die Quantifizierung der Elemente erfolgt mittels internem Standard unter Verwendung elementspezifische Ausbeutefaktoren.

Die Verwendung eines zweiten Referenzmaterials, NASS 5, und Meerwasser mit einer Salinität von 32 g/l führte zu folgenden Meßergebnissen:

Tabelle 2:

| Element | zertifiziert<br>µg/l | gefunden<br>µg/l |
|---------|----------------------|------------------|
| V       | 1,2                  | 1,26 ± 0,08      |
| Mn      | 0,919 ± 0,057        | 0,31 ± 0,21      |
| Ni      | 0,253 ± 0,028        | 0,21 ± 0,11      |
| Cu      | 0,297 ± 0,046        | 0,31 ± 0,13      |
| As      | 1,27 ± 0,012         | 0,91 ± 0,24      |
| U       | 2,6                  | 2,35 ± 0,32      |

Die Experimente mit künstlichem Seewasser und Spurengehalten im µg/l-Bereich haben gezeigt, daß eine ganze Reihe von Elementen auf diese Weise abgeschieden werden können, u.a. Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Arsen, Gold, Cadmium, Blei und Uran. Ferner wurde der Einfluß von Parametern wie Anreicherungszeit, pH-Wert, Spurenelement- und Salzkonzentration auf die elektrochemische Abscheidung untersucht.

Wiederholbarkeitsstudien ergaben für die meisten Elemente Unsicherheiten von weniger als 20 % in der Abscheidungsausbeute, berechnet für ein Vertrauensniveau

von 95 %. Die erreichbaren Nachweisgrenzen liegen im Bereich von 5 bis 20 ng/l.

Die Quantifizierung der Meßergebnisse erfolgt unter Verwendung elementspezifischer Ausbeutefaktoren und durch den Einsatz eines internen Standards, der zusammen mit den übrigen Elementen abgeschieden wird.

In Fig. 5 ist der Intensitätsverlauf für die Messung unterschiedlicher Elemente bei Änderung des Meßwinkels in einem TXRF-Spektrometer (Fig. 2) dargestellt. Um das Abscheideverhalten der einzelnen Elemente in der elektrolytischen Zelle auf dem Probenträger studieren zu können, wurden mehrere TXRF-Messungen unter verschiedenen Eindringwinkeln auf der selben Probe durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen einen gleichartigen Intensitätsverlauf für die unterschiedlichen Elemente Blei, Eisen, Kobalt, Kupfer, Arsen und Uran. Dies bedeutet, daß die abgeschiedene Metallschicht auf dem Probenkörper eine homogene Zusammensetzung zeigt. Ferner kann zur Auswertung der Meßergebnisse ein interner Standard verwendet werden. Aus dem Verlauf der Intensitätskurven kann gefolgert werden, daß die Elemente als dünne Schichten auf dem Probenträger abgelagert werden.

Bezugszeichenliste:

- 10 elektrolytische Zelle
- 11 Gegenelektrode
- 12 Referenzelektrode
- 13 Behältnis
- 14 Wasser
- 15 Elektrode
- 16 Spannung
- 17 Elektroden spitze
- 18 Probenkörper
- 20 Spektrometer
- 21 Röntgenröhre
- 22 Röntgenstrahl
- 23 Primärstrahlfilter
- 24 Monochromator
- 25 Strahlbegrenzungsblende
- 26 Detektorblende
- 27 Detektor
- 28 Strahlfänger

Elektrode als Probenträger für TXRF-Messungen

Patentansprüche

1. Verwendung einer Elektrode (15) als Probenträger (18) für die Röntgenfluoreszenzspektroskopie, insbesondere Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektroskopie.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode (15) einer Elektrodeposition, vorzugsweise in einer flüssigen, insbesondere salinen, Atmosphäre (14) ausgesetzt werden.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode (15) wenigstens einen Probenkörper (18) aufweist.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode (15) kegelförmig

und/oder der Probenkörper (18) scheibenförmig ausgebildet sind.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode (15), insbesondere die Spitze der Elektrode (15), aus teflon und/oder der Probenkörper (18) aus Glaskohlenstoff hergestellt sind.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode (15) und/oder der Probenkörper (18) in eine elektrolytische Zelle (10) eingebracht werden.

7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode (15) und/oder der Probenkörper (18) in der elektrolytischen Zelle (10) gedreht werden.

8. Verwendung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Oberfläche des Probenkörpers (18) wenigstens ein Spurenelement angelagert wird.

mk/re

Fig. 1

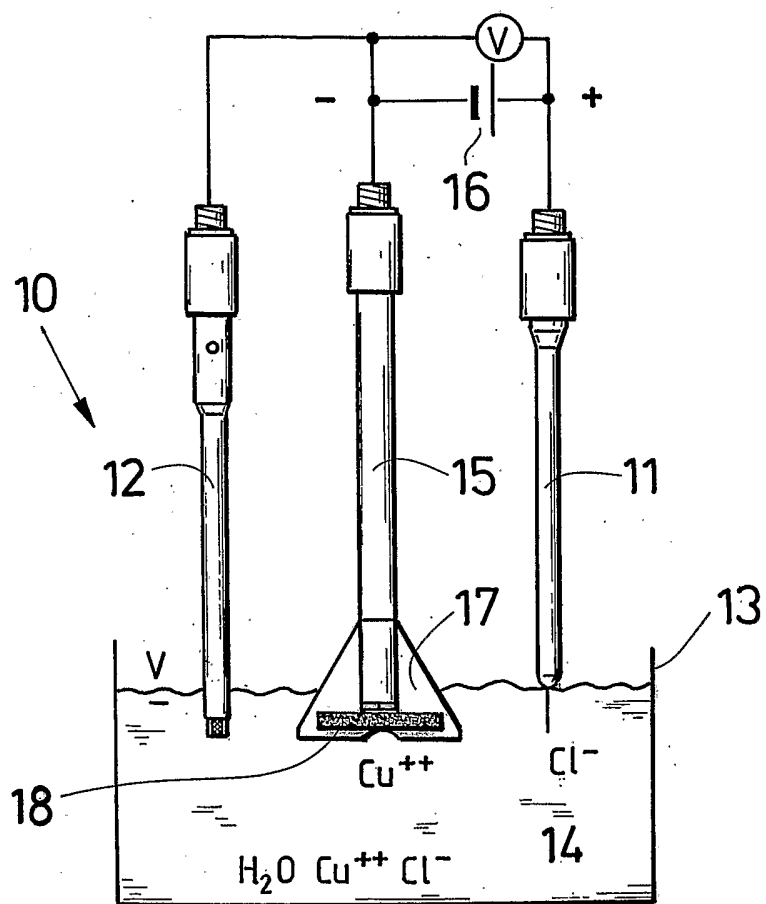


Fig. 2

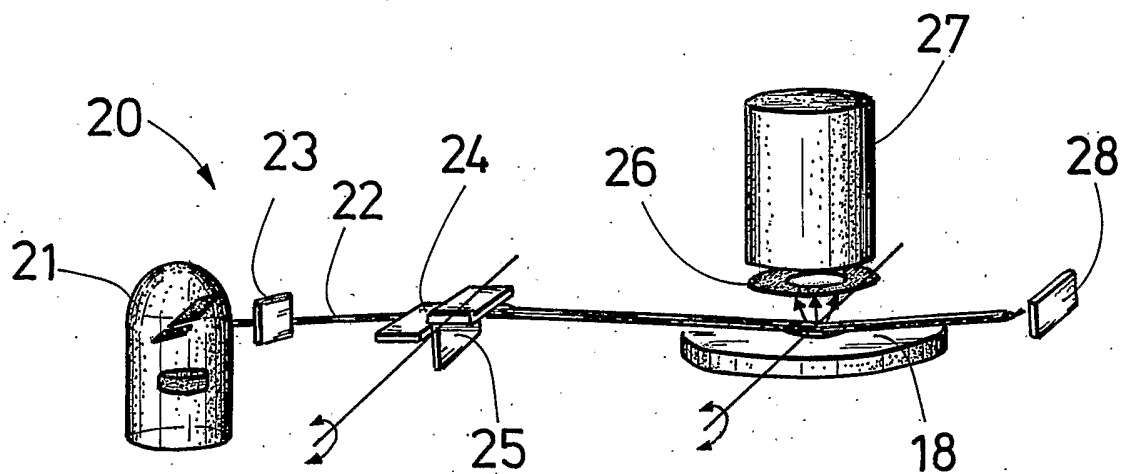


Fig. 3

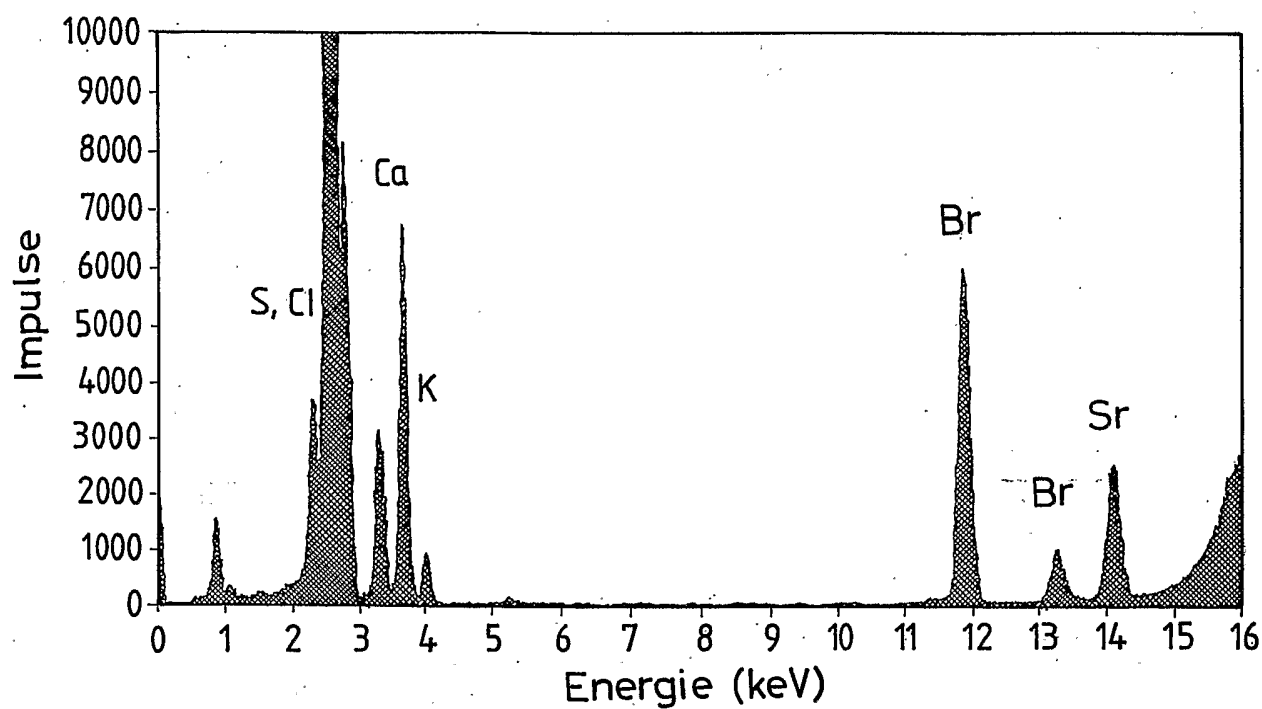
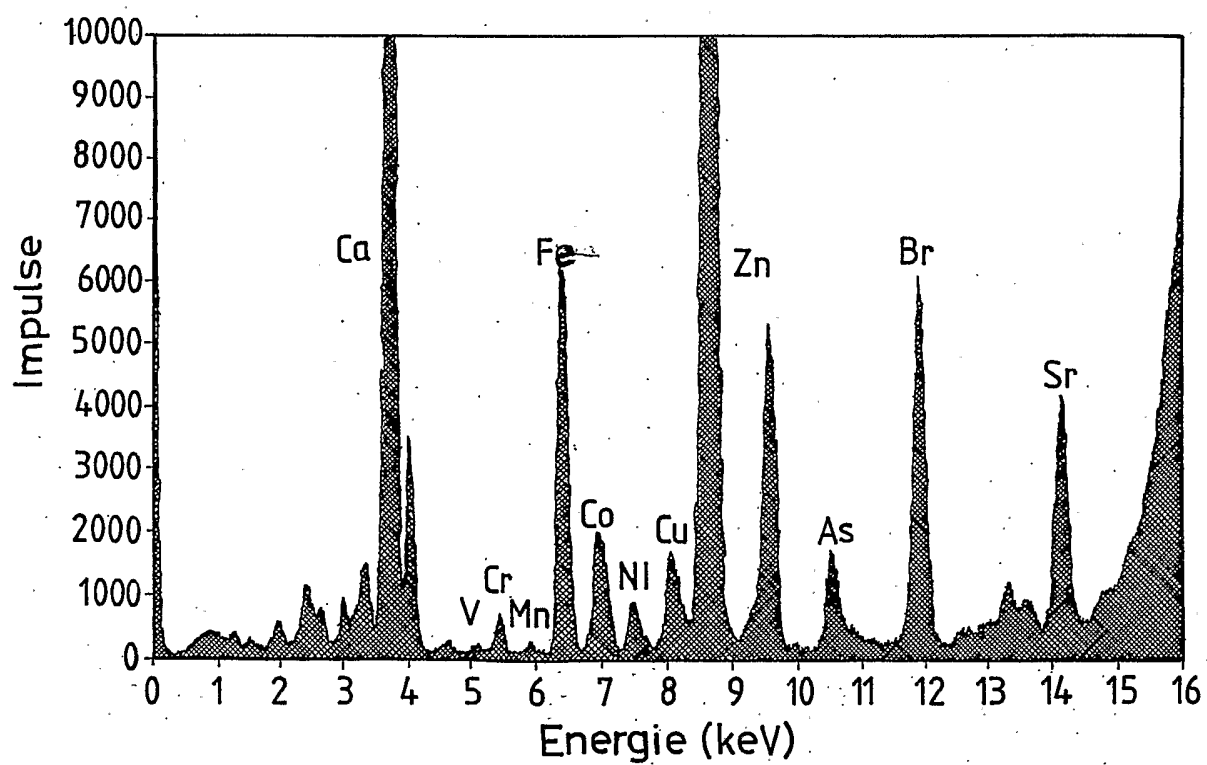


Fig. 4



3 / 3

Fig. 5

