

KfK 3830
Februar 1985

**Die Analytik von Elementen
im Rahmen der Bestimmung
von Transferfaktoren
Boden → Pflanze**

Th. Liese
Hauptabteilung Sicherheit

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Hauptabteilung Sicherheit

KfK 3830

Die Analytik von Elementen im Rahmen der Bestimmung
von Transferfaktoren Boden → Pflanze

Th. Liese



Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung:

In der vorliegenden Arbeit wird ein Teil der konventionellen Analytik vorgestellt, welche im Rahmen der Bestimmung von Transferfaktoren Boden → Pflanze angewandt wird. Es werden die Analysemethoden, die durchgeführten Arbeiten zur Ermittlung einer optimalen Probenvorbereitung sowie die aus den bisherigen Versuchen resultierenden Analyseverfahren beschrieben. Analysemethoden sind die Atomabsorptionsspektrometrie mit Anregung im Graphitrohrföfen (GFAAS) und die Atomemissionsspektrometrie mit Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-AES). Im Falle der Atomemissionsspektrometrie wird die Notwendigkeit der richtigen Korrektur von Untergrund und spektralen Interferenzen dargestellt. Die Zuverlässigkeit der Verfahren wird am Beispiel unterschiedlichster Standardreferenzmaterialien und durch direkten Methodenvergleich demonstriert.

Analytik of Elements for the Determination of Soil → Plant Transfer Factors

Abstract:

This article describes a part of the conventional analytical work, which was done to determine soil to plant transfer factors. The analytical methods, the experiments to find out the best way of sample digestion and the resulting analytical procedures are described. Analytical methods are graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). In case of ICP-AES the necessity of right background correction and correction of the spectral interferences is shown. The reliability of the analytical procedure is demonstrated by measuring different kinds of standard reference materials and by comparison of AAS and AES.

Inhalt:

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Methoden	3
2.1 ICP-AES ("inductively coupled plasma" - Atomemissionsspektrometrie)	3
2.2 AAS (Atomabsorptionsspektrometrie)	8
2.3 Gegenüberstellung von ICP-AES und AAS	10
3. Geräte und Material	11
3.1 Verwendete Geräte	11
3.2 Chemikalien	12
3.3 Reinigung der verwendeten Geräte	12
4. Verfahrensentwicklung	13
4.1 Ermittlung des optimalen Aufschlußverfahrens zur Bestimmung von Elementen in Pflanzen- und Bodenproben	13
4.1.1 Aufschluß organischer Materie	14
4.1.2 Aufschluß von Bodenproben	17
4.2 Aufstellen des Analysenprogrammes zur Bestim- mung von Kupfer, Chrom, Cobalt und Blei in Pflanzenproben mittels AAS	21
4.3 Aufstellen des Analysenprogrammes zur Bestim- mung von 21 Elementen in Pflanzen- und Boden- proben mittels ICP-AES	22
4.3.1 Wahl der richtigen Bestimmungslinie	22
4.3.2 Erstellung des Kalibrierschemas	22
4.3.3 Einfluß der Integrationszeit	25
4.3.4 Untergrundkorrektur und Korrektur der spektralen Interferenzen	25
4.3.5 Erzielte Nachweisgrenzen	32
4.3.6 Durchführung der Messungen	33
5. Überprüfung der Richtigkeit der Verfahren	34
5.1 AAS	34
5.2 Überprüfung des ICP-Verfahrens mit Standard- referenzmaterialien	37
6. Schlußfolgerungen und Ausblick	42
7. Literatur	43

1. Einleitung

In den letzten Jahren sind aufgrund technologischer und umweltrelevanter Fragestellungen die Anforderungen an die Analytik extrem gestiegen. Dies betrifft auch die Analyse von Metallen. Von der Seite des Umweltschutzes her gesehen, ist besonders der Verbleib emittierter Schwermetalle und Radionuklide im Ökosystem interessant.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Bestimmung von Metallen darunter auch Schwermetallen und solchen, die als Radionuklide von Interesse sind und einigen wichtigen Nichtmetallen in Böden und Pflanzen.

Ziel war die Entwicklung schneller und einfach handhabbarer Analysenverfahren für die ICP-AES (Atomemissionsspektrometrie mit Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma) und die GFAAS (Atomabsorptionsspektrometrie mit Anregung im Graphitrohrföfen). Dazu gehört neben der Erstellung geeigneter Meßparameter auch die entsprechende Probenvorbereitung.

Ausschlaggebend für den Einsatz bzw. die Entwicklung der beschriebenen Analysenverfahren war die Frage nach dem Transferfaktor Boden → Pflanze bestimmter Radionuklide. Bisher hat man sich in diesem Fall meist mit der Bestimmung der Konzentration des entsprechenden Elementes im Boden bzw. der Pflanze begnügt. Bei dieser Vorgehensweise bleiben jedoch folgende Aspekte unberücksichtigt:

- 1) Die Gesamtkonzentration eines Elementes im Boden ist nicht gleichbedeutend mit der Menge des Elementes, die der Pflanze zugänglich ist. Je nach Bodentyp und Element ist die Festlegung, Pflanzenverfügbarkeit und Neigung zur Auswaschung unterschiedlich. Will man diesbezüglich Kenntnisse erlangen, so ist die Erarbeitung und der Einsatz von geeigneten Extraktionsverfahren, sowie eine Kenntnis der Gesamtzusammensetzung des Bodens (Kationen und Anionen) notwendig.

- 2) Um tiefergehende Aussagen über die möglichen Wirkungen des interessierenden Elementes auf die Pflanze machen zu können, ist es notwendig, die parallel zur Aufnahme des Schadstoffes auftretenden Änderungen an Gehalten anderer Elemente, speziell der essentiellen, in der Pflanze zu bestimmen.
- 3) Interessant ist auch, inwieweit durch die erhöhte Konzentration eines Schadstoffes im Boden die Aufnahme weiterer, bereits im Boden vorhandener toxischer Elemente durch die Pflanze verändert wird. So lassen sich synergistische und antagonistische Wirkungen aufdecken und unter Berücksichtigung des in Punkt 2) Erwähnten Schäden an Pflanzen weitaus besser interpretieren.

Zur Erlangung eines tiefergehenden Verständnisses der Wirkung von Radionukliden auf Pflanzen und der besseren Interpretierbarkeit der Transferfaktoren ist die Klärung der unter Punkt 1 - 3 beschriebenen Sachverhalte wünschenswert. Die dazu erforderliche Anzahl an Analysen läßt sich nur mit schnellen und empfindlichen Verfahren, wie der ICP-AES und der AAS durchführen. Dies gilt um so mehr, als zur statistischen Auswertung und Absicherung der Ergebnisse stets eine ausreichende Zahl an Parallelbestimmungen erforderlich ist.

Zusätzlich zur radiochemischen Analytik werden und wurden Vorversuche mit entsprechenden inaktiven Elementen gemacht. Dies betrifft zum Beispiel die Überprüfung der erreichbaren Homogenität bei Zugabe von Elementen zu Böden, die Bestimmung des Einflusses der Gefäßgröße, die Erarbeitung von Extraktionsverfahren, die Ermittlung der notwendigen Anzahl an Wiederholungen und das Auswählen der geeigneten Aufschlußverfahren zum Lösen der Pflanzenproben.

2. Methoden

2.1 ICP-AES ("inductively coupled plasma" - Atomemissionsspektrometrie)

Die Atomemissionsspektrometrie ist schon lange, meist als Spektralanalyse schlechthin, bekannt. Bisherige Anregungsquellen waren z.B. Verbrennungsflammen, Gleichstrom-Dauerbogen oder Hochspannungsfunken. Die Nachteile dieser Anregungseinheiten waren bei der Verwendung von Flammen z.B. die geringen Temperaturen. Dies führte dazu, daß sich nur Alkali- und Erdalkalimetalle gut mittels dieser Methode bestimmen ließen. Bekannt ist dies als Flammenphotometrie. Für den Einsatz in Gleichstrom-Dauerbögen bzw. Hochspannungsfunken benötigt man Pulver bzw. feste Proben. Sehr gut ist das Verfahren geeignet zur Bestimmung von Elementen in Legierungen und Stählen. Das Bestreben die Atomemissionsspektrometrie auch in einem größeren Bereich zur Bestimmung von Metallen in umweltrelevanten Proben einzusetzen, führte zur Entwicklung von Plasmen als Anregungseinheiten. Bekannt sind z.Zt. das Gleichstromplasma, das durch Mikrowellen induzierte Plasma, das kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma und das induktiv gekoppelte Plasma. Als Plasmagas wird meistens Argon verwendet. Die bekannteste und am weitesten verbreitete Entwicklung ist ohne Frage das induktiv gekoppelte Plasma, kurz ICP genannt. Um 1962 gab es darüber erste Berichte. 1975 wurde das erste kommerziell erhältliche Gerät vorgestellt.

Das ICP ist ein in einem elektromagnetischen Hochfrequenzfeld (27 MHz) ionisiertes Gas. Durch einen Funken werden im Argon die ersten Ionen und Elektronen erzeugt und auf diese Weise die Energieübertragung eingeleitet. Das Hochfrequenzfeld erzeugt ein Magnetfeld und dieses wiederum ein elektrisches Feld. Das elektrische Feld induziert einen Hochfrequenzstrom in einem Leiter - hier Argon-Ionen und Elektronen - der sich innerhalb des Feldes befindet. Die von den Ionen und Elektronen aufgenommene

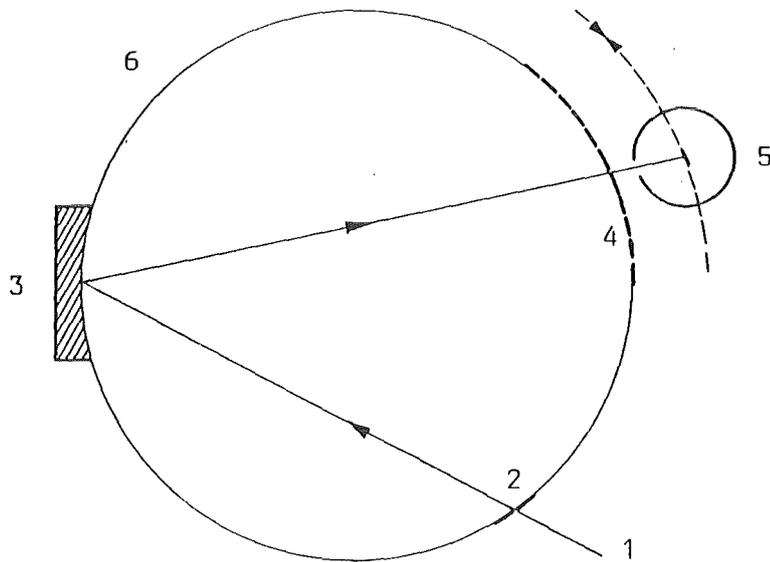
elektrische Energie wird in Bewegungsenergie umgesetzt. Der Zusammenstoß der in dieser Art beschleunigten Teilchen mit anderen Gasparkeln erzeugt weitere Ionen und Elektronen sowie Wärmeenergie. Die Wärmeenergie führt dann zur Verdampfung, Dissoziation, Anregung und weiteren Ionisation des Aerosols bzw. des Plasmagases.

Angeregte Atome senden bei Rückkehr in energieärmere Zustände Photonen aus (Emissionslinien). Die Lichtintensität einer solchen Emission auf einer bestimmten Wellenlänge ist direkt proportional der Anzahl der Atome einer Atomart im Plasma. Dies gilt aber nur für den Fall, daß andere Atome und Ionen im Gas nicht auch auf dieser Wellenlänge emittieren. Das Emissionsspektrum des Ions und des neutralen Atoms eines Elements haben kaum gemeinsame Linien.

Aus dem Plasma kommendes Licht wird mittels eines konkaven Reflexionsgitters (Monochromator) spektral zerlegt. Die Umwandlung von Lichtenergie in elektrischen Strom geschieht durch einen Photomultiplier. Durch dessen Bewegung lassen sich schrittweise bestimmte Wellenlängen einstellen und somit eine sequentielle Mehrelementbestimmung durchführen.

In der Praxis erfolgt dies rechnergesteuert, und zwar werden in drei Durchgängen die charakteristischen Linien der zu bestimmenden Elemente angesteuert und die Lichtintensität gemessen. Dabei wird im ersten Durchgang die Höhe des Untergrundes bestimmt. Anschließend wird der Untergrund vom Mittelwert der beiden folgenden Messungen abgezogen und das Ergebnis ausgedruckt.

Pro Minute werden etwa 1 ml Probegut über eine peristaltische Pumpe in den Zerstäuber gesaugt und ein Teil davon als feines Aerosol dem Plasmabrenner zugeführt. Der Brenner ist von einer Hochfrequenzspule umgeben und besteht aus drei konzentrischen Quarzglasröhren. Im äußeren Rohr wird der Hauptargonstrom als Plasmagas zugeführt. Er übernimmt sowohl die Aufgabe der Plasma-bildung als auch der Kühlung. Das im mittleren Rohr mit geringerer Geschwindigkeit strömende Argon (Hilfsgas) hat stabilisierende Funktionen. Durch das innere Rohr gelangt das Aerosol-trärgas in die Plasmafackel (Torch) (siehe Abb. 2).



- 1 Licht von der Plasmafackel
- 2 Eingangsspalt; Spaltbreite: 20 μm ; unterstützt durch seine Bewegung (± 1 mm um Nullposition) die Einstellung der zu messenden Wellenlänge
- 3 Reflexionsgitter (Monochromator)
- 4 Austrittsspalte; insgesamt 5·51 Stück im Abstand von 2 mm; Spaltbreite: 50 μm
- 5 Photomultiplier
- 6 Rowland-Kreis

Abb. 1: Optisches Prinzip des verwendeten ICP-AES

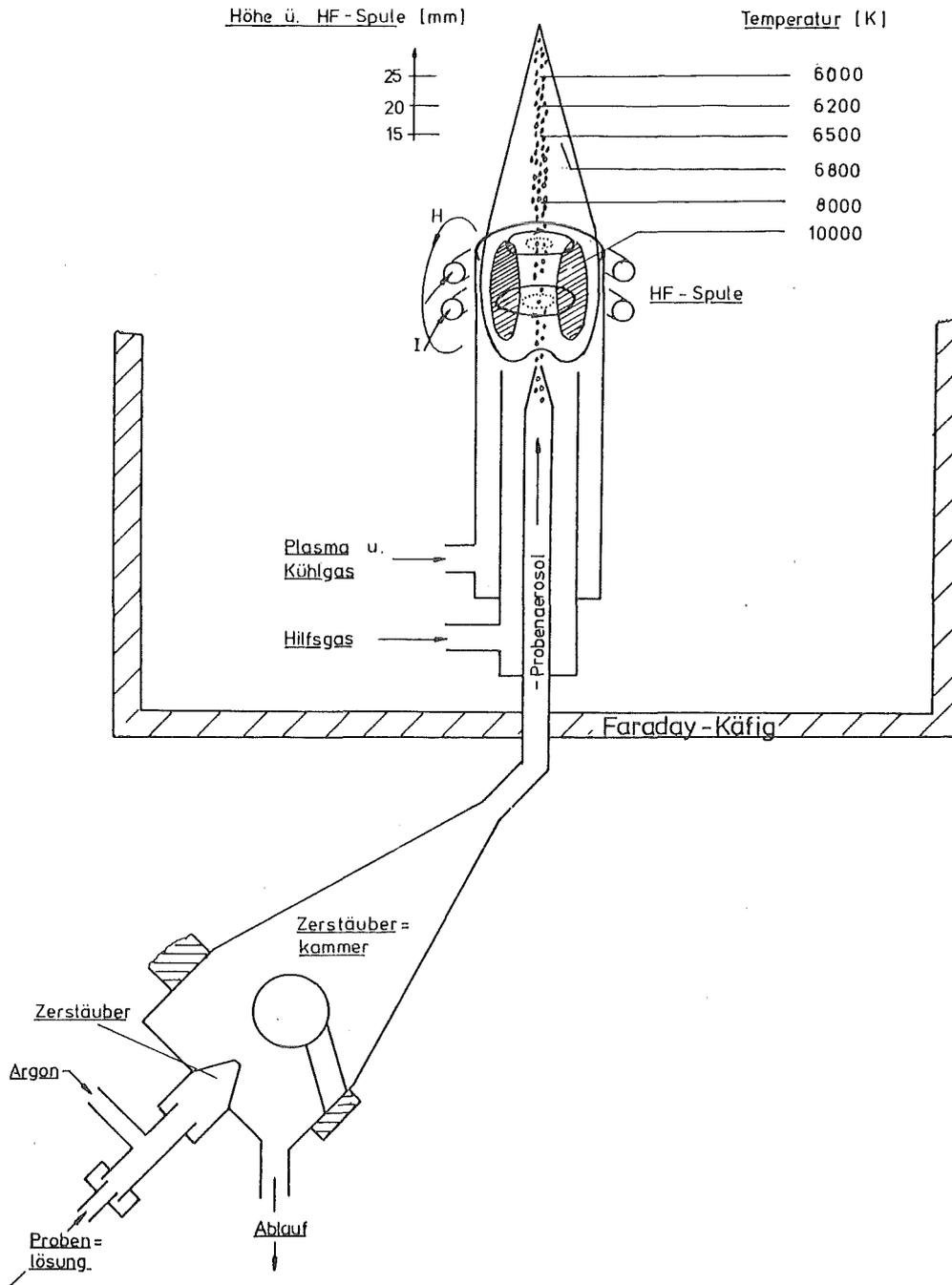


Abb. 2: Schematische Darstellung des ICP-Stativs mit Plasma

Wegen der oben beschriebenen Konstruktion des Brenners bewegt sich das Probenaerosol in einer Art "Tunnel" in der Mitte der Fackel durch das Plasma. Dabei bleibt die Plasmastabilität erhalten und das Aerosol kann der Anregung nicht durch Vorbeilaufen am Fackelrand entgehen.

Vorteile des induktiv gekoppelten Plasmas sind die effektive Energieübertragung vom Plasma auf die Probe sowie die relativ inerte Umgebung. Sauerstoff wird nur in geringer Menge mit der Probe eingebracht.

2.2 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Bei der Atomabsorptionsspektrometrie wird die Resonanzabsorption von Strahlung genau definierter Wellenlänge gemessen. Gemäß dem Kirchhoff'schen Strahlungsgesetz absorbiert ein Element Strahlung der gleichen Wellenlänge, die es im Anregungsfall emittiert. Zwischen dem absorbierten Strahlungsteil und der entsprechenden Elementkonzentration besteht Proportionalität. Es handelt sich um ein relatives Meßverfahren, die Auswertung erfolgt über Eichproben. Zur Erzeugung des elementspezifischen Lichtes dienen Hohlkathodenlampen, die das zu analysierende Element als Kathodenmaterial enthalten. Man benötigt somit für jedes zu bestimmende Element eine spezielle Hohlkathodenlampe. Seit geraumer Zeit gibt es auch Mehrelement Hohlkathodenlampen im Handel, dabei ist jedoch die Zahl der möglichen Element-Kombinationen beschränkt. Die Probe wird nahezu ausschließlich in gelöster Form zur Analyse gebracht. Über ein Zerstäuber-Brenner-System, z.B. mit Luft-Acetylen-Flamme betrieben bzw. durch Erhitzen im Graphitrohr, werden die benötigten freien Atome erzeugt. Die Flamme als Energiequelle ist weitaus freier bezüglich Störung, hat aber nicht die hohe Empfindlichkeit der Graphitrohrtechnik. Bei letzterer werden ca. 20 - 100 µl Problelösung mittels Pipette bzw. Dosierautomat in ein argongespültes Graphitrohr gebracht, welches so im optischen Strahlengang angeordnet ist, daß es vom Licht der Hohlkathodenlampe durchstrahlt wird. Durch Anlegen geeigneter Spannungen ist es möglich, das Graphitrohr so zu erhitzen, daß die Probe erst getrocknet, dann von leichtflüchtigen Begleitstoffen befreit und schließlich atomisiert wird. Wesentliche Störung hierbei ist die auftretende unspezifische Absorption. Dies erfordert eine geeignete Korrektur, da auf der Resonanzwellenlinie die Summe aus spezifischer und unspezifischer Absorption gemessen wird. Zur Messung des Untergrundes bzw. der Korrektur des Meßsignals bedient man sich des Einsatzes von Kontinuumstrahlern (Deuterium-Lampe) bzw. seit kurzem des Zeeman-Effektes, wie das bei dem von uns verwendeten Gerät der Fall ist.

Die Zeemann-AAS kann höhere unspezifische Absorption korrigieren und mißt auch bei strukturiertem Untergrund noch richtig. Bei

unserem System wird mit dem inversen Zeeman-Effekt und Wechselstrommagnet gearbeitet. Nacheinander werden so im schnellen Wechsel genau auf der Analysenlinie zuerst die Summe aus spezifischer und unspezifischer Absorption und anschließend nur die unspezifische Absorption gemessen. Aus der Differenz läßt sich dann die Konzentration des interessierenden Elementes bestimmen. Die Leistungsfähigkeit der Untergrundkorrektur spielt bei den vorliegenden Fragestellungen eine große Rolle, denn Boden ist eine sehr komplexe Matrix und die auftretenden Störungen im Graphitrohr sind vielfältig.

2.3 Gegenüberstellung von ICP-AES und AAS

Sowohl die ICP-AES wie auch die AAS sind relative Meßverfahren. Sie benötigen deshalb eine Kalibration mittels geeigneter Standardlösungen. Die Kalibration kann durch Erstellung einer Kalibrationskurve bzw. durch Standardaddition erfolgen, wobei letzteres Verfahren besonders im Falle der AAS beim Vorliegen sehr komplexer Matrices angebracht ist. Beide Verfahren ergänzen einander in dem Sinne, daß erstens eine gegenseitige Überprüfung auf Richtigkeit der Ergebnisse erfolgen kann. Zweitens wird die zur Bestimmung einiger Elemente in Pflanzen und Bodenproben notwendige Empfindlichkeit nur mittels AAS (Graphitrohrtechnik bzw. Hydridbildung) erreicht. Nachfolgend eine kurze Aufstellung der wesentlichen Vorzüge und Nachteile der ICP-AES gegenüber der AAS.

Die wesentlichen Vorteile der ICP-AES gegenüber der AAS sind folgende:

1. kaum chemische und Ionisationsstörungen
2. großer linearer Arbeitsbereich,
3. hoher Informationsfluß je Zeiteinheit,
4. Simultanbestimmung möglich,
5. höhere Empfindlichkeit bei schwer atomisierbaren Elementen;
6. bei Verwendung eines Gerätes mit evakuiertem Spektrometerteil ist die Bestimmung einer größeren Zahl an Nichtmetallen möglich (z.B. Schwefel, Iod, Phosphor, Bor),
7. keine Beschränkung durch die Auswahl der Hohlkathodenlampen.

Als Nachteile wären zu erwähnen:

1. Anfälligkeit hinsichtlich physikalischer Störungen (Zerstäuber),
2. empfindlich in bezug auf spektrale Interferenzen (Überlappung und Zusammenfallen von Linien, Kontinuumstrahlung aus der Matrix);
3. bei den meisten Elementen geringere Empfindlichkeit gegenüber der AAS, die mit Hydrid-, Kaltdampf- bzw. Graphitrohrtechnik arbeitet.

3. Geräte und Material

3.1 Verwendete Geräte: ICP-AES: Applied Research Laboratories
3520 ICP (sequentiellles Vacuumspektrometer mit 1 m Paschen-Runge-Aufstellung;
Gitter 1080 Linien/mm; Auflösung von
0,046 nm in der ersten Ordnung bis 0,012nm
in der vierten Ordnung)

Quarzstabilisierter Hochfrequenzgenerator
(27,12 MHz) mit max. 2,5 kW Leistung;
Betriebsleistung: 1,2 kW

Steuerung und Datenauswertung: PDP 11/03
Computer mit einem 8-Zoll-Diskettenlaufwerk,
Winchester, VT 124 Display und
LA 100

Meinhard-Zerstäuber mit vorgeschalteter
Schlauchpumpe (Gilson HP-2); eingestellte
Förderleistung: 1 ml/min

Probenwechsler für 24 Gefäße

AAS: Perkin Elmer 5000-Zeeman-Atomabsorptionsspektrometer

HGA 500 Graphitrohrküvette

AS 40 Autosampler, Datenstation 3600

Aufschlußapparatur:

Aufschlußapparatur nach Tölg mit 50 ml-Teflongefäßen

Veraschungsapparatur Büchi 445 (arbeitet nach dem Prinzip des Rotationsverdampfers). Es können gleichzeitig 6 Proben in 100 ml oder 250-ml-Quarzkolben aufgeschlossen werden. Zur Erwärmung dient ein Salzbad mit Temperaturregelung im Bereich von 150-360°C. Die Rückflußmenge kann variiert werden [1]).

Für die Aufschlüsse werden ferner benutzt:
25-ml-Erlenmeyerkolben aus Quarzglas mit
NS 14,5'er Schliff und Stopfen aus Quarz-
glas. 25-ml-Teflonbecher mit passenden Deckeln
aus Teflon.

Fertige Aufschlußlösungen werden in 20-ml-
und 50-ml-Kunststoffflaschen aufbewahrt. Zur
Aufnahme der Standardlösungen dienen 1-l-
und 2-l-Kunststoffflaschen. Standardlösungen
mit Gehalten $< 1 \mu\text{g/ml}$ werden in Flaschen aus
Teflon FEP aufbewahrt.

3.2 Chemikalien:

Sämtliche Säuren (HNO_3 , HCl , HF , HClO_4):

Merck suprapur

Elementlösungen zur Herstellung der Standards:

Merck-Titrisol
Riedel de Häen-Fixanal
Alfa/Ventron

Salze: Merck p.A. und suprapur Qualität

Wasser: Millipore, Reagent-Water-System
($18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$)

3.3 Reinigung der ver- wendeten Gefäße:

Sämtliche Flaschen und Aufbewahrungsgefäße,
sowie die zum Aufschluß verwendeten Kolben,
Becher und Teflongefäße wurden vor bzw.
nach Gebrauch mehrmals mit deionisiertem
Wasser gespült, ca. 24 Stunden in 20 %iger
Salpetersäure (p.a.) eingeweicht und erneut
wiederholt mit deionisiertem Wasser gespült.

4. Verfahrensentwicklung

4.1 Ermittlung des optimalen Aufschlußverfahrens zur Bestimmung von Elementen in Pflanzen- und Bodenproben

Da sowohl bei der ICP/AES als auch bei der AAS die Probenaufnahme in gelöster Form stattfindet, ist es notwendig, das Probenmaterial mittels geeigneter Verfahren aufzuschließen. Welches Aufschlußverfahren gewählt wird, hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab, wie z.B.:

1. ob eine quantitative Mineralisierung der organischen Materie erforderlich ist,
2. welcher Probendurchsatz gewünscht wird,
3. wie lange der einzelne Aufschluß dauern darf,
4. welche Arbeitszeit zur vollständigen Durchführung des Aufschlusses notwendig ist,
5. welche Elemente bestimmt bzw. welche Aussagen getroffen werden sollen,
6. wie hoch der Reagenzienverbrauch ist,
7. ob Verlustgefahr von zu analysierenden Elementen besteht und
8. wie groß die Kontaminationsgefahr ist.

Ausgehend von der jeweiligen Fragestellung ist der Aufschluß den notwendigen Gegebenheiten anzupassen. In unserem Fall sind bis jetzt die oben erwähnten Punkte 2., 3. und 6. ausschlaggebend. Eine vollständige Mineralisierung der organischen Matrix ist bei den atomspektrometrischen Methoden im Unterschied zu den elektrochemischen Verfahren, wie z.B. der inversen Voltametrie, nicht notwendig. Da für uns zunächst einmal Elemente vorrangig waren, die für Pflanzen relevant und/oder von radiochemischem Interesse sind, wurden die Aufschlüsse in bezug auf diese Elemente optimiert. Wichtig war und ist ein hoher Probendurchsatz bei geringer Aufschlußdauer, kurzer Arbeitszeit, niedrigem Reagenzienverbrauch und geringer Kontaminationsgefahr. Wesentlich ist auch der Platzbedarf der Aufschlußapparatur, denn trotz der beengten räumlichen Verhältnisse ist es wünschenswert, eine große Anzahl von Proben simultan aufzuschließen.

Von der Vielzahl der bekannten Aufschlußverfahren boten sich deshalb folgende an:

1. Aufschluß in Quarzkolben bzw. Teflongefäßen unter Normaldruck mit Säuregemischen aus Salpetersäure/Perchlorsäure bzw. Salpetersäure/Perchlorsäure/Flußsäure.
2. Aufschluß in Teflongefäßen unter Druck, wobei meist nur mit Salpetersäure gearbeitet wird.

Da außerdem eine Büchi-Apparatur (Aufschluß im rotierenden Quarzkolben unter mehr oder weniger starkem Rückfluß [1]) zur Verfügung stand, wurde sie ebenfalls in bezug auf ihre Eignung überprüft. Nachfolgend einige Ergebnisse anhand von Beispielen.

4.1.1 Aufschluß organischer Materie

A) Aufschluß von Milchpulver

Vergleich zwischen dem Aufschluß in der Büchi-Apparatur sowie dem Druckaufschluß nach Tölg

1) Büchi-Apparatur (250-ml-Kolben)

Probeneinwaage: ca. 2 g

Reagenzienverbrauch: 16 ml konz. HNO_3

Arbeitszeit: hoch im Vergleich zum Druckaufschluß

2) Druckaufschluß (50-ml-Gefäße)

Probeneinwaage: ca. 1 g

Reagenzienverbrauch: 4 ml konz. HNO_3

In beiden Fällen wurden die Proben bereits am Abend zuvor eingewogen und blieben mit Salpetersäure versetzt über Nacht stehen.

Ergebnisse:

a) Milchpulver mit bekanntem Elementgehalt (IAEA-A 11)

	Büchi-Apparatur (n = 3)	Druckaufschluß (n = 2)	angegebener Wert
Kalium:	1,6% ± 0,2%	1,8% ± 0,2%	1,72% ± 0,1%
Natrium:	0,422% ± 0,013%	0,428% ± 0,006%	0,442% ± 0,033%
Calcium:	1,31% ± 0,05%	1,34% ± 0,01%	1,29% ± 0,08%
Strontium:	2,6ppm ± 0,1ppm	2,8ppm ± 0,1ppm	(5,4ppm)

Bei dem Wert in Klammern handelt es sich nur um einen Informationswert.

b) Milchpulver mit unbekanntem Elementgehalt (Ringversuch)

	Büchi-Apparatur (n = 5)	Druckaufschluß (n = 8)	Ergebnis des Ring- versuches: Mittelwert (Vertrauensintervall $\alpha = 0,05$)
Kalium:	1,4% \pm 0,2%	1,63% \pm 0,14%	1,66 (1,6 - 1,71)
Natrium:	0,41% \pm 0,02%	0,43% \pm 0,02%	0,43 (0,38 - 0,46)
Calcium:	1,28% \pm 0,07%	1,35% \pm 0,06%	1,31 (1,21 - 1,40)
Strontium:	2,5ppm \pm 0,1ppm	2,8ppm \pm 0,1ppm	3,4 (2,7 - 5,1)

Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen ist gut. Geht man davon aus, daß die im Ringversuch gefundenen Mittelwerte dem wahren Wert nahe kommen, so sind die mittels Druckaufschluß erhaltenen Resultate etwas besser. Entscheidender Nachteil des Aufschlusses in rotierenden Quarzkolben ist jedoch der höhere Bedarf an Säure bzw. der vermehrte Zeiteinsatz.

B) Aufschluß von Blättern /Referenzmaterial (BCR 62 -Ölbaumblätter)

Vergleich zwischen Druckaufschluß, sowie dem Aufschluß mittels $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ -Gemisch in Teflonbechern unter Normaldruck (offenes System)

1) Druckaufschluß (50-ml-Gefäße):

Probeneinwaage: ca. 0,4 g

Reagenzieneinsatz: 4 ml konz. HNO_3

2) Aufschluß in Teflonbechern (25-ml-Gefäße):

Probeneinwaage: ca. 0,5 g

Reagenzieneinsatz: 2 x 3 ml konz. HNO_3 und 2 x 1 ml
konz. HClO_4 ,

Einwaage und Beginn des Aufschlusses erfolgen nahtlos.

Tab. 1: ($\mu\text{g/g}$ Trockenmasse) zum Vergleich zweier Aufschlußmethoden am Beispiel des Standardreferenzmaterials BCR 62 (Ölbaumblätter)

	Druckaufschluß (n = 3)	Aufschluß in Teflon- bechern (n = 2)	angegebener Wert
Eisen:	299 \pm 9	297 \pm 7	(280)
Calcium:	17700 \pm 400	17100 \pm 800	(17500)
Magnesium:	1010 \pm 20	1100 \pm 40	(1200)
Natrium:	76 \pm 4	109 \pm 2	(74)
Mangan:	54 \pm 2	59 \pm 1	57 \pm 2,4
Strontium:	36 \pm 1	34 \pm 1	keine Angabe
Barium:	39 \pm 2	42 \pm 2	keine Angabe
Chrom	2,5 \pm 0,7	1,4 \pm 0,6	(2)
Kupfer:	45 \pm 2	45 \pm 4	46,6 \pm 1,8
Blei:	25 \pm 5	26,4 \pm 0,9	25,0 \pm 1,5

(Werte in Klammern sind nicht zertifiziert, sondern lediglich Informationswerte)

Im Rahmen einer 3σ -Abweichung ist die Übereinstimmung gut. Aufgrund des höheren Zeiteinsatzes, sowie des größeren Reagenzienverbrauchs und der erhöhten Kontaminationsgefahr ist der Aufschluß in Teflonbechern für den Routinebetrieb nicht so gut geeignet.

Auch der Aufschluß in Quarzkolben (höherer Rückfluß) mittels $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ -Gemisch brachte keine besseren Ergebnisse als der Druckaufschluß. Da er, was Zeitverbrauch, Reagenzienverbrauch und Kontaminationsgefahr betrifft, dem Aufschluß in Teflonbechern ähnelt, wird auch er nicht für den Routinebetrieb herangezogen.

Zur Zeit werden die Pflanzenproben bei uns wie folgt aufgearbeitet:

ca. 0,3 g der getrockneten und homogenisierten Pflanzenprobe werden in ein 50-ml-Teflongefäß eingewogen, 4 ml konz. HNO_3 zugegeben und einige Stunden stengelassen. Anschließend wird das Teflongefäß in ein Druckgefäß überführt und 3 Stunden auf 170°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Aufschlußlösung mittels dest. Wasser in ein Probengefäß überführt und auf 20 ml verdünnt.

Lediglich bei hohem Silikatanteil der Probe ist es unter Umständen notwendig während des Druckaufschlusses 0,5 - 1 ml Flußsäure zuzusetzen. In diesem Fall sollte anschließend die Flußsäure vertrieben werden.

4.1.2 Aufschluß von Bodenproben

Einfluß des Aufschlusses auf die Elementfreisetzung aus Bodenproben.

Vergleich: Druckaufschluß - Aufschluß mit Vertreibung des Siliciums

a) Lößboden (Grötzingen)

1) Totalaufschluß nach Druckaufschluß

Einwaage ca. 0,6 g in ein Teflongefäß

Zugabe von 4 ml konz. HNO_3 sowie 2 ml HF

Nach erfolgtem Druckaufschluß wurde 1 ml HClO_4 zugegeben bis zur Trockene eingedampft. Nötigenfalls wurde nach Zugabe von weiteren 2 ml HF und 1 ml HClO_4 erneut abgeraucht. Der Rückstand wurde in 5 ml HCl conc. gelöst und auf 50 ml aufgefüllt.

2) Druckaufschluß

Einwaage ca. 0,6 g in ein Teflongefäß

Zugabe von 4 ml konz. HNO_3 . Nach Druckaufschluß auf 50 ml verdünnt.

Tab. 2: Aufschlußvergleich am Beispiel eines Lößbodens (Grötzingen)

	Totalaufschluß nach Druckaufschluß (n=5 / Angaben in µg/g)	Druckaufschluß (n=5 / Angaben in µg/g)
Fe	15000 ± 2000	12000 ± 1000
Al	37000 ± 4000	10000 ± 1000
Ca	90000 ± 10000	83000 ± 7000
Mg	11400 ± 1400	10000 ± 1000
Na	9600 ± 500	100 ± 10
Mn	590 ± 30	440 ± 10
Sr	260 ± 40	190 ± 20
Ba	230 ± 30	52 ± 6
Cd	<1	<1
Co	8 ± 1	4,0 ± 0,7
Cr	54 ± 4	20 ± 2
Cu	27 ± 8	12 ± 2
Ni	28 ± 50	21 ± 1
Pb	23 ± 4	23 ± 5

Tab. 3: Aufschlußvergleich am Beispiel eines Sandbodens (Spöck)

	Totalaufschluß nach Druckaufschluß (n=6 / Angaben in µg/g)	Druckaufschluß (n=5 / Angaben in µg/g)
Fe	6800 ± 200	6800 ± 200
Al	24000 ± 4000	10900 ± 500
Ca	4100 ± 500	3700 ± 60
Mg	1400 ± 140	1450 ± 50
Na	6400 ± 240	109 ± 6
Mn	440 ± 10	440 ± 10
Sr	58 ± 6	17 ± 1
Ba	290 ± 10	69 ± 4
Cd	<1	<1
Co	4 ± 1	3,7 ± 0,8
Cr	-	-
Cu	5 ± 3	3,6 ± 0,4
Ni	8 ± 1	8 ± 1
Pb	-	24 ± 1

Tab. 4: Aufschlußvergleich am Beispiel des Standardreferenzmaterials - Seesediment (IAEA SL 1)

	Totalaufschluß nach Druckaufschluß (n=3 / Angaben in µg/g)	Druckaufschluß (n=5 / Angaben in µg/g)	Angegebener Wert
Fe	60800 ± 900	59000 ± 5000	67400 ± 1700
Al	93000 ± 6000	69000 ± 5000	(89000)
Ca	2300 ± 300	2200 ± 200	(2500)
Mg	5500 ± 300	4700 ± 400	(29000)
Na	1500 ± 200	130 ± 10	1720 ± 120
Mn	3300 ± 100	3400 ± 400	3400 ± 160
Sr	67 ± 5	41 ± 5	-
Ba	580 ± 24	400 ± 40	639 ± 53
Cd	<1	<1	0,26 ± 0,05
Co	19,6 ± 0,7	17 ± 2	19,8 ± 1,5
Cr	84 ± 4	73 ± 7	104 ± 9
Cu	27 ± 6	15 ± 7	30 ± 5
Ni	43 ± 3	38 ± 3	44,9 ± 8
Pb	39,6 ± 0,5	34 ± 16	37,7 ± 7,4

Wie ersichtlich, sind in Abhängigkeit vom gewählten Aufschluß bei einigen Elementen sehr unterschiedliche Gehalte gefunden worden. Am deutlichsten wird dies im Falle des Natriums, wo sich die Ausbeuten zwischen dem Totalaufschluß und dem Druckaufschluß bis nahezu um den Faktor 10 unterscheiden. Beim Druckaufschluß bleibt immer noch ein Teil der Silikatmatrix unbeschädigt. In diese Matrix eingebaute Elemente sind auch nach erfolgtem Druckaufschluß nicht gelöst. Durch Zugabe von Salzsäure zur Salpetersäure kann die Zerstörung der Silikatmatrix noch weiter vorangetrieben werden, doch führt dies schnell zu Schäden an den Druckgefäßen aus Stahl. Meist ist es jedoch nicht notwendig, eine vollständige Analyse zu machen, sondern es reicht, wenn die Anteile erfaßt werden können, die

irgendwann (auch unter extremen Bedingungen) in den ökologischen Kreislauf integriert werden können bzw. es bereits sind. Mit dem Druckaufschluß erhält man auf jeden Fall diese Anteile.

Interessanter, weil weitaus aussagekräftiger, ist ein stufenweises Extrahieren der Elemente aus dem Boden. Man unterscheidet dabei z. B. wasserlösliche, austauschbare, organisch gebundene, reduzierbare usw. Anteile [2, 3]. Aus so einem Stufenplan läßt sich dann leicht ablesen, was unter welchen Bedingungen z. B. auswaschbar, mobilisierbar und/oder pflanzenverfügbar ist. Solche stufenweisen Extraktionen sind gerade Gegenstand gezielter Untersuchungen.

4.2 Aufstellen des Analysenprogrammes zur Bestimmung von Kupfer, Chrom, Cobalt und Blei in Pflanzenproben mittels AAS

Da das von uns betriebene Gerät die sequentielle Bestimmung von bis zu 6 Elementen gestattet, war es wünschenswert, ein geeignetes Programm zu erstellen, welches fortlaufend alle vier zu bestimmenden Metalle in einem relativ weiten Konzentrationsbereich mißt. Dies erfordert einen geeigneten Multi-elementstandard sowie angepaßte analytische Bedingungen.

Dazu mußte der lineare Bereich der Eichkurve bei Variation verschiedener Parameter, wie Strömungsrate des Inertgases, Veraschungs- und Atomisierungstemperatur, der Aufheizrate und Signalhöhen- bzw. Signalflächenauswertung usw. ermittelt werden, um so die geeigneten Standards sowie optimale Analysenbedingungen zu finden.

Die besten Ergebnisse wurden wie folgt erzielt:

Element	Trocknung	Veraschung	Atomisierung	Standard 1	Standard 2	Gasfluß während der Atomisierungsphase
Cu	120°/20 s	700°C/10 s	2700° C	100 ppb	1000 ppb	50 ml/min
Cr	"	800°C/10 s	2700° C	"	"	300 ml/min
Co	"	800°C/10 s	2700° C	"	"	300 ml/min
Pb	"	450°C/10 s	2300° C	"	"	50 ml/min

Die Zeit des Aufheizens von der Veraschungstemperatur auf die Atomisierungstemperatur betrug in allen Fällen 1 s. Ausgewertet wurde jeweils die Peakfläche. Neben der Analyse der erwähnten Metalle wurden im Rahmen von Ringversuchen die Elemente As, Be, Cd und Se bestimmt.

4.3 Aufstellen des Analysenprogrammes zur Bestimmung von 21 Elementen in Pflanzen- und Bodenproben mittels ICP-AES

Ein komplettes Programm zur Analyse von unterschiedlichen Matrices, wie es im vorliegenden Fall gegeben ist, beinhaltet folgende Teile:

1. Die optimale Bestimmungslinie für jedes Element (geringstmögliche Störungen, höchste Empfindlichkeit);
2. Das Kalibrierschema zur Erstellung einer geeigneten Kalibrierkurve für jedes Element einschl. der benötigten Standards zur täglichen Nacheichung;
3. Die notwendige Integrationszeit je Meßposition;
4. Eine geeignete Untergrundkorrektur;
5. Die Faktoren zur evtl. notwendigen Korrektur der spektralen Interferenzen.

Die aufgeführten Punkte 1 - 5 sollen im folgenden etwas näher erläutert werden.

4.3.1 Wahl der richtigen Bestimmungslinie

Welche Linie eines Elements die höchste Empfindlichkeit besitzt, ist entsprechenden Nachschlagewerken zu entnehmen [4, 5]. Mitunter ist diese Linie jedoch ungeeignet, da sie durch die eines anderen Elementes, welches in der Matrix enthalten ist, gestört wird. Ausgehend von der jeweiligen Fragestellung hat hier die Entscheidung zu fallen. Sollen Spurenelemente bestimmt werden, ist in vielen Fällen die nachweisstärkste Linie heranzuziehen. Etwaige Störungen aus der Matrix sind dann entsprechend zu korrigieren. Im vorliegenden Fall mußte z.B. beim Blei trotz der Störung durch Aluminium die Linie bei 220 nm verwendet werden, um die notwendige Nachweisgrenze zu erreichen. Die in dieser Arbeit verwendeten Bestimmungslinien sind der Tab. 5 zu entnehmen.

4.3.2 Erstellung der Kalibrierschemata

Der große Linearitätsbereich der ICP-AES ermöglicht die Kalibration über mehrere Größenordnungen. Die Wahl der höchsten und

Tab. 5: Meßwellenlänge, Positionen und Faktoren zur Meßwertkorrektur sowie die erzielten Nachweisgrenzen

Element	Wellenlänge (nm)	Nachweisgrenze ¹⁾ (ng/ml bei 3 s Meßzeit)	Verfahrensnachweisgrenze ²⁾ (µg/g Trockengewicht)	Position zur Untergrundkorrektur ³⁾ (nm)
Fe	259,540	22,7	6	0,036
Al	396,152	56,7	26	0,038
Ca	422,673	16,2	16	0,07
Mg	279,553	1,5	6,3	-0,04
Na	588,995	31,7	16	0,06
Mn	257,610	1,0	0,5	-0,03/0,028
Zn	213,856	1,6	8,4	-0,025/0,025
Sr	407,771	0,4	0,3	-0,06/0,05
Ba	455,403	0,7	1,1	0,07
Cd	226,502	2,1	0,7	0,07
Co	228,616	9,5	1,3	0,06
Cr	205,552	15,9	1,8	0,05
Cu	324,754	3,3	1,2	-0,08
Ni	231,604	12,7	2,3	0,05
Pb	220,353	44,3	17,0	-0,04
P	178,287	57,0	5,5	-0,034/0,05
S	180,731	48,0	6,7	-0,05
Ti	334,941	1,3	0,7	0,04
As	189,042	38,5	3,2	-0,03/0,025
V	310,230	16,1	10,0	-0,05
Be	313,042	0,3	0,2	-0,09

¹⁾ NWG hier als $\frac{2\sigma}{s}$

²⁾ NWG hier als Mittelwert vieler Blanks + 3σ

³⁾ Angaben bezogen auf das Peakmaximum

Tab. 5a: Koeffizienten zur Korrektur spektraler Interferenzen ¹⁾

Element	Koeffizient a	Koeffizient b	Störelement
Al	$0,2 \times 10^{-4}$		Ca
Cd	$0,12 \times 10^{-3}$	$0,39 \times 10^{-8}$	Fe
Co	$0,32 \times 10^{-4}$		Fe
Co	$0,14 \times 10^{-2}$	$0,23 \times 10^{-8}$	Ti
Co	$0,49 \times 10^{-4}$	$0,34 \times 10^{-7}$	Cr
Ni	$0,93 \times 10^{-4}$		Mn
Pb	$0,46 \times 10^{-3}$	$-0,33 \times 10^{-7}$	Al
Ti	$0,26 \times 10^{-3}$		Cr
Ti	$0,25 \times 10^{-3}$		Mn
As	$0,63 \times 10^{-4}$		Ti
V	$0,37 \times 10^{-4}$		Mn

¹⁾ µg/ml zu µg/ml Basis mit Angabe des jeweiligen Störelementes

niedrigsten Konzentration der Standards wird sich an der Aufgabenstellung orientieren. Im vorliegenden Fall waren die hohen Gehalte durch die Bodenproben bedingt, wohingegen manche Elementkonzentrationen in Pflanzenproben unterhalb der Nachweisgrenze lagen.

Tabelle 6 gibt das verwendete Kalibrierschema wieder. Der Einsatz von Multielementstandards wurde bewußt vorgenommen, da die täglich mehrmals durchzuführende Nachkalibrierung ohne großen Zeitaufwand erfolgen sollte.

4.3.3 Einfluß der Integrationszeit

Mit zunehmender Integrationszeit je Meßposition nimmt die Empfindlichkeit zu und die Standardabweichung ab. Da im vorliegenden Fall jedoch ein sequentiell arbeitendes Gerät benutzt wurde, steigt die Dauer pro Analyse und damit auch der Probenverbrauch an. Im Sinne eines hohen Probendurchsatzes ist eine kurze Analysenzeit wünschenswert. Der Gewinn an Empfindlichkeit wird bei Steigerung der Integrationsdauer um jeweils 1 s mit zunehmender Zeit geringer. Wie entsprechende Versuche zeigten, war die Zunahme an Nachweisstärke oberhalb 3 s Meßzeit gering, weshalb dieser Wert beibehalten wurde.

4.3.4 Untergrundkorrektur und Korrektur der spektralen Interferenzen

Im vorliegenden Fall sollten Proben mit wechselnden Matrizes analysiert werden. Dies schließt die Verwendung eines speziell matrixmodifizierten Standards aus. Eine Korrektur des Untergrundes und falls erforderlich der spektralen Interferenzen muß deshalb durchgeführt werden. Auch bei einer exakten Anpassung der Untergrundkorrektur an die jeweilige Analysenlinie kann bei einigen Linien auf eine Korrektur der spektralen Interferenzen nicht verzichtet werden. Tabelle 3 macht dies am Beispiel zweier Böden und eines Sediments (Standardreferenzmaterialien) deutlich.

Tab. 6: Kalibrierschema ²⁾

Std.Nr. Element	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	RMS (%) ¹⁾
Fe	0	2	5	10	50	200	500								3,5 ± 1
Al	0	2	5	10	50	200	500								1,8 ± 0,26
Ca	0	2	5	10	50	200	500								1,4 ± 0,1
Mg	0	2	5	10	50	100	200								5,5 ± 1,4
Na	0	2	5	10	20	50	100								1,16 ± 0,28
Mn	0	1	2	5	10	20	50								2,2 ± 0,9
Zn	0	1	2	5	10	20	50								4,4 ± 2,5
Sr	0	1	2	5	10	20	-								2,0 ± 0,7
Ba	0	1	2	5	10	20	-								1,9 ± 0,7
Cd	0	0,5	1	2	5	-	-								0,64 ± 0,49
Co	0	0,5	1	2	5	-	-								0,9 ± 0,2
Cr	0	0,5	1	2	5	-	-								1,7 ± 1,0
Cu	0	0,5	1	2	5	-	-								0,7 ± 0,5
Ni	0	0,5	1	2	5	-	-								1,2 ± 0,7
Pb	0	0,5	1	2	5	-	-								2,9 ± 1
S	0	-	-	-	-	-	-	33,4	66,8	167					0,78 ± 0,47
P	0	-	-	-	-	-	-	32,6	65,2	163					1,06 ± 0,48
Ti	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	2	5	20	5,3 ± 0,1
As	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	1	2	5	3,6 ± 1,4
V	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	1	2	5	2,0 ± 0,7
Be	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,5	1	2	0,45 ± 0,48

¹⁾ mittlere Abweichung der aufgrund der Eichgeraden kalkultierten Werte von den vorgegebenen Gehalten (n=3)

²⁾ Angaben in µg/ml

Tab. 7: Einfluß der Korrektur des Untergrundes und der spektralen Interferenzen auf die Meßgenauigkeit ¹⁾

Probe	Element	'angepaßter' Standard	nur BCORR ('eng') ²	mit BCORR u. SCORR ³	IAEA/EG ⁴
IAEA-SL 1	Cd	12,5 ± 0,2	8,3 ± 0,8	2,9 ± 0,3	0,26 ± 0,05
"	Co	22 ± 1	21 ± 2	15 ± 1	19,8 ± 1,5
"	Cu	28 ± 4	16 ± 2	28 ± 3	30 ± 5
"	Ni	44 ± 2	47 ± 5	46 ± 4	44,9 ± 8
"	Pb	73 ± 5	37 ± 3	33 ± 3	37,7 ± 7,4
IAEA-Soil 5	Cd		4,4 ± 0,9	2,6 ± 0,6	(1,4)
"	Co		17 ± 2	13 ± 2	14,8 ± 0,8
"	Cu		62 ± 2	74 ± 1	77,1 ± 4,7
"	Ni		9 ± 2	11 ± 2	(13)
"	Pb		124 ± 7	143 ± 8	129 ± 26
BCR No.142	Cd	5,1 ± 0,3		1,4 ± 0,3	0,25 ± 0,09
"	Co	15 ± 1		11,4 ± 0,6	(7,9 ± 1,1)
"	Cu	26 ± 1		25 ± 1	27,5 ± 0,6
"	Ni	27 ± 1		27 ± 1	29,2 ± 2,5
"	Pb	57 ± 2		35 ± 4	37,8 ± 1,9

¹⁾ alle angegebenen Werte beziehen sich auf µg/g Trockengewicht

²⁾ BCORR = Untergrundkorrektur

³⁾ SCORR = Korrektur der spektralen Interferenzen

⁴⁾ Werte in Klammern sind lediglich Informationswerte

Der angepaßte Standard enthält jeweils 500 µg/ml an Eisen und Aluminium sowie 200 µg/ml Calcium, 100 µg/ml Magnesium und 10 µg/ml Mangan. Der Gehalt an Eisen und Aluminium in den Lösungen der Standardreferenzmaterialien betrug (jeweils in µg/ml als Mittelwert aus 3 Lösungen) für das Standardreferenzmaterial SL 1: 350/400; für das Standardreferenzmaterial Soil 5: 220/230; für das Standardreferenzmaterial BCR 142: 200/490.

Wie ersichtlich gelang es beim Blei mit einer eng gefaßten beidseitigen Untergrundkorrektur für die Referenzmaterialien SL 1 und Soil 5 gute Werte zu erhalten, obwohl auf die Korrektur der spektralen Interferenzen verzichtet wurde. Die Punkte zur Messung der Untergrundintensität waren am Beispiel Soil 5 ausgewählt worden (siehe Abb. 3, Kurve 2).

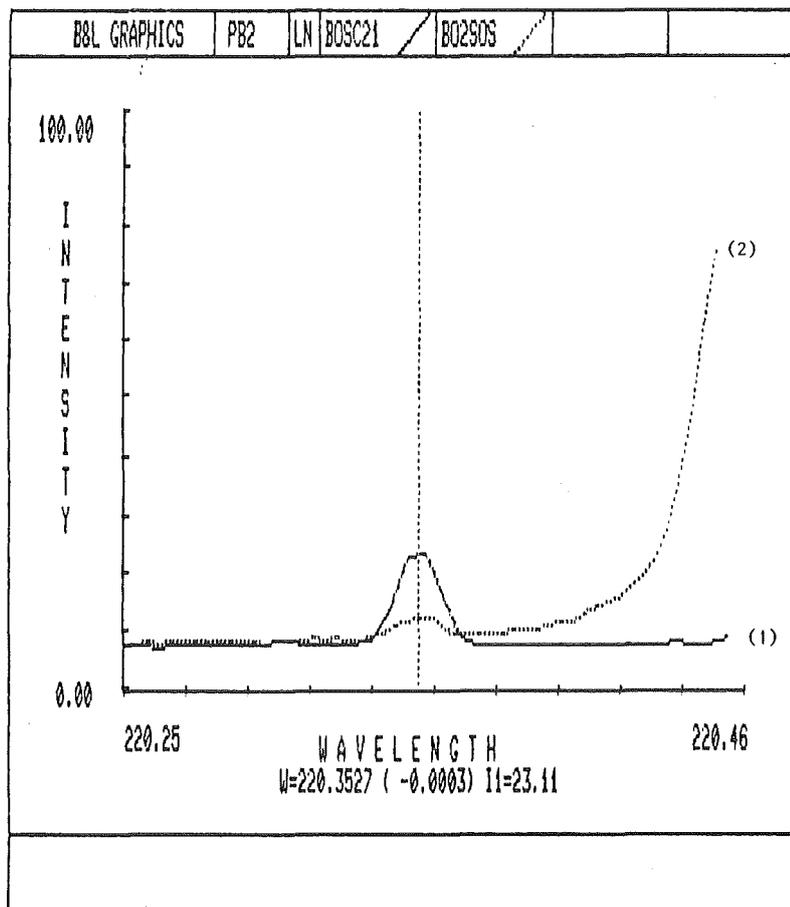


Abb. 3: weitere Erläuterungen siehe Text

(1) Standard - 5 µg/ml Blei

(2) Soil 5 - 0,4612 g in 50 ml gelöst (ca. 1,2 µg/ml Blei)

Beim Messen von anderen Referenzmaterialien, wie z.B. einem Sediment (NBS-SRM 1645) wurden falsche Werte gefunden. Abbildung 4, Kurve 2 zeigt weshalb.

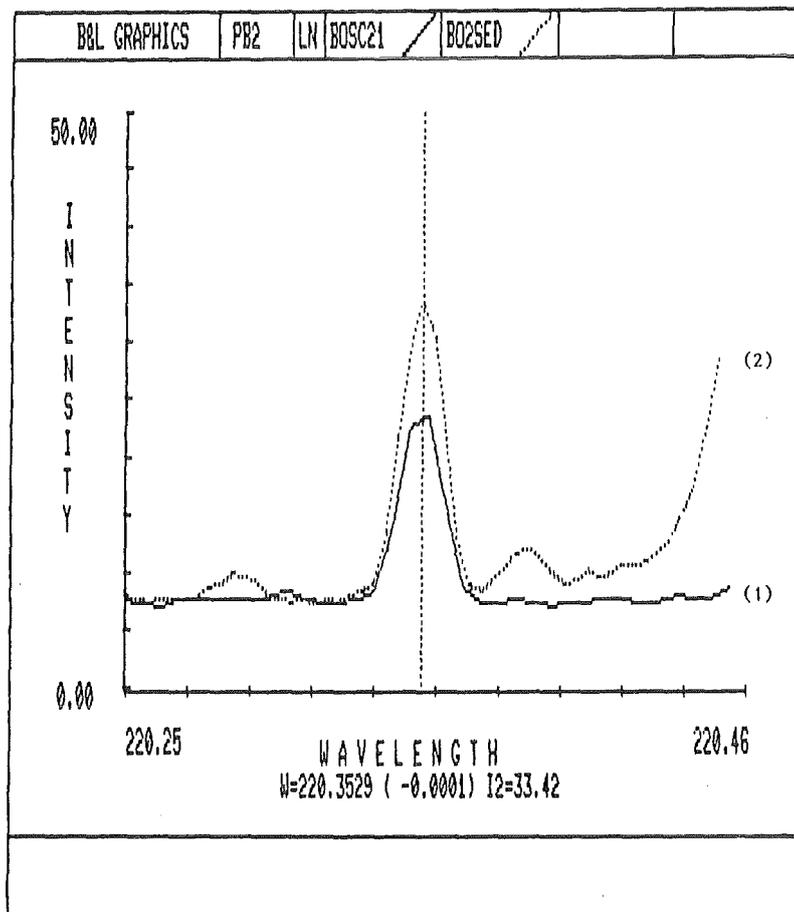


Abb. 4: weitere Erläuterungen siehe Text

(1) Standard - 5 µg/ml Blei

(2) NBS 1645 River Sediment - 0,6095 g in 50 ml glöst (ca. 8,7 µg/ml Blei)

Der rechts vom Bleisignal auftretende Peak führte zur Ermittlung einer zu hohen Untergrundintensität. Die Folge war, daß zu geringe Beigehalte gefunden wurden.

Für Cadmium waren die Ergebnisse mit einer eng gefaßten Untergrundkorrektur nur unwesentlich verbessert. Die Abbildungen 5 und 6 zeigen den Grund.

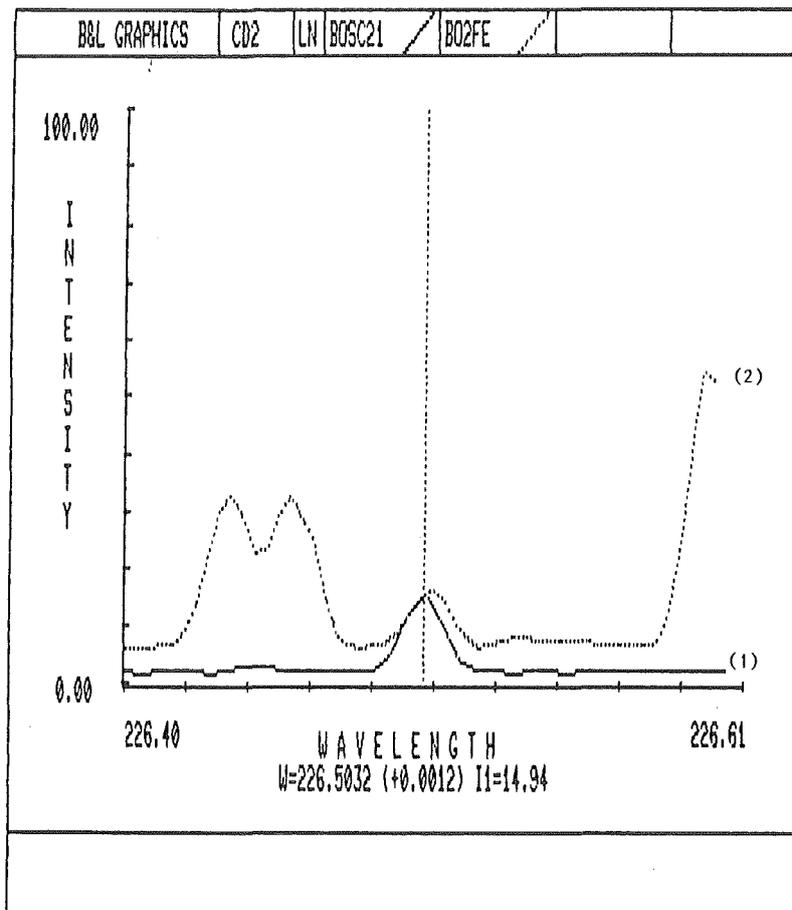


Abb. 5: weitere Erläuterungen siehe Text

- (1) Standard - 5 µg/ml Cadmium
- (2) 2000 µg/ml reine Eisenlösung

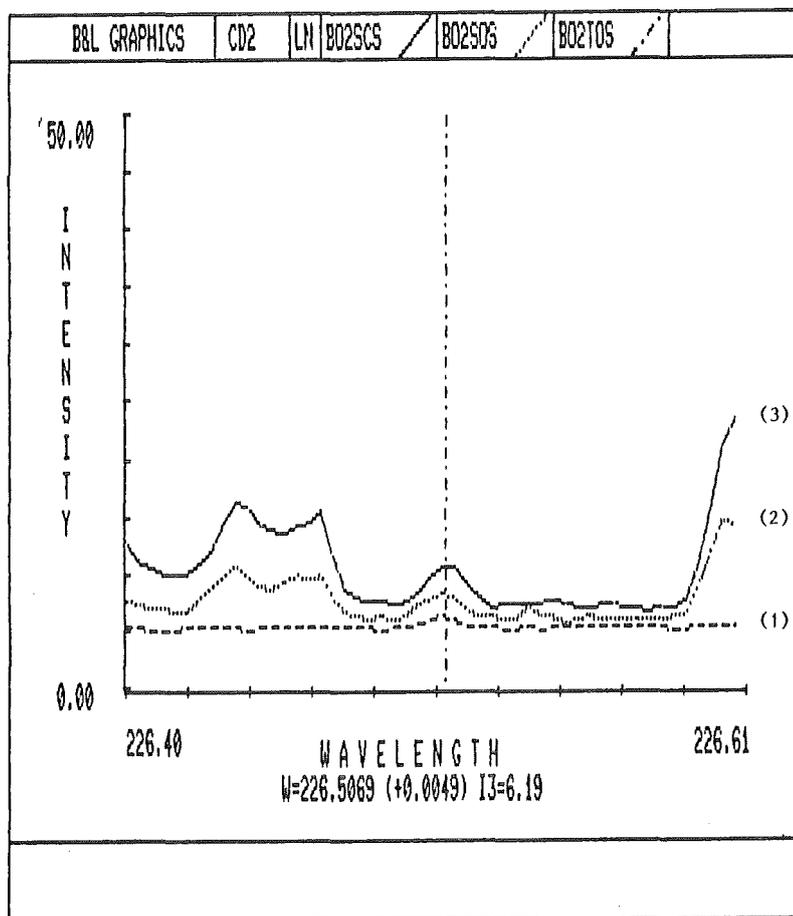


Abb. 6: weitere Erläuterungen siehe Text

- (1) NBS 1573 Tomato Leaves - 0,6667 g auf 50 ml (ca. 0,04 µg/ml Cd)
- (2) IAEA Soil 5 - 0,4612 g auf 50 ml (ca. 0,014 µg/ml Cd)
- (3) IAEA SL 1 - 0,5735 g auf 50 ml (ca. 0,003 µg/ml Cd)

Aus Abbildung 5 wird ersichtlich, daß die Peaks des Eisens und Cadmiums nahezu vollständig überlagert sind. Abbildung 6 zeigt im Falle des Sediments 'SL 1' und des Bodens 'Soil 5' das Vorhandensein der benachbarten Eisensignale. Das gemessene Cadmiumsignal setzt sich also in diesen Fällen aus dem Eisen- und Cadmiumanteil zusammen, wie auch ein Vergleich der Peakhöhen mit den Konzentrationen zeigt. Aufgrund des geringen Eisengehaltes im NBS Standard 'Tomatenblätter' ist das benachbarte Eisensignal nur durch eine leichte Anhebung der Grundlinie kenntlich, doch sollte dies nicht dazu verleiten, auf eine Korrektur der spektralen Interferenz verzichten zu wollen. Wird die Linie bei 226,502 nm zur Cadmiumbestimmung verwendet, sollte also auf

jeden Fall neben einer geeigneten Korrektur des Untergrundes die durch das Eisen hervorgerufene spektrale Interferenz korrigiert werden.

Befriedigende Resultate waren somit erst bei einer Kopplung von etwas weiter gefaßter Untergrundkorrektur und, soweit nötig, Korrektur der spektralen Interferenzen möglich.

Tabelle 5 gibt die momentan verwendeten Wellenlängen, Positionen zur Untergrundkorrektur sowie die Koeffizienten zur Korrektur spektraler Interferenzen wieder. Hinsichtlich der spektralen Interferenzen sollte angemerkt werden, daß ein lineares Ansteigen der Störung nicht immer linear mit der Konzentrationszunahme des betreffenden Elementes einhergeht. Dies wurde z.B. beim Cadmium und Blei deutlich. Die Einführung von Polynomen zweiter Ordnung erscheint angebracht.

4.3.5 Erzielte Nachweisgrenzen

Tabelle 5 gibt die unter den zuvor erwähnten Bedingungen bei Verwendung eines Multielementstandards erzielten Nachweisgrenzen wieder.

Bestimmt man die Verfahrensnachweisgrenze nach [6] so erhält man für unterschiedlichste Proben die in der vierten Spalte der Tabelle 5 angegebenen Werte. Da neben den aus der Messung resultierenden Schwankungen jetzt auch die während der Probenvorbereitung auftretenden Kontaminationen, Pipettierfehler usw. zum Tragen kommen, ist die Verfahrensnachweisgrenze bedeutend höher. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß sie sowohl für die Analyse von Pflanzen- als auch Bodenproben gilt. Würde man sich ausschließlich auf die Elementbestimmung in pflanzlichen Materialien beschränken, so läge die Verfahrensnachweisgrenze tiefer.

4.3.6 Durchführung der Messungen

Zur täglichen Routine gehört die Kalibration des Gerätes mittels der internen Quecksilberlampe, die wiederholte Kontrolle der Raumtemperatur sowie die Überprüfung von Zerstäuber und Plasma mit einer speziellen Lösung [7]. Passend zu jeder Probenserie werden Blindwerte vermessen und gespeichert. Eine Nachkalibrierung erfolgt mindestens einmal pro Tag, bei auftretenden Störungen auch häufiger. Die Güte der Rekalibration wird mit Testlösungen bekannten Gehalts überprüft. Diese Prüfung wird ca. alle 40 Minuten wiederholt. Bei Überschreiten der Toleranzgrenze wird erneut kalibriert. Die ständige Kontrolle durch das Vermessen von Blindproben und Testlösungen ermöglicht es, Fehlereinflüsse gering zu halten bzw. Abweichungen schnell aufzudecken. Die Probenzuführung erfolgt manuell oder mit Hilfe eines 24'er Probenwechslers.

Aus Gründen des Zeit- und Arbeitsaufwandes blieb die Bestimmung mittels Standardaddition ohne Berücksichtigung. Letzteres gilt ebenfalls für den Einsatz eines internen Standards, wobei zusätzlich die erhöhte Fehlermöglichkeit in Betracht gezogen wurde.

5. Überprüfung der Richtigkeit der Verfahren

Die nachfolgenden Tabellen zeigen am Beispiel von Standardreferenzmaterialien sowie am Vergleich AAS - AES die Güte der entwickelten Meßverfahren. Bei den in Klammern angegebenen Werten handelt es sich um Informationswerte bzw. Werte, die unterhalb der Nachweisgrenze des Verfahrens liegen.

5.1 AAS

Die Überprüfung des AAS Programmes mit Standardreferenzmaterialien erbrachte folgendes Resultat (alle Angaben in $\mu\text{g/g}$ $n=3$):

Tab. 8: Überprüfung des Meßprogrammes mit Standardreferenzmaterialien *)

Element Standard	Cr		Pb		Co		Cu	
	gefunden	angegeben	gefunden	angegeben	gefunden	angegeben	gefunden	angegeben
NBS 1571 Obstbaumblätter	2,8±0,7	2,6±0,3	46±4	45±3	(0,1)	(0,2)	12,2±0,4	12±1
NBS 1573 Tomatenblätter	3,5±0,2	4,5±0,5	4,9±0,6	6,3±0,3	(0,4)	(0,6)	11,8±0,2	11±1
NBS 1575 Kiefer-nadeln	2,8±0,3	2,6±0,3	11,5±0,3	10,8±0,5	(0,1)	(0,1)	3,6±0,3	3,0±0,3

*) Werte in Klammern sind lediglich Informationswerte

Tabelle 9: ^{1,3)} Vergleich zwischen ICP-AES und GFAAS

Co ²⁾	400	200	50	20	10	5	BL
ICP	280±40	130±20	78± 5	33± 2	8,1±0,6	<NWG	<NWG
GFAAS	267± 8	120±30	70± 9	31± 5	7±2	0,8±0,3	<0,1
Cr ²⁾	1000	500	150	50	20	10	BL
ICP	6,1±0,6	5±1	3,1±0,8	1,5±0,5	3±1	<NWG	<NWG
GFAAS	6±2	4±2	3,2±0,6	2±1	2±1	1,1±0,7	1,6±0,2
Pb ²⁾	--	900	300	100	30	10	BL
ICP	--	(16±8)	(8±4)	(3±2)	<NWG	<NWG	<NWG
AAS	--	14±11	5±3	2,3±0,8	2±2	0,5±0,2	0,42±0,09

¹⁾ Messungen von Grasproben

²⁾ Hier sind die dem Boden zugefügten Konzentrationen an Metall in µg/g Trockengewicht angegeben. BL bezeichnet die Kontrollprobe.

³⁾ Angaben in µg/g Trockengewicht

Tabelle 10: Analyse von Gras mittels AAS (Ringversuch) ¹⁾

Element	gefunden	andere Laboratorien ²⁾
As	0,5	0,38 / <4 / <1 / <3
Cd	0,076	0,32/0,18/0,27/0,41
Co	0,8	0,87/ 0,9/0,82/0,88
Pb	0,7	0,59/1,13/ 4/1,5/0,47/<3
Se	0,089	0,11/0,085/<0,5/ <2

¹⁾ Alle Angaben in µg/g Trockengewicht

²⁾ auch unterschiedliche Meßmethoden

5.2 Überprüfung des ICP-Verfahrens mit Standardreferenzmaterialien

Tabelle 11 zeigt am Beispiel eines Klärschlammes, eines mit Klärschlamm beaufschlagten Bodens sowie eines Lehmbodens, die Übereinstimmung zwischen zertifizierten und gefundenen Werten.

Die Tabellen 12, 13 und 14 demonstrieren dasselbe an anderen Beispielen.

Interessant ist besonders der in Tabelle 14 angestellte Vergleich zwischen zwei Laboratorien, die beide mit der ICP-AES arbeiteten. Grundlegender Unterschied ist die Kalibrierung. Während in [8] das Standardreferenzmaterial Obstbaumblätter (NBS-SRM 1571) zur Kalibration verwendet wurde, die Standards also der Messung von Pflanzenmaterial gut angepaßt waren, erfolgte in dieser Arbeit eine Kalibration nur über wässrige, angesäuerte Standards. Die erzielte Übereinstimmung ist meist sehr gut. Die Nachweisgrenze ist bei Verwendung der speziell angepaßten Standards erwartungsgemäß niedriger, dafür ist das Verfahren aber auf die Analyse pflanzlicher Proben beschränkt.

Die gegenüber den zertifizierten Werten gefundenen geringeren Gehalte an Elementen wie Eisen, Aluminium und Calcium sind wie bei [8] auf den nicht quantitativen Aufschluß zurückzuführen.

Tab. 11: Überprüfung des ICP-Meßverfahrens mit Standardreferenzmaterialien

Element	BCR 144 ¹⁾		BCR 143 ²⁾		BCR 141 ³⁾	
	gefunden	"Soll"	gefunden	"Soll"	gefunden	"Soll"
Fe	46400±700	(47700±1700) ⁴⁾	25300±900	(21400±2500)	22600±700	(23600±2600)
Al	16200±100	(18500)	49000±2000	(50400±1700)	51000±2500	(54200)
Ca	38000±800	(41000)	62300±1400	(35000)	118000±4000	(113000)
Mg	5000±100	(4400±400)	25100±400	(25000)	5700±200	(6000)
Na	1050±20	(700±300)	3100±40	(200/3100)	3100±100	(3000)
Mn	423±9	449±13	1010±10	999±62	494±9	(547)
Zn	3190±40	3143±103	1291±8	1272±30	81±2	81,3±3,7
Sr	97±2	---	145±1	(136/140)	397±5	(470)
Ba	560±10	---	981±7	(920/940)	214±5	(251/235)
Cd	4,9±0,3	4,82±0,97	33±2	31,1±1,2	1,5±0,1	0,36±0,1
Co	10,4±0,6	9,06±0,6	14,2±0,7	11,8±1,2	12,0±0,4	(9,2)
Cr	450±8	(485±44)	200±20	228±19	66,4±0,1	(75)
Cu	690±10	713±26	232±1	236,5±8,2	31±2	32,6±1,4
Ni	900±20	942±22	93±3	99,5	28,6±0,2	(30,9)
Pb	450±10	495±19	1250±20	1333±39	27±2	29,4±2,6
S	6100±100	---	2130±40	---	1370±20	---
P	21400±350	(22200)	4200±150	---	630±20	(700)
Ti	1160±30	(1230)	4090±30	(3580)	2850±100	(2800)
As	11±3	(6,7±0,7)	18,1±0,1	(18,5/16,1/19,6/15)	9±1	7,9±1,3
V	---	(14,1±3)	87±1	---	81±2	---
Be	0,50±0,01	(0,66±0,03)	1,7±0,2	---	2,0±0,1	---

Alle Angaben in µg/g Trockengewicht (n=3)

¹⁾ Klärschlamm häuslichen Ursprungs

²⁾ Mit Klärschlamm beaufschlagter Boden

³⁾ Kalkhaltiger Lehmboden

⁴⁾ Werte in Klammern sind lediglich Informationswerte. Teilweise sind mehrere im Report angegebene Einzelwerte zu einem Mittelwert zusammengefaßt

Tab. 12: Überprüfung des ICP-Meßverfahrens mit Standardreferenzmaterialien

Element	IAEA Soil 5 (Boden)		IAEA SL 1 (Seesediment)		NBS SRM 1571 (Obstbaumblätter)	
	gefunden	"Soll"	gefunden	"Soll"	gefunden	"Soll"
Fe	44000±850	44500±1900	-	67400±1700	277±4	300±20
Al	78000±3000	81900±2800	87000±8000	(89000)	380±60	---
Ca	23700±600	(22000) ¹⁾	2400±300	(2500)	19800±200	20900±300
Mg	10800±450	(15000)	5100±500	(29000)	5400±100	6200±200
Na	18800±600	19200±1100	1450±30	1720±120	66±6	82±6
Mn	910±30	852±37	3200±100	3400±160	88±4	91±4
Zn	370±10	368±8	222±5	223±10	18±1	25±3
Sr	350±20	(330)	63±6	(80)	36±1	---
Ba	530±30	562±53	550±30	639±53	45±1	---
Cd	3,9±0,6	(1,5)	---	(0,26±0,05)	(0,3±0,2)	0,11±0,01
Co	16,9±0,9	14,8±0,76	22,1±0,4	19,8±1,5	(0,2±0,1)	(0,2)
Cr	25±3	28,9±2,8	83±8	104±9	1,9±0,3	2,6±0,3
Cu	77±1	77,1±4,7	33,4±0,3	30±5	12,3±0,4	12±1
Ni	10±3	(13)	44±2	44,9±8	---	1,3±0,2
Pb	145±10	129±26	44±3	37,7±7,4	41±2	45±3
S	753±20	---	720±30	(1200)	2030±20	(1900)
P	1240±40	(1100)	1100±20	(831)	1900±100	2100±100
Ti	5500±100	(4700)	---	5170±370	10,5±0,8	---
As	106±2	93,6±7,5	35±6	27,5±2,9	10±2	10±2
V	142±5	(151)	152±5	170±15	(0,4±0,2)	---
Be	1,69±0,04	(1,8)	2,70±0,05	---	(0,019±0,004)	0,027±0,01

Alle Angaben in $\mu\text{g/g}$ Trockengewicht (n=3)

¹⁾ Werte in Klammern sind lediglich Informationswerte bzw. liegen unter der Nachweisgrenze

²⁾ Werte nicht angegeben bzw. nicht gemessen

Tabelle 13: Elementgehalt im NBS SRM 1571 (Obstbaumblätter)

Element	nach [8]	nach [9]	diese Arbeit
Be	0,019±0,002	---	0,019±0,004
V	0,64 ±0,1	0,6±0,15	0,4 ±0,2
Ti	4,5 ±0,4	20±20	10,5 ±0,8
Al	262 ±11	300±100	380 ±60

Alle Angaben in µg/g Trockengewicht

Tab. 14: Vergleich zweier ICP-Meßverfahren am Beispiel von drei Standardreferenzmaterialien¹⁾

Element	BCR 60 (Wasserpest)			BCR 61 (Wassermoos)			BCR 62 (Ölbaumblätter)		
	diese Arbeit 2,5)	BCR ³⁾	[8] ²⁾	diese Arbeit	BCR	[8]	diese Arbeit	BCR	[8]
Fe	2220± 70	(2380) ⁴⁾	2100±120	8330± 60	(9300)	8440±400	311± 1	(280)	317± 8
Al	4500± 500	(6140)	1840±120	10300±400	(17150)	4300±190	425± 5	(265)	435± 25
Ca	28600±1200	(30950)	30540±750	15600±100	(16940)	16190±500	17300±300	(17520)	19080±380
Mg	5210± 40	(6030)	6050± 60	3520± 10	(3920)	3920±100	1050± 10	(1206)	1170± 16
Na	7000± 100	-	-	2650± 30	-	-	104± 4	-	-
Mn	1610± 20	1760±50	1860± 60	3490± 30	3771±80	3996± 97	54±1	57±2,4	59,8±1,4
Zn	318± 6	313± 8	322± 10	575± 7	566±13	583± 17	19,4±0,8	16±0,7	17,2±0,6
Sr	168± 4	-	-	128± 2	-	-	32,8±0,9	-	-
Ba	107± 3	-	-	147± 1	-	-	37±3	-	-
Cd	1,9± 0,2	2,2±0,1	2,3±0,2	(0,9±0,3)	1,07±0,08	1,7±0,18	<0,7	0,1±0,02	<0,2
Co	3,7± 0,1	(4)	-	39,8±0,1	(43)	-	<1,3	-	-
Cr	30± 1	(26)	27,2±2,1	490± 1	547±10	503± 38	3,6±0,7	(2)	1,5±0,2
Cu	50,8± 0,7	51,2±1,9	49,1±3,4	682± 4	720±31	683± 14	45,7±0,9	46,6±1,8	45,5±2,8
Ni	38± 2	(40)	40,5±2,0	424± 1	(420)	463± 19	<2,3	(8)	1,5±0,1
Pb	67± 2	63,8±3,2	67,4±2,9	66,3±0,8	64,4±3,5	62,6±1,5	27±0,6	25±1,5	25,8±1,2
S	5770± 80	(5200)	-	2760± 30	(2300)	-	1470±30	(1600)	-
P	4970± 80	(5150)	-	9120± 80	(9210)	-	1080±30	(2400)	-
Ti	190± 10	(240)	33 ±2,4	450± 8	(780)	65,3±4,7	29,4±0,8	(240)	4,7±0,3
As	9,6± 0,2	(8)	-	11± 3	(7)	-	<3,2	-	-
V	(3,0± 0,6)	(6)	5,2±0,6	< 10	(6)	12,7±1	<10	(1)	0,93±0,11
Be	(0,18±0,01)	-	0,086±0,007	0,44±0,03	-	0,196±0,015	<0,2	-	<0,015

1) Alle Angaben in µg/g Trockengewicht

2) ±Standardabweichung

3) ±95% Vertrauensbereich

4) Werte in Klammern sind lediglich Informationswerte

5) n = 3

6. Schlußfolgerungen und Ausblick

Die vorgestellten Vergleiche zeigen die Leistungsfähigkeit des ICP-Verfahrens, welches die Analyse von Boden- und Pflanzenproben in einem Meßzyklus erlaubt. Bei der Menge der zu bestimmenden Elemente zeigt sich deutlich die Überlegenheit der ICP-AES gegenüber der AAS hinsichtlich des Zeitbedarfs je Probe. Als Nachteil ist zu werten, daß die radiochemisch bzw. pflanzenphysiologisch so interessanten Elemente, wie Kalium, Cäsium und Stickstoff wegen der zu hohen Nachweisgrenze nicht mitbestimmt werden können. Über ein Analysenverfahren zur Messung weiterer Elemente, vor allem von seltenen Erden wird demnächst berichtet werden.

Im Falle der Atomabsorptionsspektrometrie ist die Erarbeitung von zuverlässigen Analysenverfahren für die Elemente Antimon, Tellur, Thallium und Quecksilber das nächstliegende Ziel.

7. Literatur

- [1] H. Seiler
Labor Praxis, 3. Jahrgang, Heft 6 (1979)
- [2] L. Kiekens und A. Cottenie
"Heavy Metals in the Environment", 4th Internat.
Conf. Heidelberg, September 1983, CEP-Consultants:
657-661 (1983)
- [3] A. Tessler und P.G.C. Campbell
Analytical Chemistry 51, No. 7: 844 (1979)
- [4] P.W.J.M. Boumans
"Line Coincidence Tables for Inductively Coupled
Plasma Atomic Emission Spectrometry",
Pergamon Press (1980)
- [5] R. Winge, V. Peterson, V. Fassel
Applied Spectroscopy 33: 206 (1979)
- [6] H. Kaiser
Fresenius Z. Anal. Chem. 209: 1-18 (1965)
- [7] R.I. Botto
Spectrochimica Acta 39 B, No. 1: 95-113 (1984)
- [8] P. Schramel, Xu Li-Qiang
Fresenius, Z. Anal. Chem. 314: 671-677 (1983)
- [9] E.S. Gladney
Anal. Chim. Acta 118: 385 (1980)