

KfK 5224
August 1993

Atomspektrometrische Spurenanalyse in Suspensionen aus der extraktiven Behandlung kontaminierter Böden

H. O. Haug, F. W. Geyer, H. Köhler
Institut für Heiße Chemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

**Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Heiße Chemie**

KfK 5224

**Atomspektrometrische Spurenanalyse in Suspensionen aus der
extraktiven Behandlung kontaminierter Böden**

H.O. HAUG, F.W. GEYER, H. KÖHLER

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

Atomspektrometrische Spurenanalyse in Suspensionen aus der extraktiven Behandlung kontaminierter Böden

Hermann O. Haug, Frank W. Geyer, Hermann Köhler

Zusammenfassung

Es wird über die Probenvorbereitung und die atomspektrometrische Bestimmung von Spurenelementen in der extraktiven Wäsche von kontaminierten Böden berichtet. Zur Analyse kamen alkalische und saure Extrakte und Waschlösungen als Suspensionen (Teilchengrößen $<2 \mu\text{m}$) und die gewaschenen Böden als Rückstand. Von Ausgangsmaterial und Rückstand sowie den Suspensionen wurde in einem mikrowellenbeheizten Druckaufschluß ein Salpetersäureauszug hergestellt. Die Elemente Pb, Zn, Fe, Mn, Cu (teilweise Ni und Co) wurden mit ICP-AES und As, Cd, Cu, Ni und Co mit der Graphitrohrfurnace-AAS bestimmt.

Ultrafiltrate von Extrakten wurden direkt analysiert. Ergänzende Analysen betrafen die Totalanalyse nach Druckaufschluß mit Fluorwasserstoffsäure-Salpetersäure, bzw. die direkte Feststoffanalyse von feingemahlener, in verdünnter Salpetersäure + 0,1 % Triton-X100 suspendierten Proben nach der "Slurry-Technik".

Key words

ICP-atomic emission spectrometry; graphite furnace atomic absorption spectrometry; trace elements in soil; microwave digestion; slurry analysis

Trace Element Analysis by Atomic Spectrometry in Suspensions from Extractive Treatment of Contaminated Soils

Hermann O. Haug, Frank W. Geyer, Hermann Köhler

Abstract

The sample preparation and analytical determination of trace elements by atomic spectrometry is described for samples from the extractive treatment of contaminated soils. To be analysed were alkaline and acid extraction and wash solutions in the form of suspensions (with particle size < 2 µm) and the washed soils as residue. Acid digests were prepared by microwave-heated high-pressure digestion employing nitric acid for soils, residues, as well as the suspensions. The elements Pb, Zn, Fe, Mn, Cu (partly Ni and Co) were measured with ICP-AES, and As, Cd, Cu, Ni, and Co using GF-AAS, respectively.

Ultrafiltrates were analysed directly. Total analyses of some samples were achieved by high-pressure dissolution with hydrofluoric acid-nitric acid solutions or by solids analysis of finely powdered samples using the slurry technique with GF-AAS in dilute nitric acid + 0.1 % Triton-X100.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimenteller Teil	3
2.1 Reagenzien	5
2.2 Probenvorbehandlung und chemischer Aufschluß	5
Säureauszug von Bodenproben und festen Rückständen	
Totalaufschluß mit Fluorwasserstoffsäure	
Säureauszug von Suspensionen	
Königswasserauszug von Feststoffen	
2.3 Atomemissionsspektrometrie	7
2.4 Atomabsorptionsspektometrie	8
3. Ergebnisse	10
Verhalten alkalischer Extrakte in der GF-AAS	
3.1 Einsatz des Salpetersäure-Druckaufschlusses für Bodenproben, Extrakte und Rückstände	11
Totalaufschluß mit Fluorwasserstoffsäure	
3.2 Analyse von Fein- und Ultrafiltraten	14
3.3 Slurry-AAS	16
Vorversuche zur Stabilisierung der Suspensionen	
Direktbestimmung durch Probenaufgabe als Suspension	
4. Literaturverzeichnis	20

1. Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen zur extraktiven Wäsche von kontaminierten Böden^{*)} war die analytische Bestimmung einiger toxischer Spurenelemente und Übergangsmetalle angefordert worden. Die vorliegende Arbeit beschreibt die notwendige Methodenanpassung und analytische Durchführung der Bestimmungen.

Nach geeignetem Naßaufschluß zur Mineralisierung der Proben kamen als Analysemethoden die ICP-Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES) und die Graphitrohrofen-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS) für die niedrigen Elementkonzentrationen zum Einsatz.

Bei der Analytik von Bodenproben ist es von großem Interesse zwischen anthropogenen Einträgen bzw. Verunreinigungen mit toxischen Elementen und Verbindungen und den festgebundenen geogenen Bestandteilen zu unterscheiden. Eine Totalanalyse, die die Summe der Bestandteile liefert, ist daher häufig nur von begrenztem Interesse. Eine solche Analyse des Gesamtgehalts eines Elements liegt vor bei

- vollständigem Auflösen der Feststoffteilchen.
- der direkten Feststoffanalyse in einer suspendierten Probe in der AAS ("Slurry-AAS")

Bei Kontaminationen mit toxischen Elementen werden meist die maximal pflanzenverfügbaren Anteile der Elemente durch einen Säureauszug erfaßt, insbesondere

- mit dem Königswasserauszug (nach DIN 38414, Teil 7 /1/),
- alternativ durch Druckaufschluß mit Salpetersäure.

Der Säureauszug mit Königswasser erfolgt unter Rückflußkochen bei Normaldruck, hat aber den Nachteil, daß durch den hohen Salzsäureanteil der Aufschlußlösungen die direkte Bestimmung einiger Elemente mit der Graphitrohrofen-AAS stark gestört werden kann, so daß weitere chemische Trennschritte erforderlich wären. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit mit einem Salpetersäureauszug in einem mikrowellenbeheizten Druckaufschluß gearbeitet.

^{*)} Versuchsdurchführung N. BOUKIS, G. FRANZ, W. RÖSCH,
Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1991-92)

Beim Säureauszug mit Salpetersäure oder Königswasser bleibt ein Rückstand von Siliziumdioxid und geringen Mengen unlöslicher Oxidphasen. Rückstandsfreie Lösungen können durch Zusatz von Fluorwasserstoffsäure zum Salpetersäure-Druckaufschluß erhalten werden.

Die direkte Feststoffanalyse in Suspensionen ist als "Slurry-Technik" in der Graphitrohr-ofen-AAS attraktiv. Hierzu wird die konventionelle Technik für die Zufuhr flüssiger Proben mit Probewechsler und automatischer Pipettierung eingesetzt, um das suspendierte Probenmaterial zur Analyse in den Graphitrohröfen zu transferieren. Wesentlich ist nun, ein repräsentatives Aliquot in den Ofen zu injizieren. Hierzu müssen die Suspensionen für die automatische Probenaufgabe über einen genügend langen Zeitraum stabil bleiben. Dies ist in der Regel für das Teilchenspektrum der Sand- und Schlufffraktion nur schwer zu erreichen. Zusätze zur Dichte- und Viskositätserhöhung der flüssigen Phase /2/ lösten das Problem nur teilweise, die Meßergebnisse streuen stark.

Eine wesentliche Verbesserung brachte eine unmittelbar vor der Probenaufgabe wiederholte Durchmischung der Probe. M.S. EPPSTEIN et al. /3/ und N.J. MILLER-IHLI /4, 5/ verwendeten eine Ultraschallmischsonde zum Aufrühren der Suspensionen in den Probebechern des Autosamplers vor der Probenaufgabe. Die Autoren beschrieben einen synchronisierbaren Mechanismus für das automatische Eintauchen der Ultraschallsonde. Die Methode habe zu gut reproduzierbaren Analyseergebnissen geführt.

2. Experimenteller Teil

In Abb. 1 ist aufgeführt, daß bei der Wäsche von kontaminierten Böden mit Extraktions- und Waschlösungen*) folgende Stoffgruppen routinemäßig zur Analyse kamen:

- kontaminierter Boden als Ausgangsmaterial
- gewaschener Boden als Rückstand
- alkalische und saure Extrakte und Waschlösungen als Suspensionen.

Die Suspensionen enthielten Feststoffe mit $< 2 \mu\text{m}$ Partikelgröße (Tonteilchen und Huminstoffe), die beim Zentrifugieren der Extraktions- bzw. Waschlösungen nicht abgetrennt werden. Bei längerem Stehen vergrößern sich die Teilchen und es entsteht ein Bodensatz.

Vom Ausgangsmaterial und Rückstand wurde ein Säureauszug durch Druckaufschluß mit konz. Salpetersäure (mit H_2O_2 -Zusatz als Oxidationsmittel) hergestellt. Der Druckaufschluß wurde anstelle des sonst üblichen Königswasserauszugs /1/ (Kochen am Rückfluß mit HNO_3/HCl) bevorzugt, um Störungen durch Chlorid in den nachfolgenden Messungen zu vermeiden. Bei beiden Methoden bleibt Siliziumdioxid und geringe Mengen anderer unlöslicher Oxidphasen als Rückstand.

Wurde für Vergleichszwecke ein Totalaufschluß von Bodenproben bzw. Rückständen oder von den Suspensionen gefordert, so wurde durch Zusatz kleiner Mengen Fluorwasserstoffsäure zur Aufschlußsäure eine rückstandsfreie Lösung erhalten, wobei die Silikatstrukturen der Feststoffe aufgelöst wurden. Überschüssige HF wurde durch Borsäure komplexiert. Beide können jedoch in der GF-AAS bei Deuterium-Untergrundkompensation zu erheblichen Störungen führen, insbesondere bei Absorptionslinien $< 200 \text{ nm}$.

Im Sinne vergleichbarer chemischer Vorbehandlung wurden auch die Suspensionen der Extraktions- und Waschlösungen einem mikrowellenbeheizten Druckaufschluß mit konz. HNO_3 unterworfen.

In einigen zusätzlichen Experimenten waren die beim Zentrifugieren des aufgeschlammten Bodens nicht abgetrennten Feinteile durch stufenweise Ultrafiltration

*) Versuchsdurchführung: N. BOUKIS, G. FRANZ, W. RÖSCH;
Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1991-92)

|----- ANALYTIK ----->

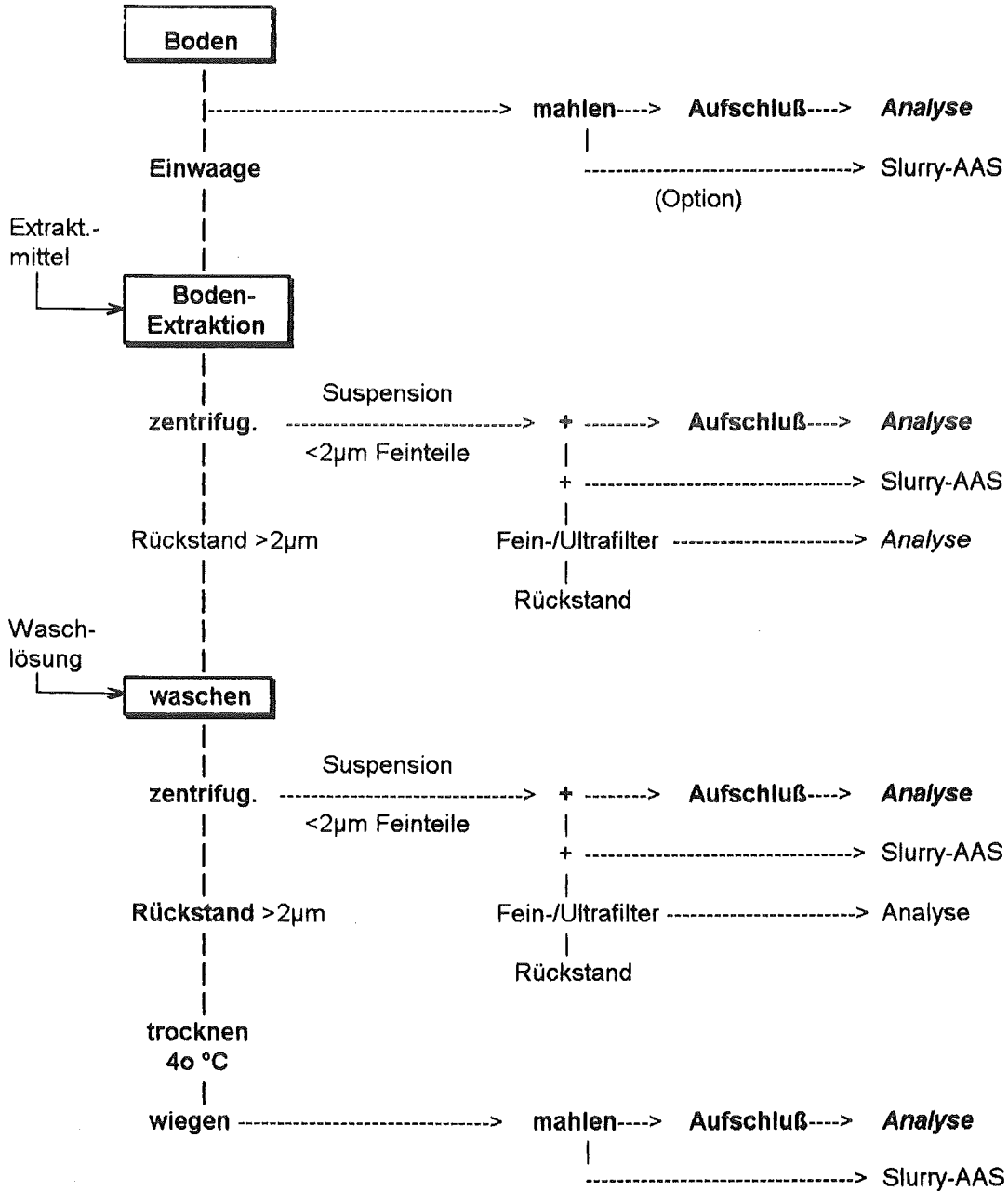


Abb. 1 Analytik im Fließschema der Extraktion kontaminierter Böden einschließlich der Optionen Fein-/Ultrafiltration und Slurry-AAS

abgetrennt worden. In den so gereinigten Lösungen wurden die Anteile der gesuchten Elemente direkt (ohne chemischen Aufschluß) analysiert.

2.1 Reagenzien

Für die Probenvorbereitung und Verdünnung kamen folgende Reagenzien in suprapur Qualität (Fa. Merck) zum Einsatz: konz. HNO_3 (65 %), konz. HCl (30 %), konz. HF (40 %;), H_2O_2 (30 %). Reinstwasser (mit 18 MOhm reziproker Leitfähigkeit) wurde aus einem Milli-Q System (Fa. Millipore) entnommen.

2.2 Probenvorbehandlung und chemischer Aufschluß

Die bei 110 °C getrockneten Bodenproben bzw. festen Rückstände wurden mit einer Wolframcarbid-Labormühle (Fa. Retsch) fein gemahlen. Eine Überprüfung der Teilchengrößen mit einem Partikelmessgerät ergab routinemäßig erreichbare Korngrößen von < 15 µm.

Der chemische Naßaufschluß erfolgte in mikrowellenbeheizten Hochdruckaufschlußgefäßen aus PTFE (System MLS mit HP-80 Gefäßen der Fa. Büchi). Die mit den Proben in Berührung kommenden PTFE-Inneneinsätze (und PTFE-Deckel) wurden zur Reinigung einen Tag in 1 M HNO_3 gelagert, 6 h ausgedämpft, mit Reinstwasser gespült und bei 110 °C getrocknet.

Säureauszug von Bodenproben und festen Rückständen

Die Einwaage von $0,500 \pm 0,002$ g Bodenprobe oder festem Rückstand erfolgte direkt in die herausnehmbaren Inneneinsätze. Die Proben wurden mit

4,5 mL konz. HNO_3 und 0,5 mL H_2O_2 (30 %)

versetzt und die Gefäße verschlossen. Der Aufschluß in jeweils 6 Gefäßen gleichzeitig wurde in 3 Schritten durchgeführt:

- 1) 20 min bei geringer Leistung (max. 300 W);
- 2) Abkühlen und Öffnen der Gefäße zur Druckentlastung (Abblasen von CO_2), Zugabe von 1 mL konz. HNO_3 ;
- 3) 16 min bei mittlerer Leistung (max. 600 W).

Durch Gewichtskontrolle der Druckgefäße vor und nach den Aufheizenschritten wurde sichergestellt, daß kein Abblasen durch Überdruck erfolgte bzw. in Schritt 2 bei der Druckentlastung keine Verluste entstanden. Die Aufschlußlösung wurde in gereinigte 25 mL Glasmeßkolben überführt und mit ultrareinem Wasser auf 25 mL aufgefüllt. Diese Probenlösungen wurden dann durch eine 0,45 µm Filterpatrone filtriert, in Polypropylen-Flaschen (Fa. Zinsser) überführt und zur Analyse gegeben.

Totalaufschluß mit Fluorwasserstoffsäure

Beim Gesamtaufschluß wurden 0,500 g festes Probenmaterial mit 4,5 mL konz. HNO_3 , 0,5 mL konz. HF (40 %) und 0,5 mL H_2O_2 (30 %) versetzt und im PTFE-Hochdruckgefäß in 3 Schritten durch Mikrowellenheizung wie beim Salpetersäureauszug aufgeschlossen. Den Aufschlußlösungen wurde ein geringer Überschuß Borsäure zur Komplexbildung von Fluorid zugesetzt. Die Lösungen waren rückstandsfrei und mußten nicht filtriert werden.

Säureauszug von Suspensionen

Für den Salpetersäureauszug der Suspensionen der Extraktions- und Waschlösungen wurden jeweils 3 mL frisch aufgeschüttelte Probe in die PTFE-Inneneinsätze pipettiert. Nach Zugabe von

3 mL konz. HNO_3 und 0,5 mL H_2O_2 (30 %)

wurden die Gefäße verschlossen und mit der Mikrowelle in 2 Schritten wie folgt beheizt:

- 1) 20 min bei geringer Leistung (max. 300 Watt)
- 2) 8 min bei mittlerer Leistung (max. 500 W).

Königswasserauszug von Feststoffen

Vom getrockneten und gemahlten Probenmaterial wurden 3,00 g mit Königswasser

21 mL konz. HCl + 7 mL konz. HNO_3

behandelt und 2 Stunden lang bei Siedetemperatur am Rückfluß gehalten. Der Rückflußkühler wurde nach dem Abkühlen mit 10 mL 0,1 M Salpetersäure gespült, die Lösung mit dem Königswasserauszug vereinigt und im Meßkolben auf 100 mL aufgefüllt. Diese Lösung wurde durch eine 0,45 µm Filterpatrone filtriert und in eine PP-Probeflasche überführt.

Direkte Feststoffanalytik mittels GF-AAS durch "Slurry-Technik"

Für die Direktanalysen durch Probenaufnahme als Suspension wurden die wässrigen Suspensionen mit 0,05 bis 0,1 % Triton-X100 versetzt und durchgemischt. Ähnlich wurden feingemahlene Feststoffe eingewogen, mit 0,1 M HNO₃ + 0,1 % Triton-X100 versetzt und durchgemischt. Diese Suspensionen waren für mehrere Minuten stabil und Aliquote konnten entweder unverdünnt oder nach Verdünnung mit einer entsprechenden Menge 0,1 M HNO₃ + 0,1 % Triton-X100 in die 1 mL-Probenbecher der AAS pipettiert werden. Unmittelbar vor der automatisch gesteuerten Probeaufnahme wurde sodann die Probe im Probewechsler durch mehrmaliges Aufziehen in eine 1mL-Eppendorff-Pipette von Hand durchgemischt und dies vor jeder Einzelmessung wiederholt. Durch Wechseln der Wegwerfspitzen wird eine Kontaminationsverschleppung vermieden.

2.3 Atomemissionsspektrometrie

Die Messungen erfolgten mit dem sequentiellen ICP-AES. Die Geräte- und Betriebsparameter finden sich in Tab. 2.1.

Tab. 2.1 Instrumentelle Parameter des ICP-AES

Sequentielles Spektrometer	Jobin Yvon JY 70
Monochromator	HR 1000 (1 m Czerny Turner)
Gitter	3600 Striche/mm (holographisch)
mittlere Beobachtungshöhe	13 mm oberhalb Spule
Generatorleistung	1200 W (40.48 MHz)
Coatergas	0,28 L/min Ar
Plasmagas	15 L/min Ar
Zerstäubergas	0,5 L/min Ar
Zerstäuber	Hildebrand Grid (Philips)
Probenzufuhr (peristaltische Pumpe)	1,0 mL/min
Datenverarbeitung	Spectralink mit IBM PS/2

Die Bestimmung der Elemente Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn (und teilweise Cr) erfolgte auf den in Tab. 2.2 aufgeführten Emissionslinien. Zur Kalibrierung wurden ICP-Standardlösungen der Fa. Johnson Matthey (Alfa Products) verwendet und in geeigneter Verdünnung je 3 Standards im Konzentrationsbereich des Elements gemessen.

Je 5 Wiederholungsmessungen bei Standards und 3 bei den Proben ergab eine Standardabweichung von ca. 2 % . Zur Kontrolle wurde nach jeder 10. Probe ein Mehrelementstandard mitgemessen.

Tab. 2.2 Wellenlängen der verwendeten Emissionslinien

Emissionslinie	Wellenlänge [nm]	Arbeitsbereich [ng/mL]	
		BEC*	höchster Std.
Co II	228.616	4	1000
Cr II	205,552	50	2500
Cu I	324.754	5	500
Fe II	259.940	1000	25000
Mn II	260.569	2	500
Ni II	231.604	2	500
Pb II	220.353	3	1000
Zn II	206.200	7	1000

*) BEC = background equivalent concentration

2.4 Atomabsorptionsspektrometrie

Messungen in den niedrigeren Konzentrationsbereichen wurden mit dem höher empfindlichen Graphitrohrfen-Atomabsorptionsspektrometer durchgeführt. Eine Zusammenstellung der Parameter von Instrument und Graphitrohrfen wird in Tab. 2.3 gegeben. Grundsätzlich wurde bei allen Elementen mit Deuterium-Untergrundkompensation gearbeitet. Zur Minimierung von Matrixeffekten in der GF-AAS wurde von der Plattform unter Zusatz von Pd/Mg-Nitrat-Modifizier atomisiert und das Meßsignal über die Peakfläche ausgewertet.

Die Bestimmung der Kalibrierfunktion bzw. Messung der Proben erfolgte durch 2-fache Wiederholungsmessung unter der "Quality Control Protocol" Software (Fa. Varian) nach den Erfordernissen der US-EPA. Sie bewirkt u.a. eine automatische Reduktion des Probevolumens bei zu hoher Konzentration, wiederholt Messungen, deren Präzision nicht innerhalb einer vorher definierten Grenze liegt und berechnet die Wiederfindungsraten bei Qualitätskontrollstandards.

Tab. 2.3 Parameter von Instrument und Ofen der GF-AAS

SpectraAA-400 Atomabsorptionsspektrometer (Varian Techtron, Australia)

GTA-96 Graphitrohrofen mit programmierbarem Probengeber

Deuterium Untergrundkompensation

Einsatz pyrolytisch-beschichteter Graphitrohre mit eingelegter pyrolytischer Graphitplattform

Schutzgas Ar mit 3 L min^{-1} während des Temperaturprogramms des Graphitofens und

Gasstop während des Atomisierungsschritts

Zusatz von Pd/Mg-Modifizier ($5 \mu\text{L}$, entsprechend $15 \mu\text{g Pd} + 1.6 \mu\text{g Mg}$)

Probenvolumen 5 bis $10 \mu\text{L}$

Temperaturprogramm: aufgeben und trocknen von Probe und Modifizier
 veraschen: Cd $800 \text{ }^\circ\text{C}$; Pb $1000 \text{ }^\circ\text{C}$; As, Cu, Co, Ni $1300 \text{ }^\circ\text{C}$
 atomisieren: Cd $2300 \text{ }^\circ\text{C}$; übrige $2500 - 2600 \text{ }^\circ\text{C}$
 ausheizen bei $2650 \text{ }^\circ\text{C}$;

 alkalische Proben und Slurries wurden auf die vorgewärmte
 Plattform ($140 \text{ }^\circ\text{C}$) aufgegeben

Zur Kalibrierung wurden ICP-Standardlösungen der Fa. Johnson Matthey (Alfa Products) verwendet, von denen Stammlösungen mit $10 \mu\text{g/mL}$ hergestellt wurden. Verdünnungen hiervon auf den Konzentrationsbereich 10 bis 200 ng/mL wurden täglich frisch angesetzt. In Tab. 2.4 sind die optimierten Arbeitsbereiche für die Elemente As, Cd, Co, Cu, Ni und Pb zusammengestellt, für die geeignete Verdünnungen der Probenlösungen von Fall zu Fall hergestellt werden mußten.

Tab. 2.4 Meßbereiche bei Atomisierung von der Plattform, mit Pd/Mg-Modifizier und Peakflächenregistrierung

Element	Wellenlänge [nm]	Arbeitsbereich [ng/mL]	Kalibrierfunktion
As	197,2	40 - 200	gerade
Cd	228,8	1 - 10	gekrümmt
Co	240,7	8 - 100	wenig gekrümmt
Cu	327,4	6 - 200	gerade
Ni	232,0	8 - 100	gerade
Pb	283,3	8 - 100	gerade

3. Ergebnisse

Verhalten alkalischer Extrakte in der GF-AAS

Bei der Probenaufgabe in der GF-AAS gab es mit den alkalischen Extrakten große Schwierigkeiten. Sowohl bei den alkalischen Suspensionen, als auch bei deren Aufschlußlösungen nach dem Säureaufschluß bildeten sich kugelförmige am PTFE-Schlauch des automatischen Probegebers haftende Tropfen, die vielfach nicht auf der Graphitplattform abgelegt wurden, sondern beim Zurückgehen des Probearms an der Eintrittsöffnung des Graphitrohrs abgestreift wurden. Teilweise wurde auch beobachtet, daß die Probelösung unter die Plattform kroch.

Abhilfe konnte durch Zusatz von 0,05 - 0,1 % Triton X100 erreicht werden. Im Falle der Aufschlußlösungen der alkalischen Extrakte war eine befriedigende Probenaufgabe durch den Triton-Zusatz möglich. Im Falle der direkten Aufgabe der alkalischen Suspensionen ("Slurry-AAS") war sowohl der Triton-Zusatz erforderlich, als auch ein Vorheizen der Plattform auf ca. 140 °C ("Heißinjektion"), um ein gleichmäßiges Ausbreiten des Tropfens auf der Plattform zu erreichen.

3.1 Einsatz des Salpetersäure-Druckaufschlusses für Bodenproben, Extrakte und Rückstände

Für die routinemäßige Bestimmung von Spurenelementen in der extraktiven Bodenwäsche konnte als Kontrollmöglichkeit nur die Summenbilanz von Extrakten, Waschlösungen und Rückstand herangezogen werden. Dies setzt voraus, daß sowohl die Suspensionen als auch der Rückstand dem gleichen Aufschlußverfahren unterworfen werden.

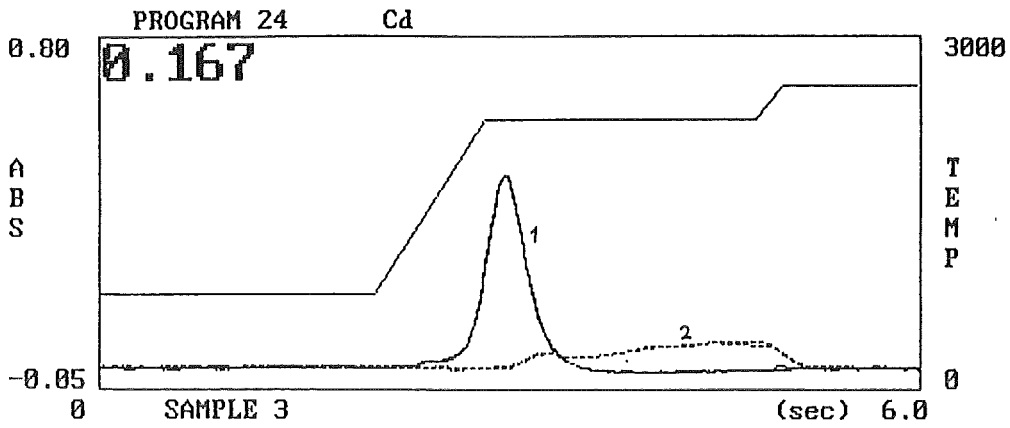
Bei der Bestimmung von toxischen Spurenelementen in kontaminierten Böden wird häufig der in Königswasser lösliche Anteil angegeben. Beim Königswasserauszug (nach DIN 38414, Teil 7 /1/) wird die Bodenprobe mit einer 3:1 v/v konz. HCl / konz. HNO₃ - Mischung aufgeschlossen. Chemisch handelt es sich um einen Säureauszug, bei dem

unlösliches Siliziumdioxid ($\text{SiO}_2 \cdot \text{hydrat}$) und einige refraktäre Oxidphasen im Rückstand bleiben. Da die Aufschlußlösung eine erhebliche Konzentration an Salzsäure (und Chlorid) enthält, muß für einige Elemente mit Störungen bei der direkten Messung mit der GF-AAS gerechnet werden.

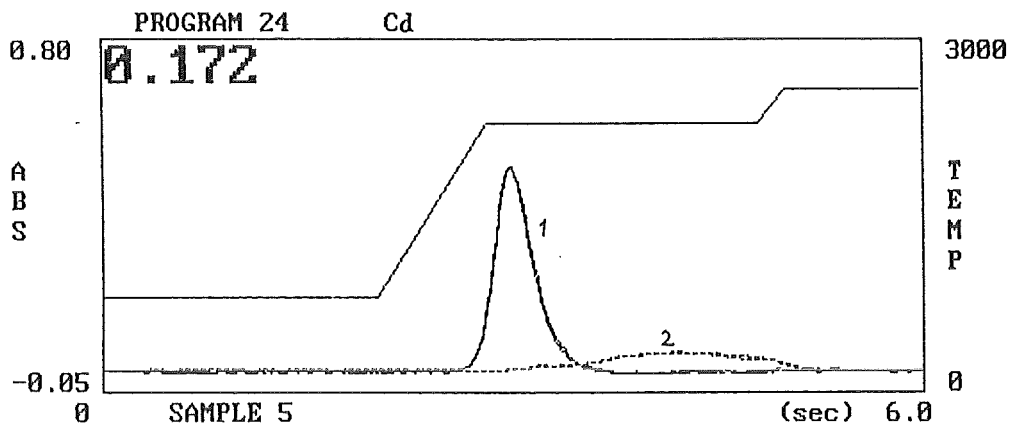
Als alternativer Säureauszug wurde ein mikrowellen-beheizter Druckaufschluß mit konz. HNO_3 (und H_2O_2 -Zusatz als Oxidationsmittel) in PTFE-Hochdruckgefäßen gewählt. Die Aufschlußlösungen wurden direkt oder nach geeigneter Verdünnung durch ICP-AES und GF-AAS gemessen. Für die oben erwähnte Bilanzierung der Elementgehalte in den verschiedenen Fraktionen der Bodenwäsche und des Rückstands, wurden 3 mL Aliquote der Suspensionen der Extrakte und Waschlösungen, die zum Teil einen erheblichen Feststoffanteil mitführten, ebenfalls mit dem mikrowellenbeheizten Druckaufschluß mit konz. HNO_3 (und H_2O_2 -Zusatz) aufgeschlossen.

In Tab. 3.1 sind vergleichende Beispiele mit den zertifizierten Standardreferenzmaterialien BCR CRM-142 ("light sandy soil") und CRM-143 ("sewage sludge amended soil") für den Säureauszug mit HNO_3 -Druckaufschluß bzw. mit Königswasser aufgeführt. Danach geht mit dem mikrowellenbeheizten HNO_3 -Druckaufschluß teilweise eine höhere Konzentration der hier ausgewählten Elemente in Lösung als mit dem Königswasserauszug.

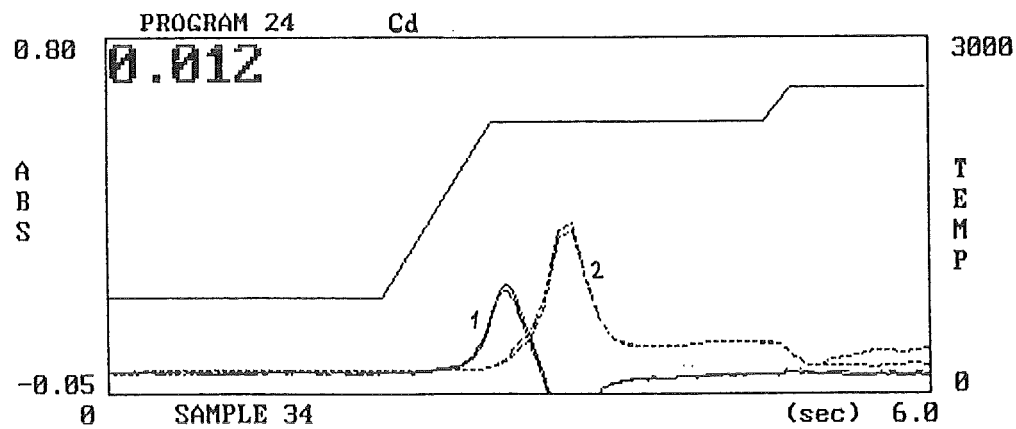
Im Falle der Cd-Bestimmung mit der GF-AAS werden in den HCl-haltigen Aufschlußlösungen des Königswasserauszugs nicht auswertbare Doppelpeaks oder eine Überkompensation durch die Deuterium-Untergrundkorrektur beobachtet. Eine Überkompensation trat auch in den salpetersauren Aufschlußlösungen von CRM-142 auf, sowie bei Rückständen der extraktiven Wäsche eines der untersuchten kontaminierten Böden. Wie Abb. 2 zeigt, erfolgte der Anstieg des Untergrunds zeitlich erst nach dem Peakmaximum des Cd-Meßsignals, d.h. eine Auswertung über die Peakhöhe wird nicht durch die Überkompensation gestört. In diesem Falle erlaubte also die Aufzeichnung der Signalgrafiken eine nachträgliche Auswertung im Peakhöhenmodus. Diese neuerdings für das Varian AAS-Gerät zur Verfügung stehende Registrierung der Signalgrafiken leistet bei der Beurteilung von Signal und Untergrund gute Dienste und sollte insbesondere bei der Bestimmung von As und Cd in matrixbelasteten Proben verwendet werden.



A



B



C

Abb. 2 Cd-Bestimmung im HNO_3 -Säureauszug; Cd-Signal (1) und Untergrund (2):
 (A) Rückstand von Boden "P"; (B) Boden "K", Verdünnung 1:50;
 (C) Rückstand von Boden "K", unverdünnt

Tab. 3.1 Mikrowellenbeheizter HNO₃-Druckaufschluß im Vergleich zum Königswasserauszug bei Standardreferenzmaterialien

Elem.	BCR CRM-142			BCR CRM-143		
	zertifiziert [µg/g]	gefunden [µg/g]		zertifiziert [µg/g]	gefunden [µg/g]	
		Druckauf.	Königsw.		Druckauf.	Königsw.
GF-AAS:						
As	*	10,5	8,2	*	10,7	13,1
Cd	0,25 ± 0,09	0,29	Üb.kom.	31,1 ± 1,2	29,2	Üb.kom.
Cu	27,5 ± 0,6	25,9	13,7	236,5 ± 8,2	238	137
ICP-AES:						
Cu	27,5 ± 0,6	20,2	22,9	236,5 ± 8,2	233	165
Cr	[74,9]	43,8	33,1	[228]	163	103
Co	[7,9]	5,4	5,8	[11,8]	8,2	5,2
Ni	29,2 ± 2,5	21,3	19,7	99,5 ± 5,5	83,5	47,3
Fe [19600]		17500	14970	[26200]	24300	15930
Pb	37,8 ± 1,9	26,0	27,6	1333 ± 39	969	657
Zn	92,4 ± 4,4	63,7	57,0	1272 ± 30	1020	567

Üb.kom. = Überkompensation

[] } Informationswerte sind in Klammer gesetzt

Totalaufschluß mit Fluorwasserstoffsäure

Zur Absicherung der Ergebnisse mit dem mikrowellenbeheizten HNO₃-Druckaufschluß wurden einige Totalaufschlüsse mit Zusatz von Fluorwasserstoffsäure durchgeführt. Die erhaltenen Aufschlußlösungen waren klar und rückstandsfrei, da durch den HF-Zusatz die Silikate vollständig gelöst wurden.

Die Ergebnisse sind für einen Boden, die Suspension eines Extrakts und einen Rückstand in Tab. 3.2 zusammengestellt. Aliquote der Proben waren jeweils in einem mikrowellenbeheizten Druckaufschluß mit HNO₃ (H₂O₂-Zusatz) bzw. mit HNO₃/HF (H₂O₂-Zusatz) behandelt worden. Die Bestimmungen von As, Cd, Cu, Pb und Zn lieferten innerhalb einer Abweichung von ca 5 % praktisch übereinstimmende Werte.

Tab. 3.2 Mikrowellenbeheizter Druckaufschluß mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ im Vergleich mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ als Totalaufschluß

Probe	Aufschluß	GF-AAS			ICP-AES		
		As	Cd	Cu	Cu	Pb	Zn
Boden [$\mu\text{g/g}$]							
	HNO_3	66,5	3,27	85,2			
	HNO_3/HF	64,1	3,29	89,5			
saurer Extrakt [$\mu\text{g/mL}$]							
	HNO_3	0,99	0,25	8,85	8,71	395	19,2
	HNO_3/HF	1,03	0,23	8,75	9,20	396	20,8
Rückstand [$\mu\text{g/g}$]							
	HNO_3	51,8	0,53	54,4	58,8	958	440
	HNO_3/HF	(54)*	0,58	55,0	59,2	922	442

* = Störung durch Untergrund

3.2. Analyse von Fein- und Ultrafiltraten

Bei der Bestimmung von Spurenelementen in Suspensionen der alkalischen oder sauren Extrakte ist es von Interesse festzustellen, ob die gemessenen Elementanteile in Lösung vorliegen, oder an die feinen Feststoffteilchen und Kolloide gebunden sind. Aus einer Versuchsreihe zur stufenweisen Abtrennung der Feststoffe (Tonteilchen und Huminstoffe) durch Fein- und Ultrafiltration*) kamen die jeweiligen Filtrate zur Analyse; die Filtrerrückstände waren mengenmäßig zu gering. Von den Filtraten, die durch $0,2 \mu\text{m}$ Feinfilter und durch Ultrafiltrationsröhrchen (mit 10 000 und 3000 Dalton) erhalten worden waren, wurden Aliquote direkt ohne chemischen Aufschluß mit ICP-AES und GF-AAS gemessen. Somit lag bei diesem Verfahren eine Gesamtanalyse der betreffenden Elemente in den Filtraten vor.

*) Durchführung der Versuche: N. BOUKIS, G. FRANZ, W. RÖSCH;
Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1991-92)

Die Ergebnisse zweier Beispiele, aufgeführt in Tab. 3.3, zeigen, im Vergleich zum Salpetersäureauszug der nicht filtrierten Suspensionen keine durch die Proben-
vorbehandlung bedingten signifikanten Unterschiede.

Die Analysen zeigen, daß in der alkalischen Extraktion nur As in Lösung geht, die
Elemente Cd, Ni, Fe, Pb, Zn und teilweise Cu von den Feststoffen getragen werden.
Bei der sauren Extraktion findet man die Elemente der Tab. 3.3 fast vollständig in der
Lösung.

Tab.3.3 Analyse von Fein- und Ultrafiltraten alkalischer und saurer Extrakte¹⁾

Probe	Konzentration [$\mu\text{g/mL}$]							
	As AAS	Cd AAS	Cu AAS	Co AAS	Ni AAS	Fe ICP	Pb AAS	Zn ICP
alkalische Extraktion								
Aufschlußlösung:								
Probe 1	2,36	0,17	5,9	0,75*	2,1*	32,3	42,8	7,3
Filtrate:								
1 a)	2,38	0,03	5,94	0,06	0,39	7,7	8,32	0,23
1 b)	2,50	<0,01	3,22	<0,05	0,25	<1	1,80	0,27
1 c)	2,26	<0,01	2,12	<0,05	<0,06	<1	1,0	0,19
saure Extraktion								
Aufschlußlösung:								
Probe 2	0,34	0,18	3,25	<0,14*	<0,8*	547	175*	35,3
Filtrate:								
2 a)	0,19	0,17	2,59	0,86	0,89	487	163*	30,2
2 b)	0,21	0,18	3,05	0,52	0,95	400	134*	25,4
2 c)	0,29	0,16	2,85	0,50	0,35	359	134*	24,3

*) Messung mit ICP-AES

a) Feinfilter 0,2 μm b) Ultrafilter 10 000 Dalton c) Ultrafilter 3000 Dalton

¹⁾ Filtrationsversuche: N. BOUKIS, G. FRANZ, W. RÖSCH (1991-92)

3.3 Slurry-AAS

Eine Direktbestimmung der Elemente in den Suspensionen (Slurries) der Extrakte wurde nur mit der GF-AAS untersucht, beim ICP war uns das Risiko einer Verstopfung des Zerstäubers zu groß.

Vorversuche zur Stabilisierung der Suspensionen

Die mittlere Dichte der eingesetzten Böden lag bei $2,6 \text{ g cm}^{-3}$. Es war daher zu erwarten, daß sich wäßrige Suspensionen auch von feingemahlenden Bodenproben rasch absetzen. Für mehrere Wiederholungsmessungen einer Probe müßte die Suspension mindestens 20 min unverändert stabil bleiben oder vor jeder automatischen Probeaufgabe durchgemischt werden. Bodenproben und feste Rückstände wurden mit einer Wolframcarbid-Labormühle (Fa. Retsch) fein gemahlen; Teilchengrößen von $<15 \text{ }\mu\text{m}$ konnten routinemäßig erreicht werden.

M. HOENIG, et al. /2/ verwendeten zur Stabilisierung der Suspensionen von Sedimenten und Böden eine Mischung von Glycerin (87 %ig) und Wasser 4 + 1, die auch für eine weitere Verdünnung bei hoher Analytkonzentration verwendet wurde. Wir stellten mit dem Standardreferenzmaterial IAEA Soil-7 fest, daß sich nach 1 h ca. 50 % vom Feststoff abgesetzt hatte. Die Proben wurden daher unmittelbar vor der automatischen Probenaufgabe von Hand durchgemischt. Nach mehreren Messungen wurde ein Anstieg des Blindwerts und eine Kontaminationsverschleppung durch den PTFE-Schlauch des Probegebers in die Blanklösung beobachtet. Die Wiederholmessungen wiesen eine relative Standardabweichung von 30 % auf.

Direktbestimmung durch Probenaufgabe als Suspension

Zum Aufrühren der Suspensionen in den Probebechern des Autosamplers verwendeten M.S. EPPSTEIN et al. /3/ und N.J. MILLER-IHLI /4, 5/ eine Ultraschallmischsonde, die unmittelbar vor jeder Probenaufgabe automatisch in den Probebecher eingetaucht wurde. Die mit 0,04 bis 0,1 % Triton-X100 versetzten wässrigen Suspensionen waren zuvor bei der Probenvorbereitung und Aliquotierung mehrere Minuten gerührt oder mit Ultraschall gemischt worden.

Eine Ultraschallsonde mit feiner Spitze, die für die 1 mL Probebecher des AAS geeignet wäre, stand zum Zeitpunkt der Experimente nicht zur Verfügung. Sie hätte bei unserem AAS-Gerät vor dem automatischen Pipettiervorgang des Probegebers von Hand für 10 - 20 sec in die Probenbecher eingetaucht werden müssen.

Als alternative Methode haben wir die 1 mL Proben im Probewechslers unmittelbar vor der automatisch gesteuerten Probeaufnahme durch mehrmaliges Aufziehen in eine 1mL-Eppendorff-Pipette durchgemischt und dies vor jeder Einzelmessung wiederholt. Durch Wechseln der Wegwerfspitzen wird eine Kontaminationsverschleppung vermieden. Der Vorgang der Durchmischung war allerdings nicht automatisierbar.

Um in die günstigen Arbeitsbereiche der Elemente in der GF-AAS zu kommen, wurden Aliquote der Slurry-Proben (Extrakte und Waschlösungen) kurz vor der Messung mit 0.1 M HNO_3 + 0.1 % Triton-X100 verdünnt, wobei sich folgende Richtwerte ergaben: As 1:10; Cd 1:10 bis 1:50; Cu 1:10 bis 1:20; Pb 1:100 bis 1:500. Die Stabilität der frisch durchgemischten Suspensionen (mit Teilchengrößen $<15 \mu\text{m}$) lag bei $>10 \text{ min}$.

Die Ergebnisse in Tab. 3.4 für die alkalischen Bodenextrakte und Waschlösungen und in Tab. 3.5 für die sauren Extrakte zeigen allgemein eine gute Übereinstimmung zwischen der Direktbestimmung in Suspension und deren Säureauszug durch Druckaufschluß mit HNO_3 . Die in Tab. 3.5 aufgetretene Diskrepanz bei Pb zwischen Slurry-AAS und ICP-Messung bei den gelösten Proben konnte nicht näher untersucht werden. Das Untergrundsignal war im Falle von Cd, Cu, und Pb sehr gering, beim As erscheint es zeitlich nach dem Meßsignal, die Deuterium-Untergrundkompensation arbeitete korrekt.

Beim Vergleich beider Methoden der Probenvorbereitung - Salpetersäureauszug bzw. direkte Bestimmung mittels GF-AAS aus den Suspensionen - lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Bestimmungen mit ICP-AES erfordern (wegen der Verstopfungsgefahr des Zerstäubers) eine Aufschlußlösung, die dann ebenfalls für die GF-AAS vorteilhaft eingesetzt werden kann. Mit beiden Geräten ist bei Probenaufgabe in Form von Lösungen ein vollautomatischer Betrieb möglich.
- Sollen in festen Bodenproben oder Suspensionen einige Elemente nur mit der GF-AAS bestimmt werden, ist eine Direktmessung der suspendierten Proben möglich.

Vor der Probenaufgabe muß die Suspension jeweils durchgemischt werden. Dies ist beim Varian AAS-Gerät nur von Hand möglich, und damit für die Slurry-AAS die automatische Probenzufuhr eingeschränkt.

In einigen Bodenextrakten und Rückständen mit erhöhtem Ni- und Co-Gehalt wurden beide Elemente sowohl mit ICP-AES als auch mit GF-AAS gemessen. Meistens wurden mit der AAS höhere Ni- und Co-Gehalte gefunden als mit der ICP-AES, ohne daß eine augenfällige Veränderung der Absorptionssignale durch Matrixeinflüsse festgestellt werden konnte. Es könnte möglicherweise eine spektrale Interferenz vorliegen, denn wie P. TITTARELLI et al. /6/ fanden, kann das Auftreten von strukturierten Molekülbanden durch verdampfendes SiO und Al₂C₂ bei hohem Si- und Al-Gehalt der Proben zu einem Problem bei der Untergrundkorrektur führen. Die strukturierten Molekülbanden treten verstärkt im Bereich 200 - 260 nm auf /6/ (Absorptionslinie von Ni 232 nm, bzw. Co 241 nm) und sind mit der Deuterium-Untergrundkorrektur weniger gut zu kompensieren als mit der Zeeman-Untergrundkorrektur. Spektrale Interferenzen können jedoch nicht durch die Methode der Standardaddition korrigiert werden.

Tab. 3.4 Vergleichende Bestimmung von As, Cd, Cu, Pb in alkalischen Extrakten direkt in Suspension (SL) bzw. in Aufschlußlösungen mit HNO₃ (Aufl.)

Probe	As [µg/mL]		Cd [µg/mL]		Cu [µg/mL]		Pb [µg/mL]	
	SL	Aufl.	SL	Aufl.	SL	Aufl.	SL	Aufl.
A	6,34	6,46	0,17	0,18	10,8	10,8	292	274
	1,01	0,92	0,01	--	1,34	1,34	41,8	43,5
B	5,77	5,72	0,14	0,15	11,7	11,2	169	173
	0,95	0,97	0,02	0,03	1,58	1,71	33,2	36,5
C	1,44	1,49	0,06	0,06	2,18	1,95	34,2	33,0
	2,44	2,48	0,10	0,08	3,13	2,98	69,4	69,5

Tab. 3.5 Vergleichende Bestimmung von As, Cd, Cu, Pb in sauren Extrakten direkt in Suspension (SL) bzw. in HNO₃-Aufschlußlösungen (Aufl.)

Probe	As [µg/mL]		Cd [µg/mL]		Cu [µg/mL]		Pb [µg/mL]	
	SL	Aufl.	SL	Aufl.	SL	Aufl.	SL	Aufl. ^{a)}
C	0,49	0,55	0,36	0,32	6,80	6,01	326	213
	0,09	0,10	0,07	0,06	0,80	0,80	42,2	31,2
D	0,15	0,18	<0,01	0,09	0,31	0,31	3,28	8,9
	0,11	0,17	<0,01	<0,01	0,20	0,24	2,48	10,5

a) Messung mit ICP-AES

4. Literaturverzeichnis

- / 1 / M. HOENIG, P. REGNIER, R. WOLLAST
J. Anal. At. Spectrom. 4 (1989) 631-4
- / 2 / "Schlamm und Sedimente (Gruppe S). Aufschluß mit Königswasser zur
nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen (S 7)"
DIN-38414, Teil 7 (Jan. 1983)
- / 3 / M.S. EPPSTEIN, G.R. CARNRICK, W. SLAVIN, N.J. MILLER-IHLI
Anal. Chem. 61 (1989) 1414-9
- / 4 / N.J. MILLER-IHLI
J. Anal. At. Spectrom. 4 (1989) 295-7
- / 5 / N.J. MILLER-IHLI
J. Anal. At. Spectrom. 3 (1988) 73-83
- / 6 / P. TITTARELLI, C. BIFFI
J. Anal. At. Spectrom. 7 (1992) 409-15