

**Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten
der Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS
in der Umweltanalytik**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Ulf Richter

aus Hamburg

Hamburg 1998

1. Gutachter : Prof. Dr. W. Dannecker
2. Gutachter : Prof. Dr. D. Rehder
Tag der letzten Prüfung : 16. November 1998

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom August 1992 bis August 1997 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. W. Dannecker im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Abteilung Angewandte Analytik, angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Dannecker danke ich herzlich für die freie Überlassung des Themas, für seine stets wohlwollende und anregend-kritische Förderung dieser Arbeit sowie für die gewährte Freizügigkeit zur Präsentation der Forschungsergebnisse auf entsprechenden Fachtagungen.

Für die unbürokratische Nutzungsmöglichkeiten der verwendeten AAS-Geräte möchte ich dem Institut für Angewandte Analytik - IFAA GmbH, namentlich Herrn Prof. Dr. W. Dannecker, Dank sagen.

Der Firma Perkin-Elmer GmbH, besonders Herrn W. Schrader, möchte ich für die unkomplizierte gerätetechnische Unterstützung mit der ETV sowie der Ultraschalleinheit danken. Dem BMFT/BMBF sei ebenfalls für die finanzielle Förderung der Arbeit gedankt.

Weiterhin möchte ich den Mitarbeitern der Umweltbehörde Hamburg, Amt für Umweltuntersuchungen, für die freundliche und hilfsbereite Zusammenarbeit danken, wobei besonderer Dank an Frau K. Bödecker, Herrn R. Wohnout sowie Frau Schumacher und Herrn U. Bochert geht.

Dank gebührt auch den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises, insbesondere den Damen Dr. A. Ulrich, T. Krugmann und N. Wieberneit und den Herren Dr. F.-B. Meyberg, C. Schäfer, G. Steinhoff, O. Haupt sowie allen anderen nicht namentlich genannten Mitarbeitern, die aktiv und passiv zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Und nicht zuletzt schulde ich besonders meiner lieben Frau und meiner Familie großen Dank für die stetige Unterstützung.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....	1
2. GRUNDLAGEN DER FESTSTOFFANALYTIK MITTELS SLURRY-GFAAS UND SLURRY-ETV-ICP-MS.....	2
2.1. EINSATZ DER SLURRY-TECHNIK BEI DER GFAAS UND DER ETV-ICP-MS	3
2.1.1. <i>Einführung in die Feststoff-Atomabsorptionsspektrometrie.....</i>	3
2.1.2. <i>Einführung in die Feststoff-ICP-MS/OES</i>	4
2.2. GRUNDLAGEN DER ELEMENTBESTIMMUNG IN FESTSTOFFEN	6
2.2.1. <i>Repräsentanz und Homogenität</i>	6
2.2.2. <i>Bedeutung der Extraktion</i>	7
3. PROBENVORBEREITUNG	8
3.1. VERLUSTE UND KONTAMINATION BEIM MAHLVORGANG.....	9
3.2. PROBENVORBEREITUNG AN BELEGTEN FILTERN : VERGLEICH FILTERSTANZEN UND FILTERMAHLEN	10
3.3. EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG DER SLURRY-ANALYSEN	11
3.4. VERWENDETE ANALYSEINSTRUMENTE	12
4. VOR- UND NACHTEILE ANDERER FESTSTOFFMETHODEN.....	12
5. ENTWICKLUNG VON METHODEN ZUR BESTIMMUNG VON SPUREN- ELEMENTEN IN UMWELTPROBEN MIT DER SLURRY-GFAAS.....	13
5.1. KALIBRIERUNG	13
5.2. ERWEITERUNG DES ARBEITSBEREICHES DURCH MESSUNG AUF UNEMPFLINDLICHEREN LINIEN	16
5.3. ENTWICKLUNG VON METHODEN ZUR BESTIMMUNG VON SELEN IN UMWELTPROBEN MIT DER SLURRY-GFAAS	20
5.3.1. <i>Experimentelles Vorgehen</i>	22
5.3.2. <i>Ergebnisse.....</i>	22
5.3.3. <i>Diskussion der Untergrundproblematik</i>	24
5.4. INTERNATIONALER RINGVERSUCH ZUR SOLID-SAMPLING-GFAAS.....	27
5.4.1. <i>Ergebnisse und Diskussion</i>	28
5.5. RINGVERSUCHSPROBE „HAMBURGER HAFENSCHLICK“	36
6. ENTWICKLUNG VON METHODEN ZUR BESTIMMUNG VON SPUREN- ELEMENTEN IN UMWELTPROBEN MIT DER SLURRY-ETV-ICP-MS.....	37
6.1. GRUNDLAGEN DER SLURRY-ETV-ICP-MS.....	37
6.1.1. <i>Beschreibung des ETV-ICP-MS-System</i>	39
6.1.2. <i>Kopplung und Aerosoltransport.....</i>	40
6.1.3. <i>ETV-spezifische Masseninterferenzen</i>	44
6.1.4. <i>ETV-Untergrundspektrum, Cl-Problematik.....</i>	46
6.1.5. <i>Methodenoptimierung für Multielementanalysen</i>	48
6.1.6. <i>Einsatz von Modifiern in der ETV-ICP-MS.....</i>	53
6.1.7. <i>Störungen durch den Modifiereinsatz</i>	57
6.2. ANALYTISCHE GÜTEZIFFERN : RICHTIGKEIT, PRÄZISION, NACHWEISGRENZEN	61
6.2.1. <i>Kalibration.....</i>	61
6.2.2. <i>Verwendung von internen Standards.....</i>	64
6.2.3. <i>Nachweisgrenzen.....</i>	66

7. ANWENDUNGSORIENTIERTE UNTERSUCHUNGEN MITTELS SLURRY-GFAAS UND SLURRY-ETV-ICP-MS	67
7.1. ELEMENTANALYTIK IN LUFTSTAUBPROBEN.....	67
7.1.1. <i>Problemstellung</i>	67
7.1.2. <i>Probenahme</i>	69
7.1.3. <i>Probenvorbereitung</i>	69
7.1.4. <i>Extraktionsanteile bei Filteraerosolen</i>	71
7.1.5. <i>Elementverteilung in Luftstaubaerosol auf Quarzfaser- und Cellulosenitratfiltern</i>	73
7.1.6. <i>Die Homogenitätsproblematik am Beispiel des Cadmiums</i>	85
7.1.7. <i>Zusammenfassung und Bewertung</i>	87
7.2. ELEMENTANALYTIK IN SEDIMENTPROBEN.....	88
7.2.1. <i>Probenahme und Probencharakterisierung</i>	91
7.2.2. <i>Sediment der Alster und Nebenflüsse (Flußmittensediment)</i>	93
7.2.3. <i>Sediment der Alster und Nebenflüsse (Ufersediment)</i>	96
7.2.4. <i>Sediment aus Hamburger Hafengewässern</i>	99
7.2.5. <i>Korngrößenabhängigkeit der Analytverteilung</i>	101
7.2.6. <i>Zusammenfassung und Bewertung</i>	102
7.3. THALLIUMANALYSEN MIT DER SLURRY-ZEEMAN-GFAAS	102
7.3.1. <i>Problemstellung</i>	102
7.3.2. <i>Ergebnisse der Untersuchungen von Flugasche und Zementproben</i>	104
7.3.3. <i>Verfahrenskenngrößen</i>	106
7.3.4. <i>Zusammenfassung und Bewertung</i>	106
7.4. UNTERSUCHUNGEN ZUR ELEMENTANALYTIK IN PAPIERSORTEN.....	107
7.4.1. <i>Problemstellung</i>	107
7.4.2. <i>Untersuchungsmaterial und Probenvorbereitung</i>	107
7.4.3. <i>Ergebnisse der Untersuchungen</i>	108
7.4.4. <i>Zusammenfassung und Bewertung</i>	110
8. ZUSAMMENFASSUNG.....	111
9. LITERATURVERZEICHNIS	115

Abkürzungsverzeichnis und Erläuterungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AD	Aerodynamischer Durchmesser
AES	Atomemissionsspektrometrie (s. auch OES)
AFS	Atomfluoreszenzspektrometrie
BCR	Community Bureau of Reference (EU)
CRM	Certified Reference Material (s. auch SRM)
DCP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit Gleichstromplasma (Direct Current Plasma)
DPASV	Differential pulse anodic stripping voltammetrie (Verfahren der inversen Voltammetrie, Analyt wird angereichert)
ETV	Elektrothermale Verdampfung
FAAS	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie
FANES	Furnace atomic nonthermal excitation spectrometry
GD-MS	Glow Discharge (Glimmentladungs)massenspektrometrie
GD-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit Glimmentladung als Anregungsquelle
GFAAS	Graphitrohren- Atomabsorptionsspektrometrie
GSAM	Generalisierte Standardadditionsmethode (Kalibrationsstrategie)
HGA	Heated Graphite Atomiser, Graphitrohren, Bezeichnung Fa. Perkin-Elmer
HPLC	High-performance (auch high pressure) liquid chromatographie
IC	Ionenchromatographie
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IS	Interner Standard
LEAFS	Atomfluoreszenzspektrometrie mit Laseranregung
INAA	Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (energiedispersiv)
LEAFS	Laserangeregte-Atomfluoreszenzspektrometrie
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
NBS	National Buereau of Standards (U.S.A.)
NIST	National Institute of Standards and Technology (Kanada)
OES	Optische Emissionsspektrometrie (oft auch AES : Atomemissionsspektrometrie)
PIXE	Proton-induzierte Röntgenemission
PN-ICP-OES/MS	OES/MS mit pneumatischer Zerstäubung
SAM	Standardadditionsmethode (Kalibrationsstrategie)
Slurry	Synonym für Suspension, Aufschlämmung
Slurry-Technik	Verwendung von Suspensionen
SRM	Standard-Referenzmaterial (oft auch CRM : certified ref. mat.)
SS	Solid sampling (in Verbindung mit einer Analysenmethode verwendet; im Gegensatz zur Slurry-Technik)
(T)RFA	(Totalreflektierende) Röntgenfluoreszenzanalyse
US	Ultraschall (in Verbindung mit einer Analysenmethode verwendet, z.B. US-Slurry-GFAAS)

1. Einleitung und Problemstellung

Mittlerweile sind viele Grundlagen der wissenschaftlichen Einzeldisziplinen der Analytik erarbeitet worden. Die notwendigen Zusammenhänge für umfassende Einblicke in komplexe Systeme fehlen jedoch noch oft, so dass die Bestimmung einer großen Zahl von zu untersuchenden und zueinander in Beziehung zu setzenden analytischen Parametern nur mit einer leistungsstarken und schnellen Analytik bewältigt werden kann. Auch neue erweiterte Verordnungen und Gesetze sowie strengere Grenzwerte in allen Bereichen stellen große Anforderungen an die analytischen Methoden und Verfahren. Durch die Vielzahl an durchzuführenden Untersuchungen sind Methoden, die mehrere Untersuchungsmerkmale abdecken, aufgrund des oftmals großen Zeitvorteils gefragt. Viele dieser Anforderungen werden durch Feststoffverfahren erfüllt. Ein weiterer Vorteil der kontaminationsarmen Feststoffmethoden ist ein oft einfacherer Ablauf der Analyseverfahren. Die Verwendung von Suspensionen kann dabei Vorteile der direkten Feststoffanalyseverfahren mit denen von Flüssigkeiten vereinigen. Die sogenannte Slurry-Technik ist mittlerweile auch automatisiert verfügbar und kann an existierende Analysesysteme adaptiert werden. Das Kunstwort „Slurry“, ein heute in der wissenschaftlichen Sprachwelt gebräuchlicher Terminus technicus, kann mit „Suspension“ oder „Aufschlammung“ übersetzt werden.

Viele Autoren und ihre Arbeiten haben bereits die Routinefähigkeit der Slurry-GFAAS für die Elementbestimmung in Feststoffproben belegt. Durch die weite Verbreitung der GFAAS ist es vielen Benutzern möglich, ihre Systeme auch für Feststoffanalytik zu nutzen. Die Akzeptanz der Slurry-Technik scheint dennoch recht gering zu sein, was oft an dem fehlenden Wissen über die zu beachtenden Randbedingungen liegt. Hierzu sollen in dieser Arbeit wichtige Parameter wie Probenvorbereitung und Korngrößen, instrumentelle Arbeitsparameter sowie Kalibrationsstrategien und die Erweiterung des Arbeitsbereiches durch Messung unempfindlicherer Spektrallinien anhand praktischer Beispiele vorgestellt werden. Als Monoelementmethode ist die AAS jedoch oft zu langsam für die Untersuchung eines größeren Probenkollektivs, besonders wenn viele Elemente bestimmt werden sollen. Eine leistungsstarke Multielementmethode steht mit der ICP-MS zur Verfügung. Mit der Entwicklung Mitte der achtziger Jahre kam die Idee auf, die ICP-MS auch für die Untersuchung von Feststoffen nutzbar zu machen. Dazu kann ein Laserablations-System oder eine elektrothermale Verdampfungseinheit (ETV) vorgeschaltet werden. Aufgrund der ähnlichen Voraussetzungen, mit oder ohne Slurry-Technik, bieten sich die GFAAS als Monoelementmethode und die ETV-ICP-MS als Multielementmethode für vergleichende Untersuchungen an Feststoffproben an, welche in dieser Arbeit durchgeführt werden sollen.

Die Fähigkeiten der ETV-ICP-MS werden sehr hoch eingeschätzt, jedoch ist bisher relativ wenig über die Grundlagen veröffentlicht. Über den tatsächlichen Nutzen der ETV-ICP-MS in der analytischen Praxis, über die Feststoff-ETV-ICP-MS und über die Slurry-ETV-ICP-MS ist noch weniger bekannt. Um diesem Mißstand zu begegnen, sollen in dieser Arbeit die Möglichkeiten und Grenzen der relativ jungen ETV-ICP-MS, die prinzipiell ein hohes Nachweisvermögen mit einem großen linearen Arbeitsbereich kombiniert, anhand von verschiedenen Feststoffproben aus dem Umweltbereich (Sedimente, atmosphärisches Aerosol, Flugasche, Kohle, biologische Materialien) unter Anwendung der Slurry-Technik ermittelt werden.

Natürlich sind nicht alle Methoden und Verfahren für alle Problemkreise verwendbar. Jede Probenahme, jede Probenvorbereitung und jedes analytische Meßgerät haben ihre Vor- und Nachteile. Oft ist man von einem universelleren Einsatz dieser Bestandteile jeder Analyse weit entfernt. So sind auf der Suche nach der „eierlegenden Wollmilchsau“ im Heuhaufen der analytischen Verfahren und Verfahrenskombinationen immer die Vorteile einer neuen Methode mit anderen, methoden-spezifischen Nachteilen verbunden, so dass am Ende nur ein Verfahren für bestimmte Fragestellungen optimal sein kann. Optimal für Multielementmethoden bedeutet jedoch auch immer, dass „optimale Kompromißbedingungen“ angewendet

werden müssen. Die großen Vorteile der Slurry-Technik liegen jedoch in der Einfachheit, Schnelligkeit, den nur geringen Kontaminationsmöglichkeiten sowie der kleinen notwendigen Probenmenge.

Vor dem Hintergrund, dass analytische Daten möglichst schnell, kostengünstig, umfassend und richtig gewonnen werden müssen, soll die Eignung der Slurry-GFAAS und der Slurry-ETV-ICP-MS bei der Analyse von Feststoffproben untersucht werden. Dabei sind die Fähigkeiten zur Gewinnung richtiger und präziser Daten bei der Analyse von unterschiedlichen Probenmatrizes von besonderer Bedeutung. Das Ziel der Untersuchungen ist es neben den Grenzen auch die Einsatzmöglichkeiten der Slurry-Technik in der analytischen Praxis aufzuzeigen. Es ergeben sich eine Reihe von Anwendungen dieser Technik, wenn die Vor- und Nachteile gut bekannt sind und gegen andere Untersuchungsmethoden abgewogen werden können. Dieses soll in dieser Arbeit anhand anwendungsorientierter Beispiele und Problemstellungen gezeigt werden.

2. Grundlagen der Feststoffanalytik mittels Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS

Die GFAAS wie auch die ICP-MS sind bekannte und vielfach bewährte Analyseprinzipien, die sowohl in der analytischen Forschung als auch in der Routineanalytik ihren festen Platz haben. Beide Analysemethoden sind vom Geräteaufbau her für die Analyse von flüssigen Proben ausgelegt. Proben, die in einem festem Aggregatzustand vorliegen, müssen für die Analyse erst durch einen naßchemischen Aufschluß in flüssige Form überführt werden. Zu diesen Proben zählen sowohl vorwiegend anorganische Materialien wie unter anderem Böden, Sedimente, Schlämme, Flugaschen, Aerosole und Werkstoffe als auch Stoffe aus der belebten Welt und deren Folgeprodukte wie Pflanzenteile, Gräser, Holz, Papier, Kohlen sowie ganze oder Teile von tierischen Organismen und Organen und vieles mehr. Da der größte Teil der zu untersuchenden Proben ganz oder teilweise aus Feststoffen besteht, ist die Erschließung von Anwendungsbereichen von GFAAS und ICP-MS für die direkte Analyse von Feststoffen außerordentlich vorteilhaft. Noch günstiger wäre dies, wenn dabei keine oder nur geringe Umbauten stattfinden oder Zusatzgeräte angeschafft werden müssen. Diese Voraussetzung ist bei der GFAAS gegeben, bei der ICP-MS ist man erst durch die Vorschaltung einer Verdampfungseinheit (Graphitrohrföfen o.ä.) oder einer Laserablation in der Lage, Feststoffe zu untersuchen. (Einige Ausnahmen gibt es: die direkte Analyse von Slurries mittels ICP-MS ist jedoch an strenge Bedingungen geknüpft). Gleichzeitig wird damit jedoch die nötige Probenmenge auch für Flüssigproben um den Faktor 100 bis 500 (ETV) reduziert. Die wichtigsten Charakteristika der beiden Prinzipien sind der Tab. 2-1 zu entnehmen.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen von zahlreichen Feststoffproben aus dem Umweltbereich standen die oben genannten unterschiedlichen Analyseprinzipien zur Verfügung. Die GFAAS mit Zeeman-Untergrundkorrektur nutzt eine optische Auswertungseinheit, während die ETV-ICP-MS eine massenspektrometrische Detektion verwendet, die elektronisch über einen CEM (Channel Electron Multiplier) ausgewertet wird. Da die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse über den Einsatz dieser Methoden bei der direkten Untersuchung von Feststoffsuspensionen gerätespezifisch zu betrachten sind, findet eine ausführliche Behandlung der Geräte und Methoden in den nachfolgenden Kapiteln statt. Im folgenden Abschnitt wird daher die „Probenseite“ der Feststoffanalytik mittels GFAAS und ETV-ICP-MS behandelt.

	GFAAS	ETV-ICP-MS	Zerstäuber-ICP-MS
multielementfähig	ja (max. 6)	ja (ca. 25)	ja
Probenvolumina [μL]	5-100	5-100	1000-5000
Probeneffizienz [%]	100	50->80	1-2 (sonst. Zerst.**) 5-20 (US-Zerst.) 50->90 (Hydridsyst.)
Probentypen	fest/flüssig/viskos	fest/flüssig/viskos	flüssig
max. Salzfracht [%]	>10	>10	2-5(max. 25***)
Analysengeschwindigkeit	niedrig	hoch	sehr hoch
Arbeitsbereichsgröße	3-4 Dekaden	4-5 Dekaden	5-6 Dekaden
Matrixstörungen	geringe Signaldepression unspez. Absorpt.	reduziert durch Matrixabtrennung	Molekülonen- Interferenzen Signaldepression
Carbidbildung C-Störungen	SEE*, Ta, Cr, V u.a.	Molekülonen- Interferenzen	keine
Ar-Störungen	keine	Molekülonen- Interferenzen	Molekülonen- Interferenzen
O-Störungen	teilw. < 200 nm	stark reduziert	Molekülonen- Interferenzen

2.1. Einsatz der Slurry-Technik bei der GFAAS und der ETV-ICP-MS

2.1.1. Einführung in die Feststoff-Atomabsorptionsspektrometrie

Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) hat sich als analytische Methode für viele Elemente im Spure- und Ultraspurenbereich bewährt. Die AAS wurde erstmals 1955 von ALKEMADE und MILATZ sowie unabhängig davon auch von WALSH als Analysemethode vorgeschlagen. Seitdem wurde auch die direkte Analyse von Feststoffen mittels AAS untersucht und weiterentwickelt (L'VOV, 1976), denn diese bringt einige wichtige Vorteile gegenüber den üblichen naßchemischen Aufschlußverfahren :

- keine oder reduzierte Kontaminationsgefahren
- keine oder reduzierte Elementverluste bei der Probenvorbehandlung,
- stark reduzierter Chemikalienverbrauch und damit Verminderung von teuer zu entsorgendem Sondermüll
- Möglichkeit der Analyse sehr kleiner Probenmengen,
- schnelle und einfache Probenvorbereitung,
- Schnelligkeit und Einfachheit des gesamten Verfahrens.

Die Flamme als erste Atomisierungseinheit war für die Feststoff-AAS ungünstig, da relativ große Stoffströme von ca. 1 Gramm pro Sekunde und Partikelgrößen von unter 1 μm benötigt werden (L'VOV, 1976), die nur mit großem Aufwand herzustellen sind, z.B. durch intensive Mahlvorgänge und Naßsiebung. WILLIS verwendete 1975 in der FAAS Partikelgrößen von maximal 10 μm . Daher wurde die Feststoff-AAS erst mit der Entwicklung der flammenlosen GFAAS und des Graphitrohrfens nach MASSMANN (1968) anwendbar. Der erste kommerzielle Graphitrohrfens (Heated Graphite Atomiser HGA-70) wurde 1970 von der Fa. PERKIN-ELMER vorgestellt. Die Graphitrohrfens-AAS hat gute Voraussetzungen für die Analyse von Feststoffen, da hier die Probe nicht wie bei der Flamme als einem Fließsystem kontinuierlich zugeführt werden muß.

Die GFAAS ist für die Analyse von festen Proben von sich aus sehr gut geeignet, da der Graphitrohrfens bis zur Ausführung des Temperaturzykluses ein quasi-stationäres System darstellt. Während der Ausführung des Temperaturprogramms kann der Ofen mit den zu trocknenden, veraschenden und atomisierenden Stoffen als offenes Reaktionssystem betrachtet werden. Daher ist die GFAAS auch wesentlich unempfindlicher gegen Partikelgrößeneffekte als die FAAS oder ICP-Systeme (FULLER et al., 1981).

Der grundlegende Unterschied im Geräteaufbau zwischen der GFAAS für flüssige Proben und der GFAAS für feste Proben (als Suspensionen) besteht nur aus einer Einheit, die für die Erzeugung einer homogenen Suspension im Probengefäß verantwortlich ist. Neben Methoden wie z.B. Schütteln, Vortex-Homogenisierung (EPSTEIN et al. 1989, HINDS et al., 1991) oder die Verwendung von thixotropen Reagentien zur zeitlichen Stabilisierung der Suspension (STEPHEN et al., 1987, MILLER-IHLI, 1988) wurden auch einige automatisierbare Homogenisierungstechniken entwickelt wie z.B. das Durchblasen von Gas (BENDICHO et al., 1990). Als besonders gut geeignet erwies sich in den letzten Jahren die direkte Beschallung mit Ultraschall (MILLER-IHLI, 1990, DOBROWOLSKI, 1996). Durch den Ultraschall entstehen in der Suspension hohe Druckdifferenzen, die zur Folge haben, dass die Niederdruckzonen implodieren. Durch die entstehenden Kavitationskräfte wird neben der guten Homogenisierung auch die Zerstörung von Zellen sowie Partikelaggregaten erreicht (SONICS & MATERIALS, Inc., 1989). Hierbei werden nicht nur kleinere Partikel erzeugt, sondern auch viele Elemente in die Lösung überführt. Dieser Extraktionsprozeß führt zu einer Annäherung der Suspension an die Eigenschaften einer Lösung, somit auch zu einer Verbesserung der Präzision der Meßergebnisse. Auch die Richtigkeit kann, aber muß nicht notwendigerweise, wie in Kapitel 5 noch beispielhaft gezeigt wird, durch einen großen Anteil an extrahierbarem Analyt verbessert werden.

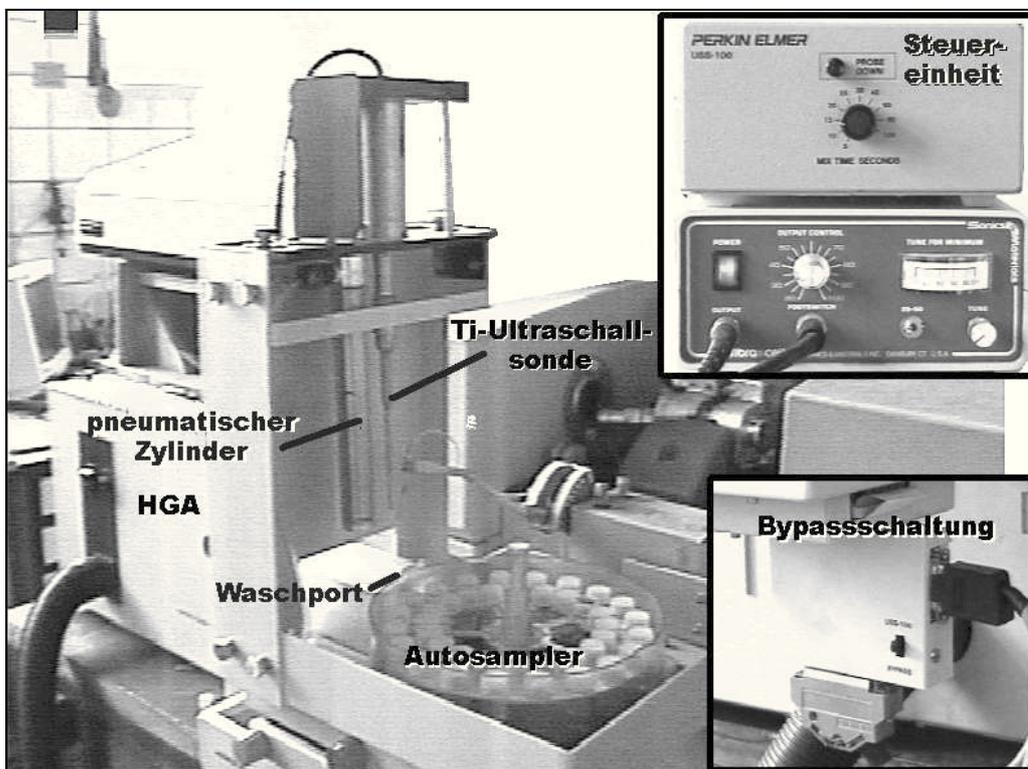


Abb. 2.1 : Zeeman/3030 (Fa. Perkin-Elmer) mit Ultraschalleinheit USS-100

Allerdings bilden sich durch die Ultraschallung auch vermehrt freie Radikale, die einen starken Einfluß auf die Integrität einer Probe haben kann. So ergeben sich bei längerer Beschallungsdauer Probleme durch Oxidation der Probe, die jedoch durch Radikalfänger (z.B. Cystein, CO_2) oder durch den Einsatz einer Inertgasatmosphäre unterdrückt werden können. Bei kleinen Beschallungsperioden ist dies jedoch normalerweise kein Problem (SONICS & MATERIALS, Inc., 1989). Zur Verwendung kam in dieser Arbeit ein Zeeman/3030 sowie ein 4100ZL, beides GFAAS-Geräte der Fa. Perkin-Elmer, sowie die Ultraschalleinheit USS-100 der Firmen Perkin-Elmer und Sonics&Materials. Abb. 2.1 zeigt den Aufbau an einem Zeeman/3030.

2.1.2. Einführung in die Feststoff-ICP-MS/OES

Die ICP-MS/OES wurde ursprünglich zur Analyse von Flüssigkeiten entwickelt. Die Probenzuführung ist daher ähnlich wie bei der FAAS ein Fließsystem, bei dem jedoch bei Verwendung von Zerstäubern nur ein Bruchteil der zugeführten Probe zerstäubt wird und so in die Fackel gelangt, um von dort analytisch detektiert werden zu können. Normale Meinhard-, Cross-Flow- oder Babington-Zerstäuber haben eine Zerstäubungseffektivität von 1-3%. Ultraschallzerstäuber erreichen eine erhöhte Effektivität von bis zu 20%. Die restlichen 80-99% der Probe werden also nicht genutzt, sie werden dem Abfallbehälter zugeführt, dessen Inhalt entsorgt werden muß. Bei der Verwendung von Zerstäubern zur Probenzuführung verläuft die direkte Analyse von festen Partikeln nur dann erfolgreich, wenn die Korngrößen sehr klein sind (max. 5 bis 10 µm). Größere Partikel werden in der geringen Verweilzeit im Plasma von 1-3 ms, in der sie verdampft, atomisiert und ionisiert oder angeregt werden müssen, nicht vollständig aufgeschlossen und in ihre Ionenform überführt. Während HEITLAND (1996) eine vollständige Zersetzung und Anregung von verschiedenen Carbiden und keramischen Verbindungen in einer Slurry-ICP-OES-Anordnung bis zu einer Korngröße von ca. 2 µm beobachtete, stellten HYUN et al. (1997) bei der Untersuchung von Al₂O₃-Pulvern fest, dass diese Grenze schon bei 0,4 µm großen Teilchen erreicht ist. Vorteilhaft ist hier der Einsatz eines stationären oder quasi-stationären Systems, das eine thermische Vorbehandlung der Proben zuläßt, die einen Großteil der Probenmatrix im Vorfeld entfernt. Dies läßt sich durch die Vorschaltung einer entsprechenden Einheit sehr einfach erreichen, wobei die Kopplung zum ICP-MS durch Rohr- oder Schlauchverbindungen realisiert wird. Die Probenvorbehandlung findet bei kommerziellen ETV-ICP-Systemen analog zur GFAAS in einem Graphitrohr statt (daran angelehnt auch der Name ETV = elektrothermale Verdampfung). Anschließend muß die Atom-/Molekülwolke ins Plasma des ICP-MS-Systems überführt werden, wo eine vollständige Ionisation der meisten Elemente erreicht werden kann. Bei der ETV-ICP-MS benutzt man statt der optischen Auswertungseinheit der GFAAS das Massenspektrometer als leistungsstarkes Detektorsystem. Als einer der ersten entwickelten 1974 NIXON et al. eine ETV-Kopplung, wobei unter einer Quarzglocke von einem elektrisch beheizten Tantalträger Probenvolumina im Mikroliterbereich verdampft wurden. Der durch die Quarzglocke geleitete Argontränergasstrom transportierte den Dampf ins Plasma einer ICP-OES-Anordnung. So wurden in wäßrigen Standards für mehrere Elemente (Be, Hg, Mn, Sb, Se, Sn, Te) Nachweisgrenzen erreicht, die im Bereich der GFAAS lagen. Verschiedene Probenträger sowie eine Optimierung der Verflüchtigungseinheit führten zu weiteren Verbesserungen (GUNN et al., 1978, KITAZUME, 1983, TIKKANEN et al., 1984). Erste Feststoffuntersuchungen wurden von BLAKEMORE et al. (1984) durchgeführt, die das Labormodell eines Graphitstab-Atomisierers über einen Teflonschlauch mit der ICP verbanden. Die festen Proben wurden auf ein Graphitschiffchen eingewogen, andere Flüssigproben (Blutplasma und Abwasser) wurden manuell dosiert. Eine gute Literaturübersicht zur Entwicklung der ETV findet sich bei ULRICH (1994).

Gerätetechnisch gelten bei der Slurry-ETV-ICP-MS für den „Samplerteil“ (d.h. von der Suspension im Autosampler bis zur Aliquotierung ins Rohr) dieselben Grundsätze wie für die Slurry-GFAAS auch. Bei der Auswahl des Graphitofens, der Ofenprogramme und des Modifiers müssen jedoch ganz andere optimale Bedingungen vorherrschen, die entsprechend der Multielementoption der ICP-MS nur Kompromißbedingungen sein können. Die Feststoffanalytik mit der ETV-ICP-MS ist ein recht junges Anwendungsgebiet, in dem noch viel Forschungsarbeit geleistet wird und werden muß. Daher wird diese Methode separat in Kapitel 6 besprochen. Zur Verwendung in dieser Arbeit kam ein ETV-Prototyp : ein modifiziertes, kommerzielles Gerät der Fa. Perkin-Elmer, ein Graphitrohrföfen HGA-400 sowie ein Autosampler AS-40 zur automatischen Probenzuführung.

2.2. Grundlagen der Elementbestimmung in Feststoffen

2.2.1. Repräsentanz und Homogenität

Die Repräsentanz einer Teilprobe ist die wichtigste Voraussetzung nicht nur für eine richtige und präzise Elementbestimmung, sondern auch für daraus abgeleitete Feststellungen und Hypothesen. Die Untersuchung einer repräsentativen Probe fängt immer bei der Probenahme an, sie ist der wichtigste Schritt eines Bestimmungsverfahrens. Fehler, die dort gemacht werden, sind durch noch so präzise und richtige Untersuchungsmethoden nicht mehr auszugleichen - die ermittelten Werte führen so häufig zu fehlerhaften oder sogar falschen Interpretationen (KRIVAN, 1995).

Die Repräsentanz einer Teilprobe ist eng mit der Homogenität des zu untersuchenden Stoffes im Probenmaterial verbunden. Dies gilt insbesondere für Untersuchungsmethoden, die nur eine relativ geringe Menge Material als Probenkörper für die unmittelbare Analytbestimmung benötigen (Slurry-Techniken : 0,5-25 mg Einwaage pro Milliliter, bei 10-20 µl Pipettier-Aliquot entspricht das einer Menge von 5-500 µg im Rohr, übliche Mengen sind ca. 40 µg im Rohr). Jedoch macht die Komplexität der verwendeten Materialien aus Umwelt und Natur eine Homogenitätsbestimmung oft sehr schwierig. Die meisten Elemente weisen ihre eigenen Verteilungsmuster auf, abhängig von der Herkunft und der Struktur der Probe, von den Dichteverhältnissen verschiedener Bestandteile, Partikelgrößenverteilung und geometrischer Form der Partikel, externer und interner Kontamination bei der Probenahme und der Probenvorbereitung sowie vielen anderen Faktoren (SCHRAMMEL et al., 1979). Vorhandene Inhomogenitäten können jedoch nur erkannt werden, wenn der relative Fehler verschiedener Teilproben σ_I signifikant größer ist als der relative Fehler des Analysenverfahrens σ_A (einschließlich Probenahme und Probenvorbereitung). Gleichung (1) beschreibt die Beziehung zwischen Eigenschaften der Probe und dem Probenahmefehler σ_I bei statistischer Verteilung des Analyten in der Probe.

$$(\sigma_I/x)^2 = [(c_a-x)(x-c_b)/x^2][\rho_a\rho_b/\rho_m^2][V_m/V_p] \quad \text{Gleichung (1)}$$

wobei x die mittlere Konzentration des zu bestimmenden Elementes, c_a und c_b die jeweiligen Konzentrationen der Matrixkomponenten a und b, ρ_a und ρ_b deren Dichten, ρ_m die mittlere Dichte, V_m das mittlere Volumen der homogenen Regionen und V_p das Probenvolumen ist.

Der Probenahmefehler wird also um so geringer, je größer die Analytkonzentration x und je größer das Probenvolumen V_p ist.

Der Gesamtfehler der Analyse σ_{ges} setzt sich aus dem relativen Fehler σ_I , der durch die Inhomogenität bedingt ist, und dem der angewandten Methode σ_A nach Gleichung (2) zusammen :

$$(\sigma_{ges}/x)^2 = (\sigma_I/x)^2 + (\sigma_A/x)^2 = [(c_a-x)(x-c_b)/x^2][\rho_a\rho_b/\rho_m^2][V_m/V_p] + (\sigma_A/x)^2 \quad \text{Gleichung (2)}$$

Das Probenmaterial gilt danach als homogen, wenn $(\sigma_{ges}/x)^2 = (\sigma_A/x)^2$ ist (DANZER et al., 1979).

Die theoretischen Grundlagen für die repräsentative Probenahme und die dabei auftretenden Fehler sind bereits vielfach beschrieben, verbessert und diskutiert worden. Erste Ansätze für die Probenahme von geologischen Materialien entwickelte WILSON (1964), der eine optimale Probenmenge von 1g homogenisiertem Gestein berechnete. Diese Menge wird bei allen Slurry-Methoden deutlich unterschritten.

Von keiner Probeninhomogenität kann nach SCHRAMMEL et al. (1979) gesprochen werden, wenn der Gesamtfehler für die Bestimmung eines Elementes bei einer Einwaage von 10 mg im Bereich von 3,5-4 % liegt. Natürlich sagt aber ein Fehler von 4 % bei 10 mg Einwaage wesentlich mehr über die Probenhomogenität aus als die erreichte Standardabweichung bei einer Einwaage von 2-3 g im Falle von Standard-Aufschluß-Methoden. So kann durch die Analyse sehr geringer Probenmengen ein Homogenitätsfaktor (STOEPLER et al., 1985) definiert werden, separat für jedes Element, der eine Aussage über den zu erwartenden Fehler bei einer anzunehmenden Probenmenge macht und daher bei Zertifizierungsprozessen zusätzliche Informationen über das Material liefern kann. So ist die Ermittlung der Homogenität von Umweltproben, neben der quantitativen Bestimmung der Haupt-, Neben- und Spurenelemente, ein essentieller Teil der analytischen Charakterisierung im Umweltprobenbankprogramm (MOHL,

1993). Beispiele für Homogenitätsuntersuchungen von verschiedenen Elementen in unterschiedlichen Materialien finden sich in dieser Arbeit in Kapitel 5.4 (Sedimentproben) und in Kapitel 7.1 wird matrixspezifisch bei Filterproben auf diese Problematik näher eingegangen.

Eine größere Homogenität kann durch die Verkleinerung des mittleren Partikeldurchmessers, der Korngrößen, erreicht werden. Dann steigt nämlich die Anzahl der Partikel bei gleicher Probeneinwaage exponentiell an. FULLER et al. (1981) maßen die Partikelzahlen bei Verwendung unterschiedlicher Größenfraktionen und erhielten eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Abb. 2.2 veranschaulicht diesen Sachverhalt.

2.2.2. Bedeutung der Extraktion

Suspendiert man ein Feststoffpulver in Wasser oder einem anderen Lösungsmittel, so stellt sich ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen flüssiger und fester Phase ein, was einige Stunden dauern kann. Die zeitliche Einstellung dieses Gleichgewichts ist unter anderem abhängig von Temperatur, Konzentrationsgradient (fest/flüssig), Diffusionsgeschwindigkeit, Viskosität der Lösung und der Verteilung der festen Partikel im Probenvolumen. Diese Parameter werden durch die Verwendung von Ultraschall und einem optimalen Suspensionsmittel so beeinflusst, dass eine Gleichgewichtseinstellung schon nach 10-30 Sekunden erreicht ist. Die Ultraschallung sorgt hierbei für eine gute Homogenisierung und damit für eine schnelle Diffusion der gelösten Stoffe von der Feststoffoberfläche. Gleichzeitig wird die Temperatur der Lösung durch ständig ablaufenden Implosionen der Kavitationsbläschen mit zunehmender Beschallungsdauer stark erhöht. Dieser Effekt kann je nach Leistung und beschallter Flüssigkeitsmenge eine Temperatursteigerung von über 10°C pro 20s Beschallungsdauer erreichen, wie aus Abb. 2.3 ersichtlich ist, in der die Temperaturentwicklung einer wässrigen Lösung (1 mL und 0,5 mL) während einer Ultraschallung über 2 Minuten gezeigt ist.

Da in einer agitierten Lösung eine höhere Temperatur durchaus zu Lösungsmittel- und/oder Elementverlusten führen kann, ist eine Beschallungsdauer von über 30s, wie sie z.B. bei CARNEIRO et al., 1993 (6 min !) angewendet wird, nicht empfehlenswert. Eine ausreichende Homogenisierung wird schon nach 5-15 Sekunden erreicht, wobei diese Zeit von der jeweiligen Partikelgrößenverteilung und der vorliegenden Aggregation und der Matrix abhängt. Eine erhöhte Temperatur hat einen positiven Einfluß auf die Diffusion der gelösten Stoffe von der festen Phase hin zu einer homogenen Verteilung in der Flüssigkeit.

Höhere Temperaturen führen jedoch zu einer Kavitationsreduktion und begünstigen Aerosol- und Dampfbildung, die ebenfalls zu einer verminderten Kavitation führt. Es wird sogar empfohlen, die Temperatur der beschallten Gefäße möglichst niedrig zu halten, z.B. in einem Eis-Salzwasser-Alkohol-Bad (SONICS & MATERIALS, 1989).

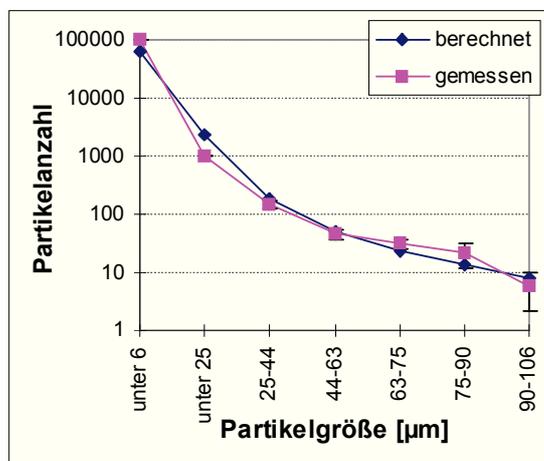


Abb. 2.2 : Abhängigkeit der Partikelanzahl von der Korngröße (nach FULLER et al.)

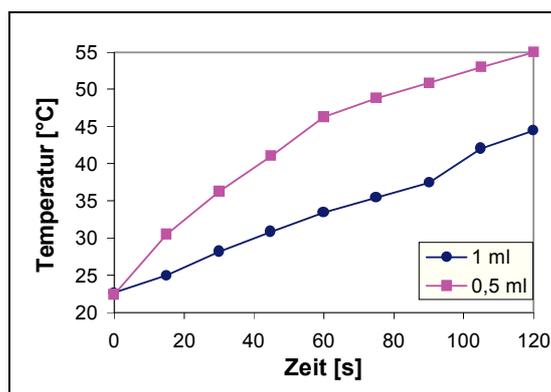


Abb. 2.3 : Temperaturänderung durch Ultraschallung

Je größer der Extraktionsgrad also ist, desto homogener wird die Suspension für die betrachteten Elemente und desto mehr nähert sich die Suspension an eine homogene Lösung an. Ein hoher Extraktionsgrad hat daher einen positiven Einfluß auf die Präzision der Meßergebnisse. Die Richtigkeit wird dagegen nur wenig beeinflusst, da im Graphitrohr immer noch eine Suspension (und keine Flüssigkeit) getrocknet, verascht und atomisiert werden muß. Sie hängt im wesentlichen von der Kalibration und der verwendeten Feststoffeinwaage (mg/mL) ab (RICHTER, 1992).

Jedoch wird die Signalform, die beim Verflüchtigen in einem Graphitrohrföfen erhalten wird, stark von den vorliegenden Analytspezies beeinflusst. So können in der Feststoff-GFAAS und -ETV-ICP-MS Doppel- oder Mehrfachpeaks auftreten. Als Ursachen werden unterschiedliche Aufenthaltsorte und Spezies auf und im Festkörperpartikel angenommen, z.B. adsorbiert an der Oberfläche oder okkludiert im Kristallgitter (JACKSON und CHEN, 1996). So läßt sich für einige Elemente eine Speziation aus dem Feststoff durchführen. Ein (oxidativer) Aufschluß verschiebt das Speziesgleichgewicht oft stark in Richtung der Spezies mit der höheren Oxidationszahl, so dass anschließend eine Speziesbestimmung unbrauchbar wird.

3. Probenvorbereitung

Die meisten umweltrelevanten Proben außer Wässern, Körperflüssigkeiten und den gasförmigen Proben fallen in festem Zustand an: Böden, Sedimente, Schwebstoffe, Klärschlämme, Aerosole, Filterproben aller Art, tierisches und pflanzliches Zellmaterial (Muskel, Leber, Haare, Blätter, Holz u.v.m.). Zur Elementbestimmung in dem gewünschten Probenmaterial bedarf es prinzipiell dreier Schritte - der Probenahme, der Probenvorbereitung und der eigentlichen Analyse - bis auswertbare Analysendaten vorliegen. Dass die Probenahme der wichtigste Schritt ist, wurde schon vielfach betont. Hier entstehen die größten Fehler, die unter dem Stichwort „Repräsentanz“ zusammengefaßt werden können. Bei festem Probenmaterial treten Elementverluste bei der Probenahme kaum auf - Quecksilber und organische Bestandteile bei falscher Lagerung einmal ausgenommen. Kontaminationen können durch die Probenahmegeräte auftreten, wenn diese nicht sorgfältig gewählt werden. Dennoch sind die auftretenden Kontaminationen meist gering aufgrund der kleinen, tatsächlich kontaminationsrelevanten Oberfläche bei körnigen Proben im Verhältnis zur Oberfläche des Probenehmers. Dennoch gibt z.B. das Deutsche Institut für Normung e.V. in seiner Norm zur Probenahme von Sedimenten DIN 38 414, Teil 11 u.a. den allgemeinen Hinweis, als Materialien der Probenahmegeräte „nur solche Werkstoffe zu verwenden, die während der gesamten Kontaktzeit (Probenahme, Transport, Konservierung, Lagerung) zu keiner Veränderung der Probe führen“. Als Werkstoffe werden außer Glas und Kunststoff auch Metalle oder nichtrostender Stahl genannt. Bei allen genannten Materialien muß der Analytiker einen für seine Problematik geeigneten Werkstoff auswählen. So eignen sich durchaus auch Metalle für die Probenahme von Feststoffen zur Schwermetallbestimmung und führen zu keiner signifikanten Kontamination. Aber auch die Einwaage von pulverisierten Feststoffen in das Probengefäß bei der Slurry-Technik kann mit einem Standard-Stahlspatel durchgeführt werden, was zu keinerlei nachweisbaren Kontaminationen der Probe führt.

Die festen Proben müssen für die weitere Bearbeitung in eine pulverige Konsistenz überführt werden. Dies ist der einzige Schritt bei der Probenvorbereitung der Slurry-Technik, der Kontaminationsgefahren und/oder Elementverluste verursachen kann. Obwohl, wie oben erwähnt, Slurry-Analysen mit der Graphitrohrföfen-Technik nicht stark anfällig sind gegen Partikelgrößeneffekte, so ist es dennoch ratsam, je nach Material und zu analysierenden Elementen die Korngrößen möglichst klein zu halten. Sicherlich ist die Bestimmung von leicht extrahierbaren Analyten bei weitaus größeren Partikeln möglich als die Analyse von in Gestein eingelagertem Cadmium. So wurden beispielsweise von JANßEN et al. (1985) mit der direkten Zeeman-SS-GFAAS Schwermetalle in Polyethylenpartikeln mit einer Masse von bis zu 1 mg oder von BELARRA et al. (1992) in PVC mit Probenmassen von 1-6 mg mit Erfolg untersucht. Auch MILLER-IHLI (1988) untersuchte ultraschallhomogenisierte Slurries biologischer Referenzmaterialien mit Partikelgrößen von bis zu 600 µm auf Schwermetalle. Nach oben hin ist die Partikelgröße für

ein vollautomatisches Ultraschall-Slurry-GFAAS-System nur durch den Querschnitt der Autosamplerkapillare begrenzt (SPERLING und WELZ, 1989).

Um die Kontaminationen und Verluste beurteilen zu können, ist zuerst einmal eine quantitative Bestimmung der zu interessierenden Analyte bei den Probenvorbereitungsschritten nötig. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, wo Kontaminationen und/oder Verluste bei den in dieser Arbeit durchgeführten Probenvorbereitungsschritten auftreten können und wie man diese vermeiden kann. In Kapitel 3.1 wird der Mahlvorgang (als ein meist notwendiger Schritt für die Erzeugung von Korngrößen unter 100 μm) näher auf diese Problematik hin untersucht. Kapitel 3.2 beschreibt dann die Vor- und Nachteile der Anwendung spezieller Methoden, die für die Analyse von Aerosolen und Stäuben auf Filtermaterialien wichtig sind.

3.1. Verluste und Kontamination beim Mahlvorgang

Der Mahlvorgang ist der wichtigste Schritt bei Feststoffmethoden wie Slurry-GFAAS oder Slurry-ETV-ICP-MS zur Erzeugung von genügend kleinen Partikeln. Verbreitet sind Schwing- oder Kugelmühlen aus Materialien wie z.B. Achat, Bornitrid oder Zirconiumoxid. Jede dieser Mühlen verursacht durch den immer vorhandenen Materialabrieb Kontaminationen. Im Falle von Achat, dessen Quarzgrundgerüst bei der Gesteinsgenese viele verschiedene Metalle einschließen kann, kann das Probenmaterial unter anderem durch Chrom, Nickel, Eisen und Mangan kontaminiert werden. Bei Mühlen aus Stahl, Bornitrid oder Zirconiumoxid wird die Probe dementsprechende Kontaminationen von Eisen, Bor oder Zirconium aufweisen (HOFFMANN, 1995).

Elementverluste treten beim Mahlen wie beim Aufschluß durch das Verdampfen entsprechend leichtflüchtiger Spezies auf. In einer Kugelmühle existieren schon nach wenigen Minuten Temperaturen von weit über 50°C, so dass die Gehalte flüchtiger Metalle wie Blei, Cadmium, Selen oder Arsen nach 30 Minuten um bis zu 30% reduziert werden. Die diesbezüglich in Abb. 3.1 dargestellten Untersuchungen wurden mit dem Standardreferenzmaterial Kohleflugasche NBS 1633a durchgeführt.

Bei der für diese Untersuchungen verwendeten Kohleflugasche als Beispielmatrix einer realen Probe betragen die Gehalte von Pb 72,4 mg/kg, Cd 1 mg/kg, As 145 mg/kg, Se 10,3 mg/kg, Cr 196 mg/kg, Mn 190 mg/kg, Fe 94 g/kg und Ni 127 mg/kg.

Signifikante Kontaminationen und/oder Elementverluste treten jedoch erst bei Mahlzeiten jenseits von ca. 5-10 Minuten auf. Zusammenfassend kann man daher sagen, dass Mahlvorgänge möglichst vermieden werden sollen; falls dies jedoch nicht möglich ist, sollte nicht länger als 5-10 Minuten gemahlen werden, wenn man auf die Bestimmung der jeweilig betroffenen Elemente Wert legt.

TAN et al. (1996) führten zur Slurry-Präparation eine Hochdruck-Homogenisierung in Verbindung mit einem schnellen Mischvorgang durch, wobei sie eine Gesamtzeitdauer für diese Prozedur pro Probe mit weniger als drei Minuten angeben. Jedoch kommt die Probe dabei mit mehreren Chemikalien und Geräten in Berührung, was die Gefahr einer Kontamination wieder erhöht.

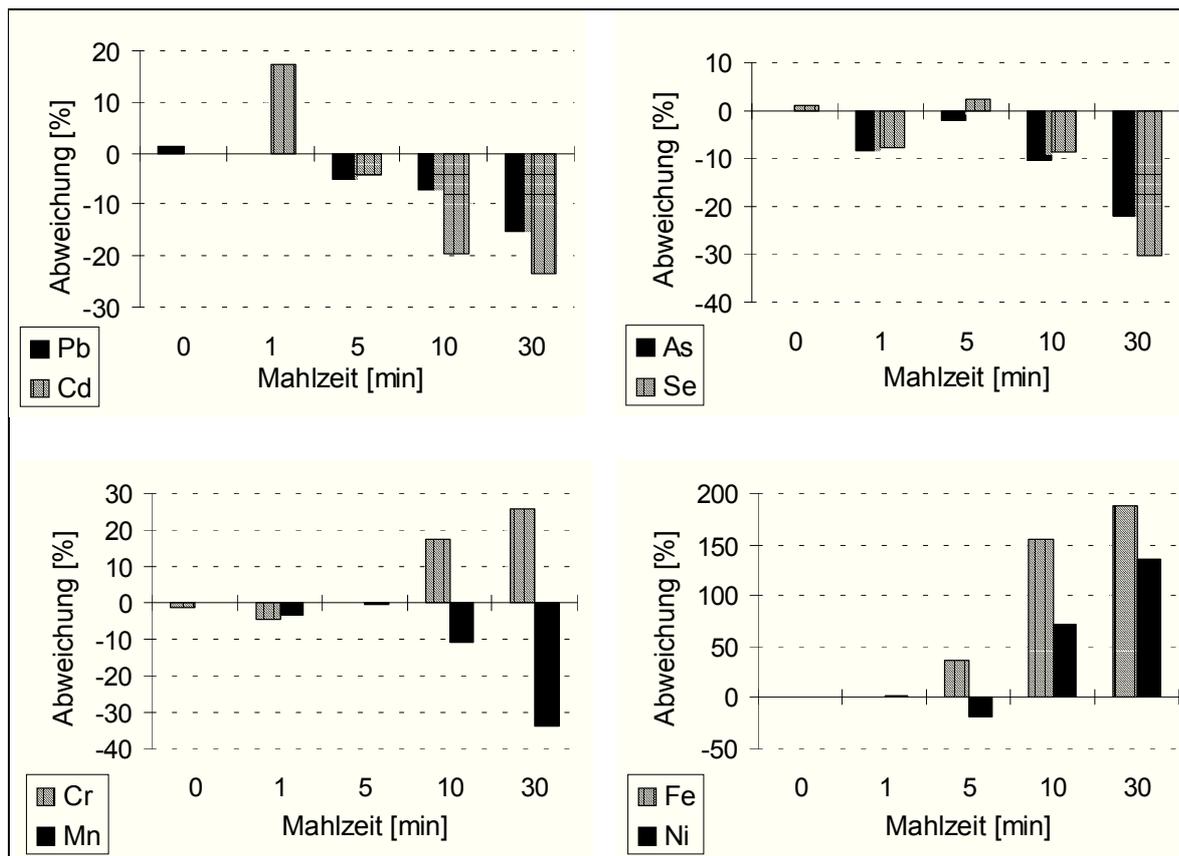


Abb. 3.1 : Elementkontaminationen und -verluste in einer Achat-Kugelmühle in Abhängigkeit von der Dauer des Mahlvorganges

3.2. Probenvorbereitung an belegten Filtern :Vergleich Filterstanzen und Filtermahlen

Bei dem Einsatz der Slurry-Technik wurden in dieser Arbeit zwei unterschiedliche Probenvorbereitungsarten für Filter verwendet, die mit Aerosolen belegt waren : (a) Mahlen des ausgestanzten Filters mit anschließender Einwaage des erhaltenen Pulvers in die Probengefäße und (b) Ausstanzen von Teilstücken des belegten Filters und direkte Überführung in die Probengefäße.

Der Hauptvorteil des Mahlens besteht in der Erzeugung eines homogenen Probenpulvers, das nach Beschallung und Aliquotierung zu präziseren Ergebnissen führt. Dabei handelt man sich jedoch eine Reihe von Nachteilen ein :

- Es ergibt sich ein zusätzlicher relativ aufwendiger Probenvorbereitungsschritt (Zeit- und Arbeitsaufwand).
- Es besteht die Gefahr der Kontamination und/oder Elementverlusten (s. Kapitel 3.1).
- Mahlen ist nur bei größeren Analytkonzentrationen einsetzbar, da die miteinzuzwiegende Filtermatrix die Feststoffkonzentration in der Suspension bestimmt und so die Bestimmungsgrenze nach oben verschiebt.
- Der hohe Matrixanteil kann zu spektralen und nicht-spektralen Interferenzen führen.

Diese Nachteile werden durch das direkte Überführen der ausgestanzten Teilfilter in die Suspensionsflüssigkeit vermieden. Bei dieser minimalen Probenvorbereitung muß jedoch die Frage gestellt werden, in welchem Maße die zu untersuchenden Elemente durch die Ultrabeschallung vom Filtermaterial abgelöst werden, sei es als Partikel oder durch Übergang in die wäßrige Phase.

Zur Untersuchung dieser Fragestellung wurden Quarzfaserfilter verwendet, die mit Helgoländer Aerosol belegt waren. Zur Einsatz kamen dabei Filter mit unterschiedlichen Belegungsdichten, die optisch und nach den Aufschlußwerten (KRIEWS, 1992) ausgewählt wurden. Es wurden Quarzfaserfilter für diese

Untersuchungen verwendet, da diese ca. 580-600 μm dicken Filter sog. Tiefbettfilter sind, d.h. auftreffende Partikel dringen bei der Probenahme bis zu einer Tiefe von 100 μm ein (HAUPT, 1994). Bei dieser Filterart sollte also eine Partikelablotion durch Ultraschall stärker behindert sein - falls diese merklich gestört ist - als bei den eher oberflächlich belegten Membranfiltern aus Cellulosenitrat, -acetat oder -mischestern.

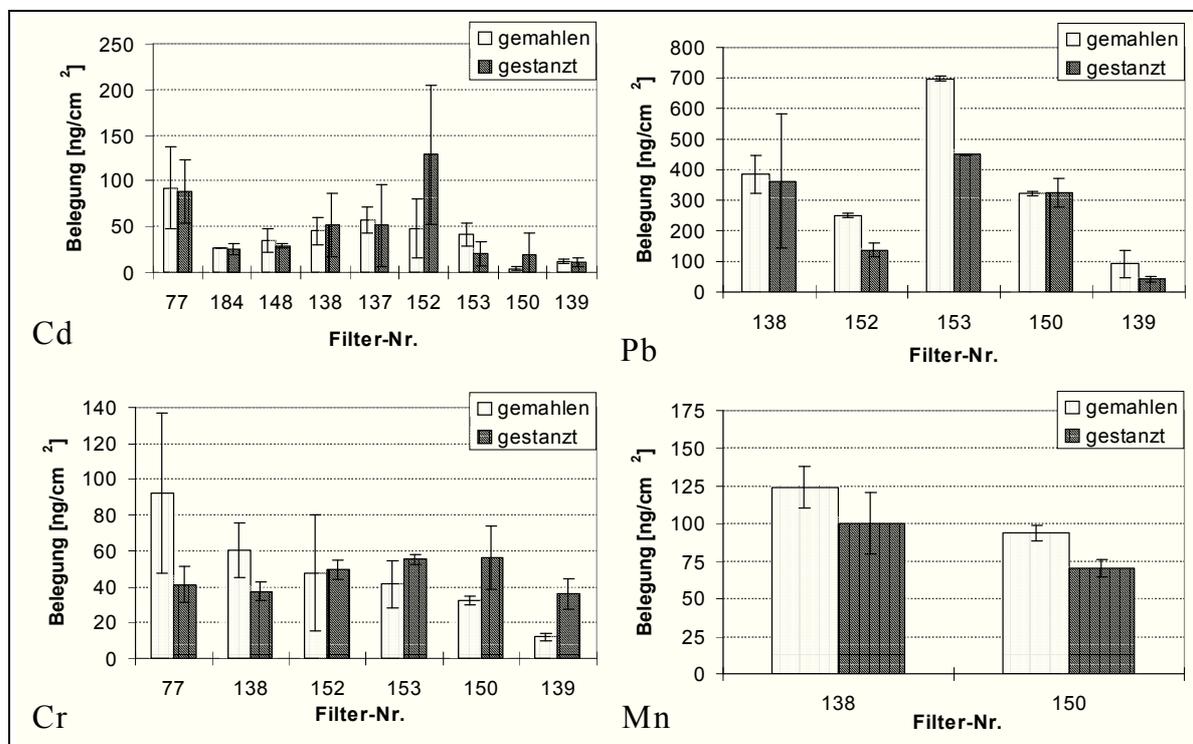


Abb. 3.2 : Vergleich von Filterstanzen und Filtermahlen zur Probenvorbereitung bei den Elementen Cadmium, Blei, Chrom und Mangan auf Quarzfaserfiltern (Gerät : HVS-1, Ort : Helgoland)

In Abb. 3.2 sind die Ergebnisse von den beiden Probenvorbereitungsarten gegenübergestellt. Der mathematische Beleg für den nicht-signifikanten Unterschied der Mittelwerte wurde bei fast allen untersuchten Filtern per Mittelwert-t-Test (Signifikanzniveau $P=95\%$) erbracht. Durch die Analyse von nur sehr kleinen Teilfiltern (ca. $0,8 \text{ cm}^2$ von max. 470 cm^2) spielt die Homogenität der Filterbelegung eine entscheidende Rolle. Sie führte bei allen hier erfolgten Untersuchungen zu einer relativ hohen Standardabweichung, die zu dem oben beschriebenen Ergebnis führt.

Nach einer Einwirkdauer von einigen Tagen bis Wochen zeigen die verwendeten Quarzfaser- und Cellulosenitratfilter unterschiedliche Stabilitätseigenschaften in der Suspensionsflüssigkeit. Während die Membranfilter noch nach über 2 Jahren in 1%iger HNO_3 unzersetzt vorlagen, wurde der Faserzusammenhalt der Quarzfilter mit der Zeit immer geringer, so dass oft eine gelartige Masse am Boden der Probengefäße zurückblieb, die jedoch nach Schütteln oder Ultraschall von den Autosamplern der Spektrometer wieder angesaugt und transportiert werden konnte.

3.3. Experimentelle Durchführung der Slurry-Analysen

Nach der Probenahme und der Probenvorbereitung erhält man je nach Probenart ein Probenpulver, mit dem man die eigentliche Analyse durchführt. Zur Einwaage der pulverförmigen Substanzen wurde eine Mikrowaage der Fa. Sartorius, Typ „micro“ (Genauigkeit $\pm 1 \mu\text{g}$) verwendet. Die Feststoffproben wurden direkt in die Autosamplergefäße eingewogen, das Suspensionsmittel (1%ige HNO_3) hinzugegeben und die Probe war meßbereit. Es wurden Probengefäße aus Polystyrol mit einem Fassungsvermögen von 1,5 und 3,5 mL verwendet. Für die Wägung nicht leitender Partikel sind selbstangefertigte Aluminiumschalen verwendet worden. Damit werden die Wägungsprobleme aufgrund elektrostatischer Aufladun-

gen vermieden. War zu erwarten, dass die Feststoffpartikel schwer von Wasser benetzbar sind oder eine zu geringe Dichte aufweisen, so dass sie auf dem Suspensionsmittel schwimmen, wurde eine 0,03%ige Triton-X-100-Lösung zugesetzt.

3.4. Verwendete Analyseninstrumente

Die so vorbereiteten Proben wurden mit folgenden Geräten untersucht :

- Perkin-Elmer Zeeman/3030 Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrofen HGA 600, Autosampler AS 60
- Perkin-Elmer 4100ZL Atomabsorptionsspektrometer mit Autosampler AS 90
- Perkin-Elmer/Sciex Elan 500 ICP-MS mit vorgeschalteter, umgebauter HGA-400 mit Autosampler AS 40

Als Ultraschallquelle kam der Ultraschallgeber USS-100 mit Titansonde und Steuergeräten (Leistungs- und Zeitsteuerung) (Perkin-Elmer GmbH und Sonics & Materials Inc.) zum Einsatz.

Für die GFAAS wurden sowohl Normalgraphitrohre als auch pyrolytisch beschichtete Rohre und Plattformen aus Pyrographit verwendet. Für die ETV-ICP-MS-Untersuchungen kamen ausschließlich pyrolytisch beschichtete Graphitrohre ohne Plattform zum Einsatz.

Die Signalauswertung der transienten Signale wurde über die Peakfläche durchgeführt, da die Peakform bei Feststoffproben unter Umständen „eine ziemlich willkürliche Form“ annehmen kann (WELZ, 1983). Meist verbreitert sich das Signal nur, aber Doppel- und Mehrfachpeaks sind auch zu beobachten.

4. Alternative Feststoffmethoden

Außer der Slurry-Technik existiert eine Reihe weiterer verschiedener analytischer Methoden, um Feststoffe ohne vorherigen Aufschluß direkt zu untersuchen. Eine Übersicht über aktuelle Verfahren zur Elementbestimmung in Proben aus dem Umweltbereich mittels Aufschluß- und Feststoffmethoden geben DANNECKER und ULRICH (1993). Die Graphitrohr-AAS eignet sich auch für die direkte Feststoffanalyse (direct solid sampling, SS-GFAAS), bei der Einwaagen im unteren Mikrogrammbereich verwendet werden. Diese geringen Einwaagen erfordern außer einer hohen Mikrohomogenität des Probenmaterials einen hohen wägetechnischen Aufwand, wobei eine Automatisierung nur schwer

zur Erreichung ist. LANGMYHR et al. beschäftigten sich schon 1974 mit der Analyse von toxischen Schwermetallen in geologischen Materialien mittels SS-GFAAS. 3 Jahre später veröffentlichte er einen Review über diese Methode (LANGMYR, 1977). 1976 stellte L'VOV eine Übersicht über die Feststoffanalytik mit der AAS zusammen. Ein Beispiel für einen ersten automatisierten SS-GFAAS-Arbeitsplatz findet sich bei KURFÜRST (1983).

Die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA/INAA) wird sehr oft als Referenzmethode verwendet, da mit dieser Multielementmethode ein sehr großer Arbeitsbereich erfaßt wird - vom unteren Picogramm- bis in den Prozentbereich. Nachteile dieser zerstörungsfreien Methode sind die oft langen Analysenzeiten sowie die Notwendigkeit einer Neutronenquelle mit allen dazu notwendigen Sicherheitsvorrichtungen, wie sie Routinelabors kaum bereitstellen können. Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bietet ebenfalls zerstörungsfreie Multielementanalysen, die Meßzeiten liegen je nach Analytgehalt und Elementanzahl im Bereich von einigen bis ca. 45 Minuten. Die Nachweisgrenzen der RFA sind jedoch in der Regel um einige Größenordnungen schlechter als die der NAA oder der GFAAS. Außerdem benötigt die RFA Probenmengen im Gramm-Bereich. In letzter Zeit wurden jedoch neue Techniken entwickelt, bei denen die erforderliche Menge reduziert werden kann (SCHÄFER, 1998 und HAUPT, 1998). Auch die ETV-ICP-OES wird als eine Methode mit großem linearem Arbeitsbereich für die Analytbestimmung in Feststoffproben eingesetzt (HYUN et al., 1997, ZÀRA et al., 1993, KIRKBRIGHT und SNOOK, 1979). Eine weitere Methode ist die Feststoffanalyse mittels Gleichstrombogenentladung, bei

der gute Nachweisgrenzen im pg-Bereich nur unter optimalen Bedingungen erreicht werden. Üblicherweise liegen die Nachweisgrenzen eine Zehnerpotenz über denen der ETV-ICP-OES. Hierbei sind Probenmengen von ca. 10-20 mg notwendig (FLORIÁN und HABLER, 1995). Auch die PIXE (Proton Induced X-Ray Emission) und Kopplungen wie die Glimmentladungsmassenspektrometrie (GD-MS, MONTASER, 1990, MILTON et al., 1993) lassen Feststoffanalysen ohne vorhergehenden Aufschluß zu. Mit der FANES-Technik ist eine nur geringe Matrixbelastung der Probe erlaubt. Es können simultan bis zu 12 Elemente bestimmt werden. Die Kopplung mit einer Laserablation ist hier ebenfalls möglich (DITTRICH, 1993).

5. Entwicklung von Methoden zur Bestimmung von Spurenelementen in Umweltproben mit der Slurry-GFAAS

Seit über 20 Jahren werden Feststoffanalysen mit der SS-GFAAS durchgeführt. Seit über 8 Jahren steht mit der automatisierten US-Slurry-GFAAS eine Routinemethode für die Analyse von Slurries zur Verfügung, wobei die Slurry-Technik gegenüber der direkten Feststoff-GFAAS deutlich häufiger im Einsatz ist (JACKSON und CHEN, 1996). Untersucht wurden mittels SS- und Slurry-GFAAS eine Vielzahl von Matrices aus den verschiedensten Applikationsbereichen wie z.B. der Biologie, Ernährung und Landwirtschaft, (Gerichts-)Medizin, Umwelt (Aerosole, Staub, Böden, Sedimente etc.), Geologie, Produktkontrolle oder -entsorgung. Eine kleine Übersicht der mit der Feststoff-GFAAS untersuchten Matrices findet sich bei JACKSON et al.(1994, 1996).

5.1. Kalibrierung

Bei der Verwendung von relativen Analysemethoden dient die Kalibrierung der Zuordnung des analytischen Signals zu einem Konzentrationswert. Da diese Zuordnung anhand der Kalibrationsfunktion durchgeführt wird, ist diese mitentscheidend für die Richtigkeit einer Messung. Die Elementbestimmungen mit der Slurry-GFAAS können in den meisten Fällen gegen wäßrige Kalibrationslösungen erfolgen; ein bedeutender Vorteil gegenüber der SS-GFAAS, bei der dies oft zu unrichtigen Ergebnissen führt (JANBEN et al., 1985). Eine relativ neue Kalibrationsmethode stellt die „Extrapolation zur Null-Matrix“ dar. Die Anwendung dieser Methode (HOFMANN et al., 1994) zeigt jedoch eine geringere Richtigkeit als die Standardaddition oder die Kalibration gegen matrix-angepaßte Standards. MINAMI et al. (1994) berichteten von der erfolgreichen Verwendung einer Drei-Punkt-Standardadditionsmethode für die Bestimmung von Chrom in biologischen Proben.

Im Falle der Slurry-GFAAS gibt es mehrere mehr oder weniger praktikable Möglichkeiten der Erstellung einer Kalibration :

- (1) Verwendung von flüssigen Standards oder Verwendung von matrix-angepaßten („matrix-matched“) Standards
- (2) Verwendung von festen Standards (als Suspension)
- (3) Verwendung der Additions- oder Standardadditionsmethode (SAM) durch Addition von flüssigen Standards zu den Suspensionen
- (4) Verwendung der GSAM-Kalibrierung („generalised standard addition method“)

Die Methode (3) ist die am umständlichsten umzusetzende Vorgehensweise. Sie ist nur wenig praktikabel, weil bei der Feststoff-GFAAS kaum zwei identische Einwaagen zu erreichen sind, die jeweils mit verschiedenen Additionen versetzt werden können. So sind zwei oder mehr identische Feststoffkonzentrationen nur durch manuelle Entnahme einer homogenisierten Suspension herzustellen, wobei dieser Schritt eine Vergrößerung der Verfahrensstandardabweichung zur Folge hat. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dieselbe Suspension mit verschiedenen Additionen zu versehen.

der gute Nachweisgrenzen im pg-Bereich nur unter optimalen Bedingungen erreicht werden. Üblicherweise liegen die Nachweisgrenzen eine Zehnerpotenz über denen der ETV-ICP-OES. Hierbei sind Probenmengen von ca. 10-20 mg notwendig (FLORIÁN und HABLER, 1995). Auch die PIXE (Proton Induced X-Ray Emission) und Kopplungen wie die Glimmentladungsmassenspektrometrie (GD-MS, MONTASER, 1990, MILTON et al., 1993) lassen Feststoffanalysen ohne vorhergehenden Aufschluß zu. Mit der FANES-Technik ist eine nur geringe Matrixbelastung der Probe erlaubt. Es können simultan bis zu 12 Elemente bestimmt werden. Die Kopplung mit einer Laserablation ist hier ebenfalls möglich (DITTRICH, 1993).

5. Entwicklung von Methoden zur Bestimmung von Spurenelementen in Umweltproben mit der Slurry-GFAAS

Seit über 20 Jahren werden Feststoffanalysen mit der SS-GFAAS durchgeführt. Seit über 8 Jahren steht mit der automatisierten US-Slurry-GFAAS eine Routinemethode für die Analyse von Slurries zur Verfügung, wobei die Slurry-Technik gegenüber der direkten Feststoff-GFAAS deutlich häufiger im Einsatz ist (JACKSON und CHEN, 1996). Untersucht wurden mittels SS- und Slurry-GFAAS eine Vielzahl von Matrices aus den verschiedensten Applikationsbereichen wie z.B. der Biologie, Ernährung und Landwirtschaft, (Gerichts-)Medizin, Umwelt (Aerosole, Staub, Böden, Sedimente etc.), Geologie, Produktkontrolle oder -entsorgung. Eine kleine Übersicht der mit der Feststoff-GFAAS untersuchten Matrices findet sich bei JACKSON et al.(1994, 1996).

5.1. Kalibrierung

Bei der Verwendung von relativen Analysemethoden dient die Kalibrierung der Zuordnung des analytischen Signals zu einem Konzentrationswert. Da diese Zuordnung anhand der Kalibrationsfunktion durchgeführt wird, ist diese mitentscheidend für die Richtigkeit einer Messung. Die Elementbestimmungen mit der Slurry-GFAAS können in den meisten Fällen gegen wäßrige Kalibrationslösungen erfolgen; ein bedeutender Vorteil gegenüber der SS-GFAAS, bei der dies oft zu unrichtigen Ergebnissen führt (JANBEN et al., 1985). Eine relativ neue Kalibrationsmethode stellt die „Extrapolation zur Null-Matrix“ dar. Die Anwendung dieser Methode (HOFMANN et al., 1994) zeigt jedoch eine geringere Richtigkeit als die Standardaddition oder die Kalibration gegen matrix-angepaßte Standards. MINAMI et al. (1994) berichteten von der erfolgreichen Verwendung einer Drei-Punkt-Standardadditionsmethode für die Bestimmung von Chrom in biologischen Proben.

Im Falle der Slurry-GFAAS gibt es mehrere mehr oder weniger praktikable Möglichkeiten der Erstellung einer Kalibration :

- (1) Verwendung von flüssigen Standards oder Verwendung von matrix-angepaßten („matrix-matched“) Standards
- (2) Verwendung von festen Standards (als Suspension)
- (3) Verwendung der Additions- oder Standardadditionsmethode (SAM) durch Addition von flüssigen Standards zu den Suspensionen
- (4) Verwendung der GSAM-Kalibrierung („generalised standard addition method“)

Die Methode (3) ist die am umständlichsten umzusetzende Vorgehensweise. Sie ist nur wenig praktikabel, weil bei der Feststoff-GFAAS kaum zwei identische Einwaagen zu erreichen sind, die jeweils mit verschiedenen Additionen versetzt werden können. So sind zwei oder mehr identische Feststoffkonzentrationen nur durch manuelle Entnahme einer homogenisierten Suspension herzustellen, wobei dieser Schritt eine Vergrößerung der Verfahrensstandardabweichung zur Folge hat. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dieselbe Suspension mit verschiedenen Additionen zu versehen.

Dies verlangt aber eine entsprechend flexible Hard- und/oder Software des Analysegerätes. Bei der zusätzlichen Verwendung eines Modifiers versagen hier selbst moderne Systeme. Die GSAM-Kalibrierung geht von verschiedenen Feststoffkonzentrationen aus, die jeweils mit unterschiedlichen Additionen versehen werden. Diese Vorgehensweise verlangt zwar nicht zwei identische Feststoffkonzentrationen, benötigt aber viele ungleiche Standards (mindestens so viele, um eine Oberfläche verlässlich beschreiben zu können), so dass der Aufwand dafür sehr hoch ist. Diese Methode wird in Kapitel 6.2 noch ausführlicher besprochen.

Feste Standards sind wesentlich teurer als die flüssigen Analoga und die Handhabung ist komplizierter : statt einiger Pipettiervorgänge ist eine Einwaage im unteren mg-Bereich nötig. Zur Verwendung von Methode (2) sind mindestens 3 bis 5 Feststoffeinwaagen erforderlich, die außerdem in möglichst äquidistanten Mengendifferenzen vorliegen müssen, was jedoch mit einiger Übung zu bewerkstelligen ist. Am einfachsten und schnellsten ist die Verwendung von Flüssigstandards nach Methode (1). Diese immer öfter angewandte Art der Kalibrierung hat den Vorteil der besseren Handhabbarkeit, Dosierung und der guten Verfügbarkeit zu günstigeren Preisen. Nicht alle wünschenswerten Matrices sind als zertifizierte Referenzmaterialien zu erhalten, wenngleich das Angebot ständig wächst (IRMM, 1995). Auch läßt die Elementauswahl und die Verteilung der Analytgehalte nur teilweise eine Verwendung als Kalibrationsstandards für die Slurry-GFAAS zu. Vorteil bei der Verwendung von festen SRM ist die fast optimale Matrixkorrektur, wenn Standards und Proben die gleiche Zusammensetzung

aufweisen, da ein fester Standard am besten die Veränderungen und Störungen der Probe im Verlaufe des Temperaturzykluses kompensieren kann. Dass dieser Punkt bei der Slurry-GFAAS jedoch nur von geringer Bedeutung ist, zeigt die fast ausschließliche Anwendung der Flüssigkalibration bei dieser Methode. Bei richtiger Parameterwahl bei Temperatur, Heizzeiten und -raten, passender Aliquotmengen sowie Auswertung der Peakfläche ist die Abhängigkeit des Meßsignals von dem eingesetzten Standard (fest oder flüssig) sehr gering. Dies zeigt Abb. 5.1. Sowohl die leichtflüchtigen Elemente Blei und Cadmium als auch die schwerer flüchtigen oder sogar refraktären Elemente Chrom und Nickel zeigen sehr ähnliche Steigungen der Kalibrationsfunktionen bei Feststoff- als auch bei Flüssigka-

libration. Die Kalibrationskurve mittels NBS 1633a bei Blei weist sogar eine höhere Empfindlichkeit auf als die entsprechende Flüssigkalibrationsfunktion. Die absolute Steigung (Empfindlichkeit) hängt natürlich von dem Zustand des Graphitrohres, der Intensität der Strahlungsquelle und vielen anderen Parametern ab. Diese Ergebnisse gelten jedoch nur für den hier dargestellten unteren bis mittleren Arbeitsbereich der GFAAS. Bei höheren Suspensionskonzentrationen ist ein Abknicken der Funktion zur Konzentrationsachse hin zu beobachten.

Die in Abb. 5.1 dargestellten Resultate werden jedoch verständlich, wenn man sich die jeweiligen im Rohr befindlichen Substanzmengen ansieht : 20 μL einer flüssigen 100 ng/mL-Standardlösung enthalten beispielsweise 2 ng Blei. Ein 20 μL -Aliquot einer 1 mg/mL-Suspension mit einem Bleigehalt im Feststoff von 100 $\mu\text{g/g}$ enthält ebenfalls 2 ng Blei, außerdem jedoch noch ca. 20 μg Feststoffmatrix. Diese 20 μg enthalten bei einer angenommenen Dichte von 2 g/cm^3 und einer mittleren Korngröße von 10 μm ca. 20 000 Teilchen. Bei einer angenommenen Monoschichtbelegung im Graphitrohr müßten für diese 20 000 Teilchen ca. 1,57 mm^2 zur Verfügung stehen.

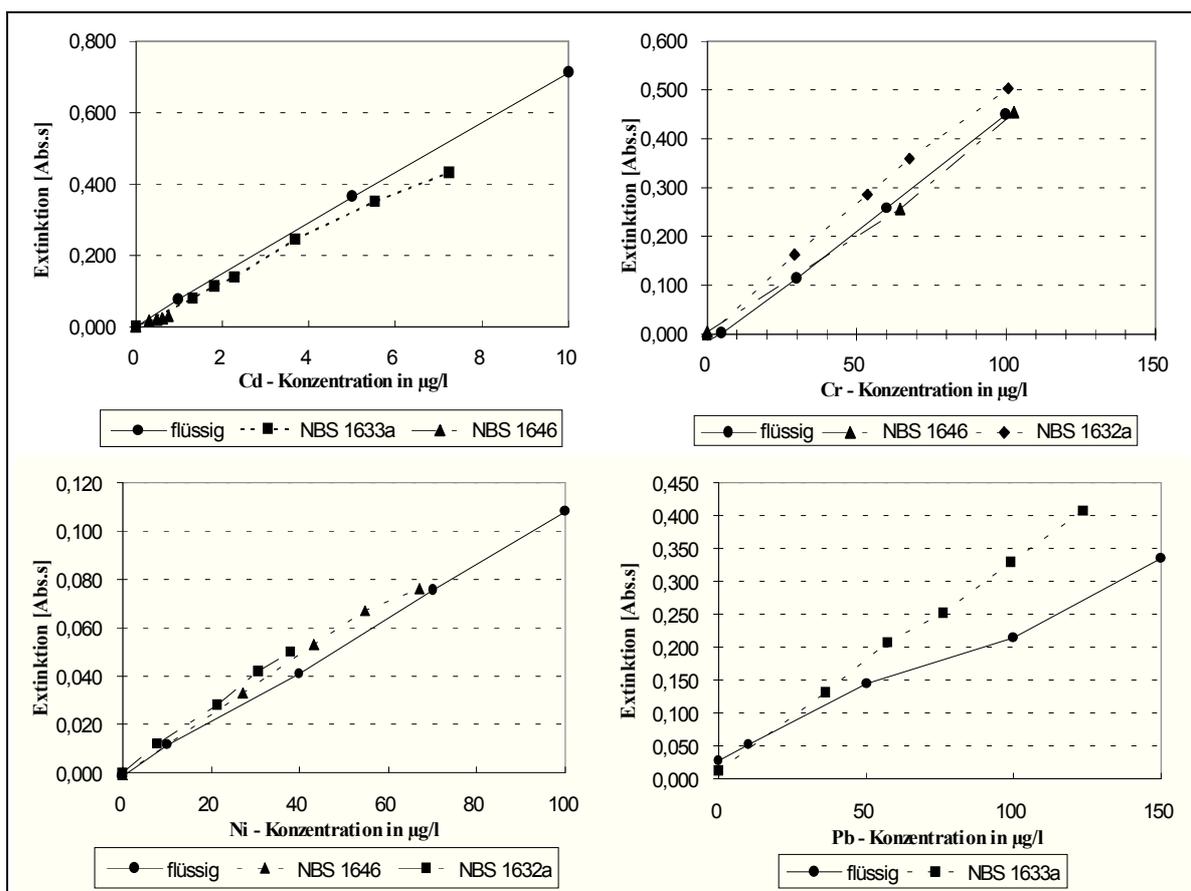


Abb. 5.1 : Kalibration für Cd, Cr, Ni und Pb in der Slurry-GFAAS mit festen und flüssigen Standards; Kohleflugasche NBS 1633a, Kohle NBS 1632a, Ästuarsediment NBS 1646

Tatsächlich beträgt die mögliche Fläche bei einem Tröpfchendurchmesser von 5 mm etwa 19,6 mm², also sind nur etwa 8 % der Fläche unter Voraussetzung einer maximalen Belegungsichte besetzt. Bei 50 µm Teilchen sind sogar nur 0,7 % der theoretisch zur Verfügung stehenden Fläche belegt. Geht man also von einer mehr oder weniger homogenen Monoschicht unter den genannten Bedingungen aus, so verhält sich diese Monoschicht aus Festkörperpartikeln daher nicht wesentlich anders als eine mehr oder weniger homogene Bleisalzschrift, die nach der Trocknung eines Flüssigstandardtropfens entsteht. Anders wird die Situation erst, wenn die Partikelkonzentration der Suspension so hoch ist,

dass im Rohr kleine „Feststoffhäufchen“ atomisiert werden müssen. Daher knicken bei hohen Feststoffmengen die Kalibrationsfunktionen oft zur Konzentrationsachse hin ab. Abb. 5.2 zeigt die Verschiebung des Signals bei der Bestimmung von Cd in der <40µm-Fraktion einer Sandsteinprobe in Abhängigkeit von der Einwaage. Das Peakmaximum verzögert sich von 1,83s zu 1,95s, während der Peakbeginn sich zeitlich nach vorn verlagert.

Ein Temperaturgefälle von der Veraschung (600°C) zur Atomisierung (2000°C) baut sich angenähert in der Zeit $t = d^2 \cdot \rho \cdot c_p / \lambda$ ab, wobei d die Strecke ist, über die das Gefälle herrscht, ρ die Dichte, c_p die Wärmekapazität und λ die Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes ist. Geht man von dem einfachen Ansatz eines Sandsteinpartikels mit dem Durchmesser $d=25 \mu\text{m}$, der Dichte $\rho=2,2 \text{ g/cm}^3$, der Wärmekapazität $c_p=1,17 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ und der Wärmeleitfähigkeit $\lambda=1,16 \text{ J/m}\cdot\text{s}\cdot\text{K}$ aus (λ und c_p bei $T=600^\circ\text{C}$), so sind bei einer Einwaage von 2 - 13 g eine bis ca. zehn Schichten Feststoffpartikel zu erhitzen, so dass das Cadmium in allen Teilchen atomisiert wird. Dieses ist bei optimalem Kontakt bereits in $1/100 \text{ s}$ geschehen, wobei der optimale Kontakt bei einer „losen Schüttung“, wie sie im Graphitrohr entsteht, bei weitem nicht gegeben ist. Unter der Annahme eines 10%igen Kontaktes errechnen sich Zeitdifferenzen (zwischen 1

Schicht und 10 Schichten) von ca. 0,1 s, was in etwa auch beobachtet werden konnte. Dieser sehr einfache Ansatz ist jedoch nicht allgemeingültig, weil er erstens den Aufenthaltsort des Analyten nicht berücksichtigen kann (adsorbiert oder okkludiert) und zweitens die Strahlungsenergie nicht zur Berechnung herangezogen wird, die jedoch nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz (GERTHSEN et al., 1989) mit der Temperatur stark zunimmt ($\sim T^4$).

Andere Autoren registrierten bei der Kalibrierung mit Slurries bei höheren Einwaagen abknickende Kalibrierungskurven (SHIOWATANA et al., 1996), die auf volumetrische Fehler bei der Aliquotierung der Slurries zurückgeführt wurden. Für die Messungen von Cd in Mehl wurde jedoch dabei eine Peak-höhenauswertung durchgeführt, welche für Feststoffproben nicht geeignet ist.

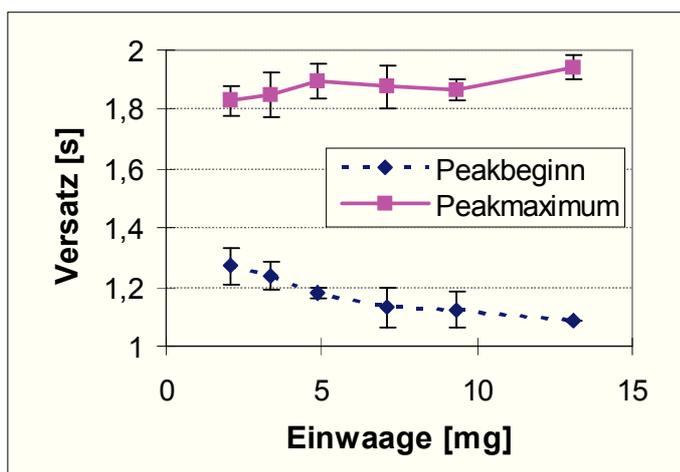


Abb. 5.2 : Verschiebung des AAS-Peaks mit der Einwaage (Cd-Bestimmung in Sandstein (Breisach); Fraktion $<40\mu\text{m}$)

Entsprechend fallen die Analysenergebnisse gegen eine Flüssigkalibration in den Bereichen hoher Feststoffkonzentration zu niedrig aus. Eine Lösungsmöglichkeit bei der Analyse von Analytgehalten außerhalb des linearen Arbeitsbereiches der Slurry-GFAAS unter den „normalen“ Bedingungen (Einwaage 0,5-20 mg/mL; Aliquotvolumen 10-

50 μL) besteht in der Verwendung von weniger empfindlichen Analysebedingungen, z.B. durch Verwendung eines höheren Gasdurchflusses während der Atomisierung, dem Einsatz von Normalrohren statt Pyro-/ Pyroplattformrohren oder durch die Anwendung von mindersensiblen Wellenlängen, welche im nächsten Abschnitt besprochen wird.

50 μL) besteht in der Verwendung von weniger empfindlichen Analysebedingungen, z.B. durch Verwendung eines höheren Gasdurchflusses während der Atomisierung, dem Einsatz von Normalrohren statt Pyro-/ Pyroplattformrohren oder durch die Anwendung von mindersensiblen Wellenlängen, welche im nächsten Abschnitt besprochen wird.

5.2. Erweiterung des Arbeitsbereiches durch Messung auf unempfindlicheren Linien

Die Anwendbarkeit der Slurry-GFAAS wird durch die Größe des Analytgehalts in der Feststoffmatrix auf ca. 2-3 Größenordnungen eingeschränkt. Ist der Analytgehalt sehr klein, d.h. im Bereich von 0,1 bis 2 mg/kg, so ist eine Analyse nur möglich, wenn die Einwaage je mL Suspensionsflüssigkeit auf Werte bis max. 10-20 mg Feststoff gesteigert wird. Ist andererseits der Analytgehalt sehr hoch, d.h. über ca. 250 mg/kg, so erreicht man bei Einwaagen von minimal 0,5-1 mg Feststoff schnell die Grenze des linearen Arbeitsbereiches. Zwar ist bei einer Feststoffkalibration auch jenseits dieser Grenzen eine richtige Bestimmung des Analytgehaltes möglich, dennoch können mögliche Probleme wie verstärkte Selbstabsorption und überproportionale Analytverluste bei der Atomisierung durch mangelnden Raum für die entstehende Gasphase im Graphitrohr u.a. nicht ausgeschlossen werden. Daher ist die Anwendung einer Methode vorteilhaft, die einen weniger empfindlichen Arbeitsbereich aufweist. Der Einsatz von unempfindlicheren Wellenlängen ist eine Lösung des oben dargestellten Problems, die auch schon in der Literatur öfters beschrieben ist.

In Tab. 5-1 sind dazu einige durchgeführte Arbeiten unter Verwendung von unempfindlicheren Wellenlängen aufgeführt. Dort werden auch teilweise weitergehende Untersuchungen zu diesem Thema beschrieben.

Nicht alle unempfindlicheren Wellenlängen sind aber auch Resonanzwellenlängen. Nachteile durch die Verwendung von Nicht-Resonanzwellenlängen können entstehen, wenn die Atomisierung nicht strikt

strikt isotherm ist oder alle Proben und Standards die gleiche zeitliche Signalcharakteristik zeigen. Dann zieht die Temperaturabhängigkeit der Nichtresonanzlinien Fehler in Bereichen von weit über 10% nach sich. Von einem nur geringen Effekt auf das analytische Signal geht JORDAN (1989) aus, wenn eine „Grundzustand-Wellenlänge“ verwendet wird, d.h. eine Linie, die von einem Übergang von einem angeregten auf den Grundzustand stammt. Die tatsächliche Auswirkung dieser Effekte auf eine reale Analysenprobe sind aber noch relativ unerforscht. Hinweise dafür geben BAXTER und FRECH (1990). Eine andere Strategie verfolgten HOLCOMBE et al. (1993) mit einer druckregulierten GFAAS, bei der die Empfindlichkeit im Graphitrohr durch Variation des Argondrucks kontrolliert werden konnte.

Tab. 5-1 : Literaturbeispiele zur Anwendung unempfindlicherer Wellenlängen
(B)=Biologische Matrix, (S)=Sediment, (CFA)=Kohleflugasche

Element	Wellenlänge(n) [nm]	Matrix	Autor(en)
Mn	403,1	versch. biol. SRM	P.Jordan,J.M.Ives,G.R.Carnrick,W.Slavin, 1989
Mn/Fe	403,1/346,6	Mehl	W. Erler, 1990
Pb	264,1/205,4/280,2	NBS SRM 1571 (B)	D.C.Baxter, W.Frech, 1990
Cu	327,4/216,5	NIST SRM 2704 (S)	N.Miller-Ihli, 1995
Cr/Cu	205,5/283,5/327,4	NBS 1633a (CFA)	M.Hippler,U.Sengutta,R.Bombelka, 1993
Se	204,0	versch. Kohle-SRM	L.Ebdon, G.M.Parry, 1988
Al	237,3/256,8/309,3..	biolog. Materialien	P.Viñas,N.Campillo,I.Garcia,M.Cordoba, 1995

Beispiel : Bestimmung von Blei und Chrom in realen Proben : Klärschlamm und Boden

Die Schwermetallbestimmung in Klärschlämmen und Böden ist ein wichtiges analytisches Betätigungsfeld, da in diesem Bereich sowohl von staatlicher als auch von privatwirtschaftlicher Seite Bedarf an richtigen Analysen besteht. Oft bestimmen Grenzwerte (vgl. Klärschlammverordnung, RL 86/278/EWG u.a.) die weitere Behandlung der Schlämme. Schon 1990 wurde in Hamburg die Entwicklung von Verfahrensregeln bei Bodenbelastung mit Schwermetallen dringend vorgeschlagen, da weite Flächen gerade des östlichen Hamburger Stadtgebietes mit Arsen und anderen Schwermetallen stark kontaminiert waren. Dieser Zustand läßt natürlich den Grundstückswert stark schrumpfen, da die Dekontamination mit teilweise erheblichem Aufwand durchgeführt werden muß. Auch die Ausbringung von Klärschlämmen auf landwirtschaftlich genutzte Flächen unterliegt strengen Richtlinien, da viele Pflanzen Schwermetalle akkumulieren und somit den Menschen als Endglied in der Nahrungskette besonders stark belasten.

Die bereits in der Klärschlammverordnung gesetzlich vorgeschriebene Extraktion mit Königswasser nach DIN 38 402 Teil 7 führt jedoch bei der Bestimmung von Chrom, Natrium und Kalium dazu, dass 10-40% des Chroms und über 90% der Alkalimetalle nicht erfaßt werden können (ROSOPULO, 1985). Auch viele andere Elemente werden nur anteilmäßig erfaßt, wie KRAUSE (1993) von den Ergebnissen eines Ringversuches berichtet. Im Vergleich zu Druckaufschlüssen betrug die Wiederfindung von 14 Elementen, darunter Chrom, Antimon, Thallium, Strontium und Barium, unter 70%. Daher kann die Nutzung von Feststoffmethoden wie der Slurry-GFAAS große Vorteile bei der Schwermetallbestimmung gegenüber den klassischen Aufschlußmethoden bringen.

Zur Verfügung standen als reale Proben eine Klärschlammprobe und eine Bodenprobe von einem Hamburger Industriegelände. Die Chromgehalte in beiden Matrices lag deutlich unter 100 µg/g, so dass eine Analyse bei der um den Faktor sechs unempfindlicheren Linie bei 429,0 nm aufgrund der schlechteren Bestimmungsgrenzen nicht möglich war. Es wurde statt dessen für die Analyse von Chrom als ein refraktäres Element das Referenzmaterial Kohleflugasche NBS 1633a mit einem Gehalt

von $196 \pm 6 \mu\text{g/g}$ bei 429,0 nm ausgesucht. Blei wurde als leichtflüchtiges Element in Boden und Klärschlamm untersucht. Der (für die Verwendung von unempfindlicheren Linien) niedrige Gehalt im

Klärschlamm wurde durch höhere Feststoffeinwaagen aufgefangen, so dass dennoch Bestimmungen auf den Wellenlängen 283,3 nm und 261,4 nm erfolgen konnten.

Blei

Die empfindlichste Wellenlänge des Bleis befindet sich bei 217,0 nm, am häufigsten wird jedoch die halb so empfindliche Linie bei 283,3 nm genutzt. Es existieren noch eine Anzahl weiterer Wellenlängen mit geringerer Empfindlichkeit, z.B. 205,3, 202,2, 261,4, 368,3, 364,0 nm (PERKIN-ELMER, Standardbedingungen für Blei, FAAS-Anleitung), wobei einige FAAS-nutzbare Linien, z.B. bei 368,3 und 364,0 nm, nicht in der GFAAS zu verwenden sind. Es wurden daher exemplarisch in diesem Abschnitt eine Klärschlamm- und eine Bodenprobe auf Blei untersucht, wobei die Wellenlänge bei 261,4 nm verwendet wurde.

Die Parameter der Messungen sind in Tab. 5-2 aufgezeigt. Es wurde eine Kalibration gegen wäßrige Standards durchgeführt, die einen auswertbaren Arbeitsbereich für Blei bis ca. 1 mg/L erreichte. Eine Übersicht der Messungen sind in Abb. 5.3 dargestellt.

Tab. 5-2: Parameter der Slurry-GFAAS bei der Bestimmung von Blei in Klärschlamm	Abb. 5.3: Bestimmung von Blei in Klärschlamm : Ergebnisse unterschiedlicher Methoden der Slurry-GFAAS, $\lambda=261,4$ nm
Wellenlänge 261,4 nm	
Lichtquelle HKL, 10 mA	
Spaltbreite 0,7 nm	
Kalibration wäßrige Standards, 0/100/300/600/900 µg/L	
Dosiermengen je 20 µL	
Modifier 1%ige (NH ₄) ₂ HPO ₄ -Lsg.	
Rohrtyp Pyroplattform	
<u>Heizprogramm</u> (Temp.[°C]/ramp time [s] /hold time [s]/Argon [mL/min])	
1 130/5/35/300	
2 800/15/10/300	
3 2000/0/4/0	
4 2650/1/3/300	

Die Auswirkung der Probenvorbereitung sowie der verwendete Modifier ist hier demnach nicht von Bedeutung für die Erzielung richtiger Analysenwerte. Der gefundene Mittelwert der Klärschlammprobe liegt bei 68,4 µg/g und stimmt somit mit dem Aufschlußwert von 67,5 µg/g hervorragend überein. Der Meßmittelwert ist jedoch mit einem relativ großen Fehler von 11,3 µg/g oder 16,5 % behaftet.

Obwohl die Slurry-GFAAS bei schlecht homogenisierten oder inhomogenen Proben relative Fehler von bis zu 30% und darüber liefern kann, gibt es bei der angewandten Bestimmungsmethode noch eine weitere Fehlerquelle. Die verwendete, weniger empfindliche Wellenlänge bei 261,4 nm hat eine um den Faktor 22 reduzierte Empfindlichkeit gegenüber der Wellenlänge 283,3 nm, bei der die Bestimmungsgrenze für Blei bei 2-3 µg/L liegt. Bei den unteren Einwaagen um 1 mg/mL liegt man daher bei der Klärschlammprobe am Rande der Bestimmungsgrenze mit einem zu erwartenden höheren relativen Fehler. Die höheren Einwaagen zeigen daher deutlich niedrigere Standardabweichungen.

Als weitere reale Probenmatrix wurde eine Bodenprobe untersucht, die im Rahmen eines Ringversuches „Schwermetallbestimmung in einer Bodenprobe“ der Hamburger Umweltbehörde 1993 weitergehend analysiert und für diese Versuche freundlicherweise von Herrn Dr. F.-B. Meyberg zur Verfügung

gestellt wurde. Bei der Ringversuchsprobe handelte es sich um eine getrocknete, gemahlene Bodenprobe von einem Hamburger Industriestandort. Der Ringversuch-Mittelwert beträgt 1760 ± 134 µg Blei je Gramm Trockensubstanz und liegt somit außerhalb des linearen Arbeitsbereiches der empfindlichen Pb-

Linie bei 283,3 nm. Der mit der Slurry-GFAAS bestimmte Wert bei 261,4 nm bestätigt mit 1624 ± 94 μg Blei/g das Ringversuch-Ergebnis. Die Messungen wurden ohne einen zusätzlich zwischengeschalteten Rohr-Reinigungszyklus hintereinander durchgeführt. Ein Memoryeffekt ist nicht erkennbar. Dies beweist, dass selbst große absolute Bleimengen von 30-60 μg durch den Atomisierungs- und Reinigungsschritt des optimierten Temperaturprogrammes vollständig entfernt werden.

Die Messungen bei 364,0, 368,3 und 261,4 nm unter Verwendung eines Normalrohres waren aufgrund eines extrem hohen Untergrundes nicht möglich. Diese Wellenlängen sind einem Handbuch eines FAAS-Gerätes entnommen, was noch einmal zeigt, dass beide AAS-Methoden eine völlig unterschiedliche Anregungscharakteristik besitzen. Die Meßparameter sind in Tab. 5-3 wiedergegeben, die Ergebnisse der Bodenanalysen in Abb. 5.4.

Tab. 5-3: Parameter der Slurry-GFAAS bei der Bestimmung von Blei in Boden	Abb. 5.4: Bestimmung von Blei in Boden : Ergebnisse der Slurry-GFAAS bei unterschiedlichen Einwaagen, $\lambda = 261,4$ nm.															
<p>Wellenlänge 261,4 nm Lichtquelle HKL, 10 mA Spaltbreite 0,2 nm Kalibration wäßrige Standards, 0/1000/2000/3000 $\mu\text{g/L}$ Dosiermengen je 20 μL Modifier 1%ige $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$-Lsg. Rohrtyp Pyroplattform</p> <p><u>Heizprogramm</u> (Temp.[$^{\circ}\text{C}$]/ramp time [s] /hold time [s]/Argon [mL/min])</p> <p>1 130/5/35/300 2 800/15/10/300 3 2000/0/4/0 4 2650/1/3/300</p>	<table border="1"> <caption>Data for Abb. 5.4: Blei Gehalt in Boden</caption> <thead> <tr> <th>Einwaage [mg]</th> <th>Meßwert [$\mu\text{g/g TS}$]</th> <th>Zert. Wert [$\mu\text{g/g TS}$]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0,587</td> <td>~1000</td> <td>~1050</td> </tr> <tr> <td>1,044</td> <td>~1600</td> <td>~1850</td> </tr> <tr> <td>1,234</td> <td>~2050</td> <td>~2200</td> </tr> <tr> <td>1,665</td> <td>~2700</td> <td>~2950</td> </tr> </tbody> </table>	Einwaage [mg]	Meßwert [$\mu\text{g/g TS}$]	Zert. Wert [$\mu\text{g/g TS}$]	0,587	~1000	~1050	1,044	~1600	~1850	1,234	~2050	~2200	1,665	~2700	~2950
Einwaage [mg]	Meßwert [$\mu\text{g/g TS}$]	Zert. Wert [$\mu\text{g/g TS}$]														
0,587	~1000	~1050														
1,044	~1600	~1850														
1,234	~2050	~2200														
1,665	~2700	~2950														

Chrom

Chrom wurde in einer Kohleflugaschematrix auf der Wellenlänge 429,0 nm bestimmt. Der Gehalt des Chroms in der Klärschlamm- und der Bodenprobe lag unterhalb von 100 $\mu\text{g/g}$, so dass eine Bestimmung bei 429,0 nm aufgrund der, gegenüber der empfindlichen Cr-Linie bei 357,9 nm schlechteren Bestimmungsgrenze nicht möglich war. Die Meßparameter sind in Tab. 5-4 wiedergegeben, die Ergebnisse der Bodenanalysen in Abb. 5.5.

Tab. 5-4: Parameter der Slurry-GFAAS bei der Bestimmung von Chrom in Kohleflugasche SRM NBS 1633a	Abb. 5.5: Bestimmung von Chrom in Kohleflugasche SRM NBS 1633a : Ergebnisse der Slurry-GFAAS bei unterschiedlichen Einwaagen, $\lambda = 429,0$ nm.																																	
<p>Wellenlänge 429,0 nm Lichtquelle HKL, 10 mA Spaltbreite 0,2 nm Kalibration wäßrige Standards, 0/50/150/250/400/800 $\mu\text{g/L}$ Dosiermengen je 20 μL Modifier ohne Rohrtyp Normalrohr</p> <p><u>Heizprogramm</u> (Temp.[$^{\circ}\text{C}$]/ramp time [s] /hold time [s]/Argon [mL/min])</p> <p>1 130/5/35/300 2 800/15/10/300 3 2000/0/4/0 4 2650/1/3/300</p>	<table border="1"> <caption>Data for Abb. 5.5: Chromgehalt in SRM NBS 1633a</caption> <thead> <tr> <th>Einwaage [mg]</th> <th>Meßwert [$\mu\text{g/g}$]</th> <th>zertif. Wert [$\mu\text{g/g}$]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>~200</td> <td>~150</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>~350</td> <td>~300</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>~550</td> <td>~500</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>~900</td> <td>~850</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>~1100</td> <td>~1050</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>~1300</td> <td>~1250</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>~1400</td> <td>~1350</td> </tr> <tr> <td>8</td> <td>~2150</td> <td>~1700</td> </tr> <tr> <td>9</td> <td>~2200</td> <td>~1750</td> </tr> <tr> <td>10</td> <td>~2750</td> <td>~1950</td> </tr> </tbody> </table>	Einwaage [mg]	Meßwert [$\mu\text{g/g}$]	zertif. Wert [$\mu\text{g/g}$]	1	~200	~150	2	~350	~300	3	~550	~500	4	~900	~850	5	~1100	~1050	6	~1300	~1250	7	~1400	~1350	8	~2150	~1700	9	~2200	~1750	10	~2750	~1950
Einwaage [mg]	Meßwert [$\mu\text{g/g}$]	zertif. Wert [$\mu\text{g/g}$]																																
1	~200	~150																																
2	~350	~300																																
3	~550	~500																																
4	~900	~850																																
5	~1100	~1050																																
6	~1300	~1250																																
7	~1400	~1350																																
8	~2150	~1700																																
9	~2200	~1750																																
10	~2750	~1950																																

Der zertifizierte Wert wird bis zu einer Einwaage von ca. 7 mg/mL recht gut erreicht, wobei Abweichungen von 5 bis 10% auftreten. Bei höheren Einwaagen sind Abweichungen von 20 bis über 30% vom zertifizierten Wert zu beobachten (s. Abb. 5.5). Dieses Verhalten zeigt die Grenzen (hier: bei Chrom) der Bestimmung mit weniger empfindlichen Wellenlängen auf. Die Messung selber wird zwar unsensibler, die Menge Analyt, die im Rohr verdampft und als Atomwolke vorliegt, erhöht sich stark gegenüber den sonst üblichen Messungen auf der empfindlichsten Linie 357,9 nm. Das bedeutet jedoch, dass die gesamte in das Rohr aliquotierte Analytmenge nach Beendigung des Temperaturzykluses vollständig aus dem Ofen vertrieben sein muß. Ist dies nicht der Fall, weil die Menge einfach zu groß ist und die Dauer des Ausheizschrittes nicht lang genug gewählt wird, verfälschen Memoryeffekte die nachfolgenden Messungen. Eine Lösung dieses Problems ist die Einführung eines Temperaturzykluses ohne Rohrbeladung.

Ein weiteres Beispiel für die Verwendung von alternativen Linien zur Analytbestimmung in Feststoffproben wird in Kapitel 5.5 (Internationaler Ringversuch zur Solid-Sampling-GFAAS) gegeben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Verwendung von alternativen Wellenlängen bei der Bestimmung von Analyten, deren Konzentration nicht mehr im Arbeitsbereich der empfindlichsten GFAAS-Methoden liegen, eine nützliche und sinnvolle Erweiterung der bestehenden Slurry-GFAAS-Möglichkeiten darstellt. Bei der Nutzung dieser Möglichkeiten für die Analyse schwerflüchtiger oder refraktärer Elemente darf jedoch nicht aus den Augen verloren werden, dass nur die **Messung** unempfindlicher verläuft. Die tatsächliche Analytmenge im Rohr wird jedoch bei steigendem Analytgehalt in der Probe größer, so dass für die vollständige Entfernung der zu bestimmenden Elemente aus dem Rohr gesorgt werden muß - mit verlängerten Ausheizschritten oder dem Einbau eines zusätzlichen „Leerzyklus“ - um Memoryeffekte sicher zu vermeiden. Bei der Bestimmung der Elemente in niedrigeren Konzentrationen muß außerdem beachtet werden, dass der lineare Arbeitsbereich und die der Wellenlänge entsprechende Nachweis- und Bestimmungsgrenze in höhere Konzentrationsbereiche verschoben wird.

5.3. Entwicklung von Methoden zur Bestimmung von Selen in Umweltproben mit Slurry-GFAAS

Ein Beispiel der Methodenentwicklung bei der Slurry-GFAAS soll im folgenden zeigen, dass mit der Feststoff-GFAAS nach Entwicklung von leistungsstarken Methoden auch „Problemelemente der AAS“ wie Selen und auch Thallium (s. dazu Kapitel 7.3) sogar in stark matrixbelasteten Feststoffproben richtig und präzise bestimmt werden können.

Die Bestimmung von Selen mittels GFAAS hat in den letzten Jahren besonders für klinische und umweltbezogene Untersuchungen steigende Bedeutung erlangt. Besonders bei Untersuchungen in humanmedizinisch wichtigen Gebieten wie der Krebs- oder der Herzforschung bestand großes Interesse an der Selenanalytik (ROCK et al., 1995). Auch durch Flugaschen und Reingasstäube werden Umweltbeeinflussungen verursacht, da sich viele Spurenelemente wie u.a. Beryllium, Cadmium, Kobalt, Nickel, Arsen und Selen auf der Oberfläche der Flugaschepartikel anreichern und nach der Deposition durch Auslaugung wieder in den Stoffkreislauf gelangen (TAUBER, 1988). Daher sind in den letzten Jahren im Zuge eines verbesserten Abfallmanagements viele Untersuchungen über Flugaschen angestrengt worden (GRIME et al., 1995 (Mikroskopische Struktur von Flugaschepartikeln), ZUFIAURRE et al., 1995 (Bodenbeeinflussung durch Flugasche), GARCIA et al., 1994 (Bestimmung von As und Hg in Flugaschen), SINGER et al., 1995 (Kationenaustausch-Eigenschaften), NISS et al., 1993 (Sorption von As und Se auf den mineralischen Bestandteilen der Flugasche)). In Kapitel 7.3 wird auf die Thalliumbestimmung in Flugasche näher eingegangen.

Bei der Untersuchung von Flugaschen fanden GERMANI und ZOLLER (1988) heraus, dass der Anteil an nicht gasförmigem Selen an den Gesamtemissionen nur bei ca. 40% liegt, so dass eine umfassende Selenüberwachung nur durch die Kontrolle der gasförmigen Emissionen erreicht werden kann. Das Selen in Aerosolen und Luftstäuben stammt zu über 95% aus der Kohle-, Öl- und Müllverbrennung, weitere Anteile stammen vor allem aus der Kupfer-, Nickel-, Cadmium-, Zink- und Bleiproduktion.

Übliche Methoden der Selenbestimmung sind - nach vorhergehendem Aufschluß - die AAS mit Hydridtechnik oder andere optische Nachweismethoden wie die Atomemissionsspektrometrie (AES) oder die Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS), letztere auch mit Laseranregung (LEAFS, HEITMANN et al., 1993). Ein neueres Beispiel der Verwendung der Hydrid-AAS zur Selenbestimmung in Flußsedimenten findet sich bei KRAKOVSKA (1995).

Von großem Interesse ist die Verwendung von Feststoffmethoden immer dann, wenn andere Methoden, besonders Aufschlußmethoden, zu schwierig oder langwierig sind. Ein Exempel beim Selen ist sicherlich die Bestimmung in Kohle. Hierzu wurden eine Reihe von Arbeiten durchgeführt, die zu dem Ergebnis führten, dass die Selenanalyse mit der Feststoff-GFAAS einfach und schnell möglich ist (ESSER et al., 1988, EBDON et al., 1988, BRADSHAW et al., 1989). Aber in gleichem Maße wird die Slurry-GFAAS oder die direct solid sampling-Methoden für die Selenbestimmung in biologischen Matrices wie Mehl (LINDBERG et al., 1988, BENDICHO et al., 1993) oder Milchpulver (WAGLEY et al., 1989) oder humantoxikologisch wichtigen Matrices wie Blut, Urin, Serum oder Faeces (KNOWLES et al., 1988, VAN DAEL et al., 1995, NAVARRO et al., 1996, COOK, 1996) angewandt.

Selen war von mehrfachem Interesse für diese Arbeit. Erstens ist Selen ein essentielles Spurenelement, dessen Wirkpfade noch weitere Untersuchungen benötigen, wobei die richtige Bestimmung des in mehreren Oxidationsstufen vorkommenden Halbmetalls mindestens bis in den unteren mg/kg-Bereich erforderlich ist. Hierzu bietet sich die GFAAS als nach EBDON und PARRY (1988) eine der nachweisstärksten Bestimmungsmethoden für Selen an. Der zweite Grund für die Auswahl des Elements Selen ergab sich durch die Vielzahl der zitierten Interferenzen und Störungen, die durch verschiedene Elemente wie z.B Eisen und andere Übergangselemente, Schwefel- und Phosphorverbindungen verursacht werden (MARTINSEN et al., 1988, ESSER et al., 1987). Häufig wurde jedoch früher die weitere Entwicklung von Analysemethoden, besonders auch von Feststoffmethoden, nicht weiter verfolgt, da diese Störungen sich mit den damals üblichen Verfahren zur Untergrundkompensation mit Deuterium-Lampen oder Smith-Hieftje-Technik nicht immer korrigieren ließen : MANNING (1978) dokumentierte das erste Beispiel einer Überkompensation bei der GFAAS-Bestimmung von Selen, die durch große Mengen von Eisen hervorgerufen wurde und die Umgehung dieser Störung durch Ausweichen auf die unempfindlichere Wellenlänge bei 204,0 nm. Viele dieser Interferenzen, die bei Analytlinien unterhalb von 240 nm auftreten, werden mit Einsatz des Zeeman-Effektes zur Untergrundkorrektur minimiert oder ausgeschaltet. Die Rotationsbanden vieler zwei- und dreiatomige Moleküle, unter anderem OH, NO, NO₂, SO₂, SH, NH₃, H₂O, OCS, CS, ClO₂ (MASSMANN, 1982), CN, C₂ (WELZ, 1983), zeigen jedoch im Magnetfeld eine Zeeman-Aufspaltung und können somit nicht vollständig durch die Zeeman-Untergrundkorrektur kompensiert werden. Dieser erhöhte Untergrund kann in vielen Fällen

- a) durch die vorzeitige Zerstörung oder Entfernung der Matrix oder
- b) durch die Verwendung von Röhren mit einer über deren Länge gleichmäßigen Temperaturverteilung (z.B. im transversal geheizten Graphitrohr im Perkin-Elmer 4100ZL)

reduziert werden. Grund dafür ist, dass echte spektrale Interferenzen, also das direkte Überlappen zweier Atomlinien, in der GFAAS sehr selten sind. Dafür sind Molekülabsorptionen um so häufiger, wie auch teilweise im Falle der hier untersuchten Selenstörungen. Daher reicht die alleinige Verwendung der Zeeman-Untergrundkorrektur bei weitem nicht aus, um Selen in Feststoffproben (gegen eine Kalibration mit Flüssigstandards) zu bestimmen, was im folgenden gezeigt und diskutiert werden soll.

Dass die Selenbestimmung mittels GFAAS immer noch ein aktuelles Thema für die analytische Forschung ist, zeigt z.B. der Artikel von YAN-ZHONG et al.(1997), die die Verwendung von Nickelverbindungen als Modifier bei der Bestimmung von Selen in Seewasser untersuchten. Gleichzeitig belegt die Untersuchung der schon sehr alten Nickel-Problematik, dass Selen auch weiterhin als schwierig mit der GFAAS zu bestimmendes Element gilt. SLAVEYKOVA et al. (1991) beschäftigen sich über einen kinetischen Ansatz mit der Flüchtigkeit von As, Se u.a. in Gegenwart eines W-Modifiers. GARCIA-OLALLA et al. (1991b) untersuchten den Einfluß von Metallchloriden, -sulfaten und -nitratn auf das Selensignal mit der GFAAS und fanden 1992 mit Hg-Pd einen alternativen Modifier für die Selenbestimmung in Flugasche.

Die primäre Resonanzwellenlänge des Selens liegt im UV-Bereich bei 196,0 nm und somit an der Grenze des Arbeitsbereiches moderner AAS-Geräte, der zwischen 190 und 900 nm liegt. (Da molekularer Sauerstoff Wellenlängen unterhalb 190 nm absorbiert, muß in diesem VUV-Bereich mit Vakuum- oder stickstoffgespülten oder -gefüllten Optiken gearbeitet werden). Da die Bestimmungsgrenze unter der Verwendung von EDL's bei 1-5 µg Se/L liegt, wird der Konzentrationsbereich von Urinproben (bis zu 150 µg/L scheidet der Mensch täglich aus (WIRTH, 1994)), Flugaschen (Gehalte von 5- 100 µg/g) und ähnlichem gut mit der Slurry-GFAAS abgedeckt, ohne Anreicherungsschritte durchführen zu müssen. Ein Wechsel der Analysenlinie z.B. auf 204,0 nm wurde nicht in Erwägung gezogen, da die Empfindlichkeit dieser Sekundärlinie für die untersuchten Materialien nicht ausreicht.

5.3.1. Experimentelles Vorgehen

Untersucht wurden die Standardreferenzmaterialien Kohleflugasche NBS 1633a (10,3±0,6 µg/g Se), Austerngewebe NBS 1566 (2,1±0,5 µg/g Se), Kohle NBS 1632a (2,6±0,7 µg/g Se) und Müllverbrennungsgasche BCR 176 (41,2±2,1 µg/g Se). Verwendet wurden die GFAAS-Geräte Zeeman/3030 (transversales Magnetfeld, longitudinale Heizung) und 4100ZL (longitudinales Magnetfeld, transversale Heizung) der Firma Perkin-Elmer. Als Graphitofen kamen beim Zeeman/3030 Normalrohre, pyrolytisch beschichtete Rohre ohne und mit Plattform aus Pyrographit und beim 4100ZL die dazu üblichen Pyrographitrohre mit integrierter Plattform zum Einsatz.

Auf beiden Geräten wurden Methodenoptimierungen für die jeweilige Matrix unter Verwendung von unterschiedlichen Modifiern und Ofenprogrammen durchgeführt. Zur Untersuchung der auftretenden Untergrundprobleme wurden künstliche Matrizes aus Siliciumdioxid, Eisensulfat und Aluminiumsalzen hergestellt und mit und ohne Selenzugabe analysiert. Zur Herstellung der künstlichen Matrixsuspensionen wurden Al₂O₃, AlCl₃, FeSO₄, SiO₂ und NaCl (Fa. Merck, „p.a.“ bzw. „reinst“-Qualität) in entsprechenden Konzentrationen der SRM-Matrizes verwendet.

5.3.2. Ergebnisse

a) Zeeman/3030 (transversales Magnetfeld, longitudinale Heizung)

1) Kohleflugasche NBS 1633a (Selengehalt : 10,3 ± 0,6 mg/kg)

Unabhängig vom benutzten Rohrtyp waren bei Atomisierungstemperaturen oberhalb 1900°C (bei höherer Feststoffeinwaage verstärkt) starke Überkompensationen zu beobachten. Zwar wird die störende Matrix zeitlich nach dem Selen atomisiert, aber durch das sehr langgestreckte Signal des Flüssigstandards war es nicht möglich, richtige Meßergebnisse bei einer Kalibration gegen Flüssigstandards zu erhalten. Die Einführung eines Abkühlungsschrittes nach der Veraschungsphase, wie ihn DOCEKALOVA et al. (1991) und LABORDA et al.(1993) erfolgreich verwendet haben, führte hier zu keinem Erfolg.

Einen Vergleich der Signalformen von Flüssigstandard und Flugaschestandard zeigen die Abbildungen 5.6 und 5.7.

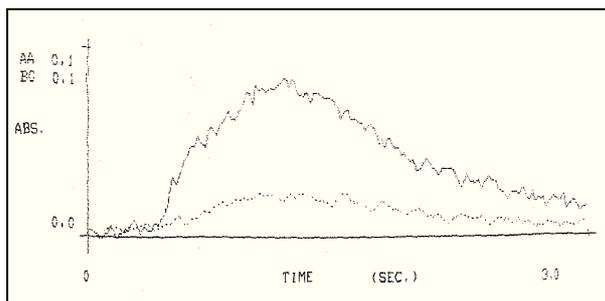


Abb. 5.6 : Selensignal eines 100 ng/mL Standards (Veraschungstemperatur 800°C, Atomisierungstemperatur 1850°C)

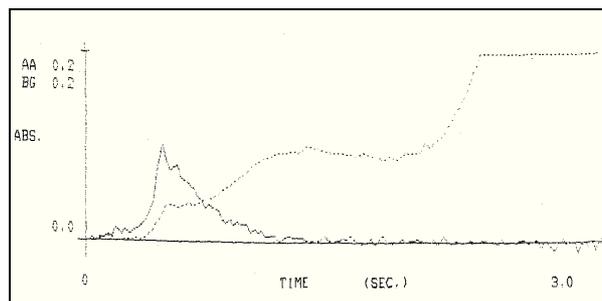


Abb. 5.7 : Selensignal eines Flugasche 1633a-Slurries (Einwaage 5,717 mg, Veraschungstemperatur 800°C, Atomisierungstemperatur 1850°C)

2) Austerngewebe NBS 1566 (Selengehalt : $2,1 \pm 0,5$ mg/kg)

Durch den geringen Selengehalt in der Austernmatrix sind mindestens 3 mg/mL nötig, um über der Bestimmungsgrenze zu liegen. Es wurden Einwaagen bis zu 19 mg/mL gewählt, wobei die hoch konzentrierten Suspensionen durch Aliquotierungsprobleme nur mit einer Präzision von über 10% zu bestimmen waren. Die Richtigkeit der Messungen wurde jedoch nicht wie bei der Flugaschematrix durch Fehlkompensationen gestört. Gute Bestimmungsbedingungen ergaben sich bei der Verwendung von Pyroplattform-Rohren und einem Palladium-Magnesium-Modifiziergemisch (1,5 ng Pd/1,275 ng Mg). Wegen der Abwesenheit störender Matrixelemente konnte eine Veraschungstemperatur von 1200°C und eine Atomisierungstemperatur von 2100°C gewählt werden.

3) Kohle NBS 1632a (Selengehalt : $2,6 \pm 0,7$ mg/kg)

Bei der Selenbestimmung in der Kohlematrix traten wie bei der Flugaschematrix Überkompensationen auf. Das Selensignal konnte durch Variation der zur Verfügung stehenden Parameter jedoch nicht zeitlich voneinander getrennt werden, so dass richtige Selenanalysen in der Kohle nicht möglich waren. Die Ursachen der Fehlkompensationen werden im Anschluß an die folgenden Ergebnisse mit dem GFAAS-Gerät 4100ZL diskutiert.

b) 4100ZL (longitudinales Magnetfeld, transversale Heizung)

1) Kohleflugasche NBS 1633a (Selengehalt : $10,3 \pm 0,6$ mg/kg)

Mit dem 4100ZL läßt sich eine Selenbestimmung in Kohleflugasche NBS 1633a mit Nickelnitrat oder Palladium-Magnesium als Modifier bis zu Einwaagen von 10 mg/mL gegen wäßrige Standardlösungen richtig und mit einem relativen Fehler von durchschnittlich 5% durchführen. Dieses Ergebnis ist darauf zurückzuführen, dass die Atomisierungskinetik der wäßrigen Standards im transversal geheizten Rohr so verändert ist, dass eine Atomisierungstemperatur von 1950°C verwendet werden konnte (vgl. Abb. 5.8). Bei dieser Temperatur sind jedoch noch keine Überkompensationseffekte zu beobachten.

Da das Auftreten dieser Fehlkompensationen jedoch wie bei den Messungen am Zeeman/3030 von der Feststoffeinwaage abhängt, ist eine **richtige** Bestimmung nur bei geringeren Einwaagen von unter 10 mg/mL möglich.

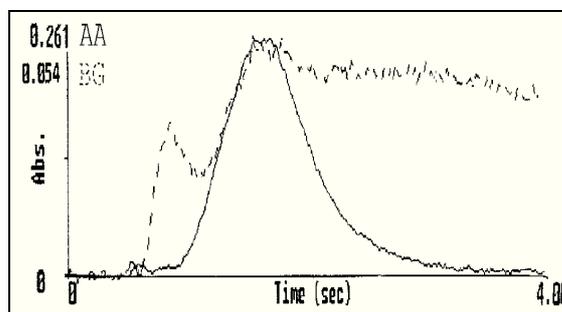


Abb. 5.8 : Selensignal einer 200 ng/mL-Standardlösung mit dem 4100ZL, (Veraschungstemperatur 1000°C, Atomisierungstemperatur 1950°)

2) Austerngewebe NBS 1566 (Selengehalt : $2,1 \pm 0,5$ mg/kg)

Wie schon beim Zeeman/3030 ist die Selenbestimmung im Austerngewebe kaum durch Untergrundprobleme sondern durch den niedrigen Selengehalt und den damit erforderlichen hohen Einwaagen beschränkt. Gute Ergebnisse ließen sich unter Einsatz des Palladium-Magnesium-Modifiers (1,5 ng Pd/ 1,275 ng Mg) erlangen. Ohne Modifier sind ebenfalls gute Ergebnisse erzielbar. Jedoch gilt dies nur bis Feststoffeinwaagen von ca. 10-13 mg/mL. Darüber ist keine vollständige Atomisierung der Feststoffpartikel gewährleistet und es kommt zu Minderbefunden (20% bei einer Einwaage von 15,665 mg/mL).

5.3.3. Diskussion der Untergrundproblematik

Die Hauptbestandteile von Kohleflugaschen sind in Tab. 5-5 aufgezeigt. Die Häufigkeitsverteilungen der Bestandteile SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 und CaO sind in Abb. 5.9 dargestellt, wobei die jeweiligen Gehalte der untersuchten Flugasche NBS 1633a mit Pfeilen markiert sind.

Tab. 5-5 : Hauptbestandteile von Steinkohleflugaschen (BRD)

Bestandteile	Masse [Gew.%]*
SiO_2	42,6-56,3
Al_2O_3	23,7-31,1
Fe_2O_3	4,83-15,25
CaO	0,67-6,84
K_2O	2,92-5,20
MgO	1,19-4,91
Na_2O	0,36-1,43
TiO_2	0,65-1,34
SO_3	0,09-1,71

*bez. glühverlustfreier Substanz

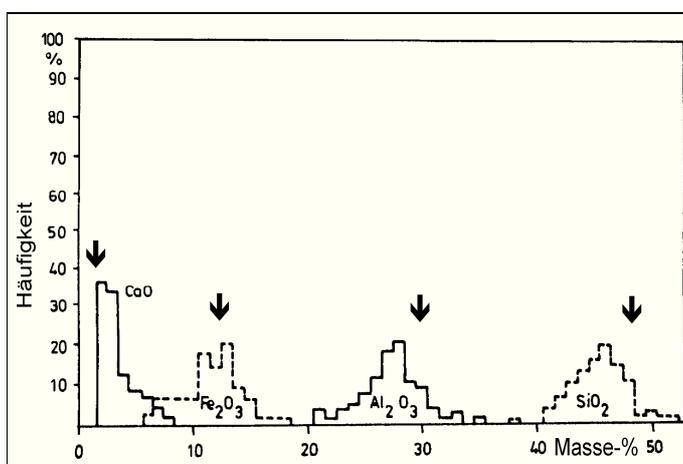


Abb. 5.9 : Häufigkeitsverteilungen der Hauptbestandteile in Ruhrkohlen(aschen) (nach TAUBER)

Selen liegt bei der Verbrennung zu einem großen Teil als gasförmiges SeO_2 vor, dass sich vorwiegend auf Partikeln <10 mm anreichert.

Als Ursache für die Interferenzen bei der Analyse der Flugaschestandards wurde der Einfluß der Hauptmatrixbestandteile Silicium (22,8%), Aluminium (14%) und Eisen (9,4%) näher untersucht, wie oben beschrieben. Eisen und Phosphat wurden schon von SLAVIN und MANNING (1979) als störende Bestandteile identifiziert wurden, deren Interferenzen mit Deuteriumlampen als Untergrundkompensatoren nicht korrigiert werden konnten. Die Eisen-Störung, die zu einer Signalunterdrückung führt, tritt jedoch bei Verwendung der Zeeman-Untergrundkorrektur selbst bei Eisenkonzentrationen von 50 mg/L nicht mehr auf (WELZ et al., 1988). Später berichteten GARCIA-OLALLA et al.(1991a) und ALLER et al.(1992) über Aluminiumstörungen bei der Selenbestimmung. Sie schildern die Aluminiuminterferenzen als erhebliche Meßstörungen durch das Auftreten von negativen Peaks mit unbekannter Herkunft.

Durch Messungen von unterschiedlichen Selenkonzentrationen, 100 bzw. 200 ng/mL Flüssigstandards, unter Zugabe von SiO_2 , FeSO_4 und Al_2O_3 und AlCl_3 , konnte Aluminium als Verursacher für die Überkompensationen festgestellt werden. Die Fehlkompensationen waren dabei unabhängig vom Gegenion, wie der Vergleich der Signale von Al_2O_3 und AlCl_3 zeigte. Die Ergebnisse der unterschiedlich konzentrierten Selenlösungen differierten hierbei kaum, so dass in dem GFAAS-Arbeitsbereich Selen selber als Störungsquelle oder -verstärker ausscheidet. SiO_2 und FeSO_4 tragen zwar auch zu einer Signalreduktion bei, sind aber nicht Grund für die beobachteten Negativpeaks. In Tab. 5-6 sind die Ergebnisse bei einer Veraschungstemperatur von 800°C und einer Atomisierungstemperatur von 2200°C ohne Modifier im Normalrohr zusammengefaßt.

addierte Matrix	Selensignal Peakfläche [Abs·s]	Untergrundsignal Peakhöhe [Abs]	Überkompensation
ohne	0,063	0,05	nein
SiO ₂	0,028	0,14	nein
FeSO ₄	0,035	0,08	nein
Al ₂ O ₃	<0	>5	ja
AlCl ₃	<0	>5	ja

Tab. 5-6 : Einfluß von SiO₂, FeSO₄ und Al₂O₃ in einer 100 ng/mL-Se-Lösung auf das Selen- und das Untergrundsignal am Zeeman/3030

Es wurden zur weiteren Klärung dieser Effekte Messungen bei verschiedenen Veraschungs- und Atomisierungstemperaturen vorgenommen. Dabei hatte eine Veränderung der Veraschungstemperatur von hohen (1400°C) zu niedrigen (200°C) Werten außer einer zeitlichen Verzögerung von ca. 0,5 s sowohl für das Selen- als auch für das Untergrundsignal keine weiteren Auswirkungen. Ein anderes Ergebnis

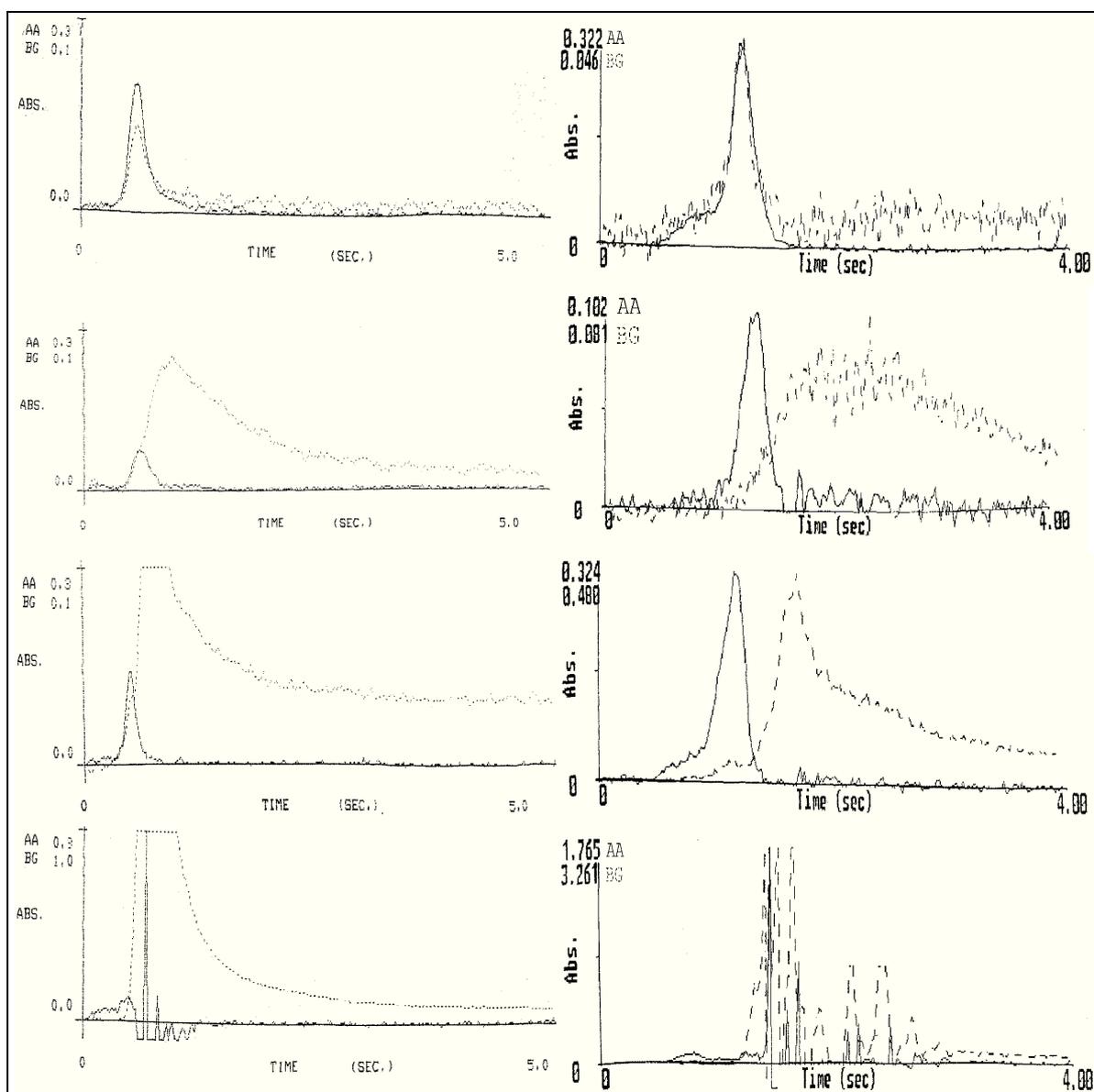


Abb. 5.10: Atomisierungssignale von Selenlösungen mit addierter künstlicher Matrix ; Veraschungstemperatur 800°C, Atomisierungstemperatur 1850°C (von oben nach unten : nur wäßrige Matrix, FeSO₄, SiO₂, Al₂O₃). Links : Perkin-Elmer Zeeman/3030, rechts : Perkin-Elmer 4100ZL.

ergab die Variation der Atomisierungstemperaturen : Während bei 1600°C noch kein auswertbares Selen-signal erhalten werden konnte, wuchs dieses bei höheren Temperaturen an, gleichzeitig damit aber auch der Untergrund. Oberhalb von 1800°C war durch die auftretende Fehlkompensation keine quantitative Bestimmung möglich.

Das transversal geheizte System des 4100ZL zeigte leicht unterschiedliche Ergebnisse. So sind die Untergrundsignale, die durch SiO₂ oder FeSO₄ hervorgerufen werden, deutlich geringer. Sie führen im Für jede dieser Messungen der Selenlösungen unter Matrixzugabe sind in Abb. 5.10 die Atomisierungssignale von Selen und vom Untergrund für beide verwendeten Geräte gegenübergestellt. Man achte hierbei auf die unterschiedlichen Achsenskalierungen.

Ähnliche Versuche wurden schon von ALLER et al. (1992) durchgeführt und zu deuten versucht. Es wurde vermutet, dass die Negativpeaks durch flüchtige, absorbierende Spezies wie die Oxide des Aluminiums (AlO_x) hervorgerufen werde. In jedem Fall wird zunächst nach Reaktion (1) in der Zeit vor dem Atomisierungsschritt Al₂O₃ gebildet, also auch bei anderen eingesetzten Aluminiumsalzen, z.B. AlCl₃ :



Dies ist auch der Grund für die Unabhängigkeit der beobachteten Interferenzen vom Gegenion des Aluminiums.

Auch gasförmiges Al(OH)₂ ist bei 1573°C beobachtet worden (STYRIS et al., 1987), das wahrscheinlich nach Reaktion (2) gebildet wird :



Falle des SiO₂ zu keiner meßbaren Signalreduktion beim Selen, die Zugabe von Eisensulfat zieht, bei Messung ohne Modifier, eine starke Signaldepression nach sich (von 0,094 zu 0,037 Abs-s). Die Überkompensationseffekte setzen beim 4100ZL bei Erhöhung der Atomisierungstemperatur ab 1900°C ein, also bei einer leicht höheren Temperatur als beim Zeeman/3030.

Die Bildung anderer Aluminiumoxide und von freiem Aluminium wurde bei Temperaturen von 2500 bis 2900°C nachgewiesen, die Bildung von Aluminiumcarbiden bei 2200 bis 2400°C. Anwesendes Magnesium reduziert diese Temperaturen und führt zu freiem Aluminium schon ab 2100°C (STYRIS et al., 1987). Daher liegen einige dieser Verbindungen bei den in dieser Arbeit verwendeten Atomisierungstemperaturen von 1900-2000°C in Gleichgewichtskonzentrationen in der Gasphase vor und können so die Störungen verursachen. Das Selen ist bei der Entstehung der Negativpeaks nicht involviert (ALLER et al., 1992), wie auch im Rahmen dieser Arbeit festgestellt wurde : ein Matrixvergleich zwischen NBS 1633a (Flugasche) und BCR 176 (Stadtmüllverbrennungasche), die sich in ihrem Selen-zu-Aluminiumverhältnis um den Faktor vier unterscheiden, ergab keine signifikanten Unterschiede. Auch zeigten Aluminiumoxid-Suspensionen ohne Selen die gleichen Interferenzen wie jene mit verschiedenen Selengehalten.

Der Lösungsvorschlag von ALLER et al. (1992), durch Variation der Modifier und der Veraschungstemperatur das Analytsignal von den Fehlkompensationen zu trennen und dann die Auswertung über die Peakhöhe vorzunehmen, läßt sich jedoch im Falle der Untersuchung von Feststoffen mit der Slurry-GFAAS kaum verwirklichen. In den vielen Fällen gelingt eine solche Signaltrennung nicht, andere Matrixbestandteile sorgen für eine Signalreduktion beim Selen und die Atomisierungskinetik gewänne an Gewicht, was bei der Verwendung von Flüssigstandards zur Kalibration neue Probleme aufwerfen würde.

Will man aber auf die Vorteile der Feststoff-GFAAS nicht verzichten, so bleibt die einzige Lösung zur Nutzung der Slurry-GFAAS bei der Selenanalyse in Proben mit hohem Aluminiumgehalt außer der Verwendung eines Zeeman-Gerätes mit transversaler Heizung die Einhaltung der Grenzen bei der Atomisierungstemperatur und der Feststoffeinwaage. Da niedrige Atomisierungstemperaturen aber eher

rohrschonend wirken und Feststoffeinwaagen oberhalb von 10 mg/mL aus anderen Gründen, die in Kapitel 5.1 und 5.2 behandelt wurden, nicht empfehlenswert sind, ist eine Selenbestimmung in Flugaschen mit der Slurry-GFAAS gut möglich.

5.4. Internationaler Ringversuch zur Solid-Sampling-GFAAS

Trotz der ansteigenden Popularität und der Erfolge der Slurry-GFAAS in der Analyse umweltrelevanter Proben ist die Akzeptanz dieser neuen Technik nur mäßig. Daher richtete Dr. Nancy Miller-Ihli vom United States Department of Agriculture 1993 den ersten Ringversuch auf diesem Gebiet aus, um den Stand der Dinge („state-of-the-art“) der Feststoff-AAS festzustellen und international zu bewerten. Die Teilnehmer stammten aus den USA (9), Deutschland (5), Holland (2), Belgien (1) und Spanien (1). (Zeitgleich wurde von HERBER und GROBECKER 1993 ein Solid-Sampling-Zeeman-GFAAS-Ringversuch durchgeführt. Hierbei kamen die Teilnehmer aus Deutschland (7), Belgien (2), Italien (1) und den USA (1), und die Matrices waren überwiegend biologischer Herkunft.) Die aktive Teilnahme an diesem Ringversuch ermöglichte es nicht nur die Güte der eigenen Methoden unter Beweis zu stellen. Gleichzeitig war es möglich, Fehlerquellen und Probleme zu erkennen und zu beseitigen.

Der Ringversuch wurde in zwei Phasen unterteilt : die erste Phase umfaßte die Analyse von Blei und Chrom in Sedimenten sowie in einer Wasserprobe zur Qualitätskontrolle. Phase 1 diente zu einer ersten Bestandsaufnahme, der Erfassung des allgemeinen Interesses (von 28 Teilnehmern schickten 18 die Ergebnisse rechtzeitig zurück) und zur Klärung der Frage, welche weiteren Analytelemente und welche Matrices von besonderem Nutzen sind.

Die zweite Phase war dementsprechend wesentlich breiter angelegt : es wurden Blei, Chrom und Kupfer (auf freiwilliger Basis zusätzlich Cadmium und Selen) als zu untersuchende Elemente ausgewählt. Die gelieferten Matrices steckten einen ebenfalls größeren Rahmen ab : neben Kohleflugasche und Glas wurden auch biologische Materialien (Hundshailebergewebe, Pfirsichblätter) und eine fertige Suspension (ebenfalls Pfirsichblätter) für den Ringversuch zur Verfügung gestellt. Sämtliche Matrices und zu untersuchende Analytelemente sind in Tab. 5-7 zusammenfaßt.

Tab. 5-7 : Matrices und zu untersuchende Analytelemente im Ringversuch
(in Klammern : Messung nur optional, **fett** : selbst durchgeführte Messungen)

Phase	Matrix	Analyte
1+2	Acidified Water NIST SRM 1643c	Pb, Cr
1	Buffalo River Sediment NIST SRM 2704	Pb, Cr
1	Marines Sediment NRCC PACS-1	Pb, Cr
2	Peach Leaves NIST SRM 1547	Pb, Cu, (Cr)
2	-- " -- als vorgefertigter Slurry	Pb, Cu, (Cr)
2	Dogfish Liver NRCC DOLT-1	Pb, (Se)
2	Coal Fly Ash NIST SRM 1633a	Pb, Cr, (Cd)
2	Borosilicate Glass USGS GSD	Cr, (Pb)

Die Teilnehmer des Ringversuches waren international vertreten, dementsprechend unterschiedlich war auch die jeweilige Geräteausstattung. Bis auf zwei Labors verwendeten alle anderen sechzehn die Slurry-Technik für die Untersuchungen. Zwölf von ihnen benutzten eine Ultraschallsonde zur Homogenisierung der Suspensionen. Diese Verteilung ist in etwa auch in der Literatur zu beobachten, wo der überwiegende Teil der Feststoff-AAS-Autoren die Slurry-Technik dem direkten „solid-sampling“ vorzieht.

5.4.1. Ergebnisse und Diskussion

PHASE 1 : Es wurden ausnahmslos bekannte (Referenz-)Materialien an die Teilnehmer verschickt, die diese jedoch größtenteils als unbekannte Proben untersuchen mußten. Diese Vorgehensweise vergrößert die Möglichkeiten der Auswertung und Fehlersuche des Vergleiches ganz erheblich, sie war aber auch bei dem ersten weltweiten Vergleich dieser Art anzuraten, denn, so zeigten es auch die Ergebnisse des ersten und zweiten Teils des Ringversuches, ein richtiges Ergebnis bei der Feststoffanalytik ist nicht nur durch Variation der Geräteparameter zu erreichen. Vielmehr können durch die geringen Probenmengen und die rein physikalische Homogenisierung ganz andere Fehler für die Richtigkeit der Analyse bestimmend werden.

Als Kontroll- und Qualitätscheck diente der Wasserstandard NIST SRM 1643c. In Abb. 5.11 sind die Ergebnisse dieser Kontrollprobe dargestellt.

Die zertifizierten Werte werden von den meisten Teilnehmern erreicht, jedoch gibt es bereits hier die ersten „Ausreißer“, die nicht innerhalb der $\pm 10\%$ -Fehlergrenze blieben. Labor 22 wies trotz einer linearen Kalibrationskurve deutlich zu niedrige Werte auf : es wurde hier als Fehlerquelle die Verwendung von sogenannten Fast-furnace-Programmen vermutet, die durch die Entfernung des sonst üblichen Veraschungsschrittes schneller durchgeführt werden können. Dass aber trotz signifikant nicht-linearen Kalibrationen richtige Ergebnisse erzielt werden können, beweist Labor 8. Eigene Ergebnisse sind unter der Labornummer 3 zu finden.

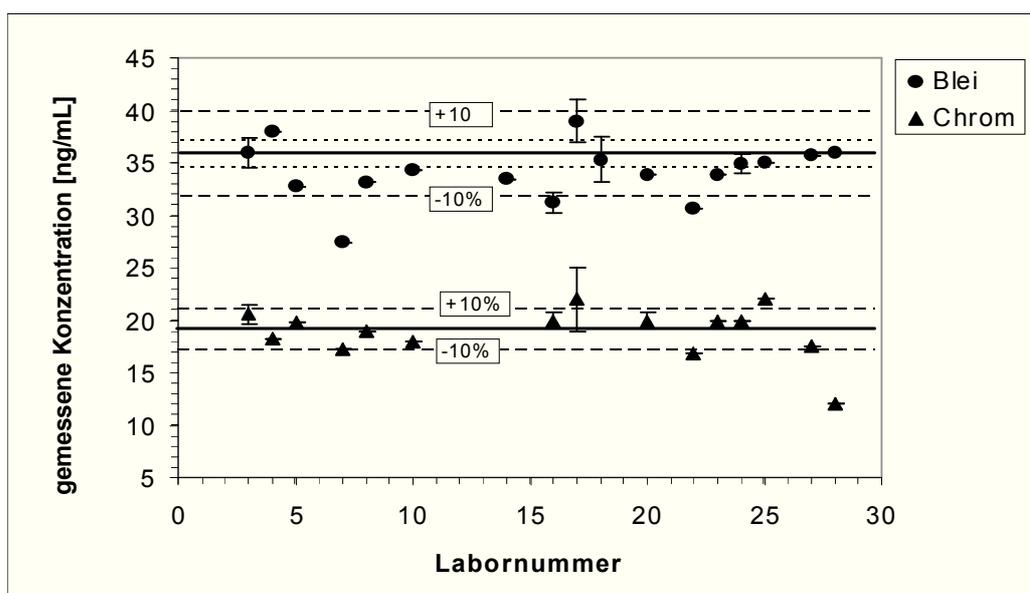


Abb. 5.11: Ergebnisse der Analyse auf Blei und Chrom in der Wasserprobe NIST SRM 1643c. Zertifizierter Gehalt : $35,3 \pm 0,9$ ng/mL Pb und $19,0 \pm 0,6$ ng/mL Cr. Gepunktete Linien zeigen den Fehler des zertif. Standards, gestrichelte Linien $\pm 10\%$ vom mittleren zertifizierten Wert.

Die Analyseergebnisse aller teilnehmenden Laboratorien von Blei in zwei Sedimentproben, Buffalo River Sediment NIST SRM 2704 und marinem Sediment NRCC PACS-1, sind in Abb. 5.12 gezeigt.

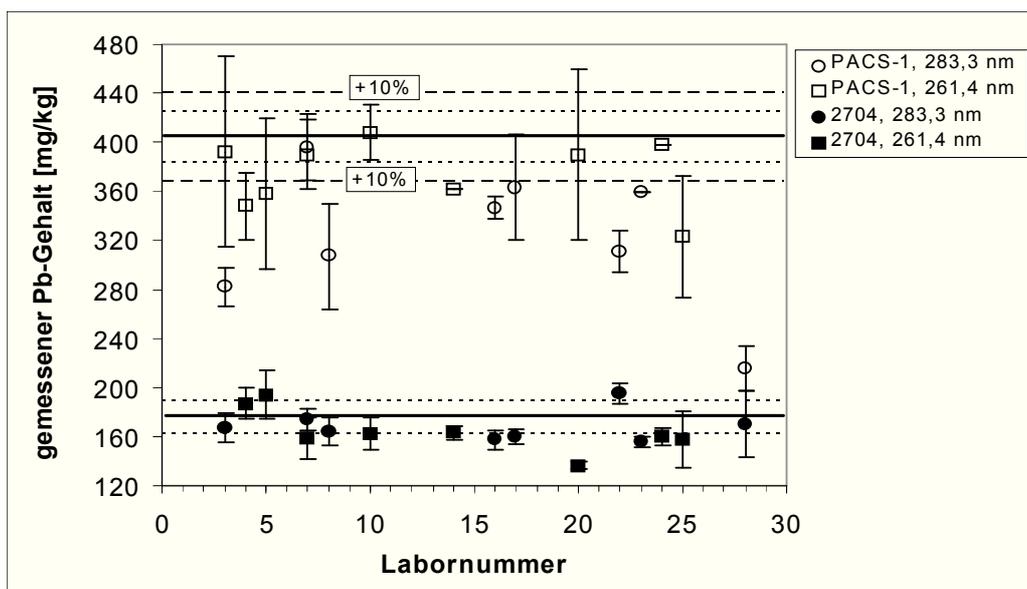


Abb. 5.12 : Ergebnisse der Analyse auf Blei in den Sedimentproben NIST SRM 2704 (Zertifizierter Gehalt : 161 ± 17 ng/mL) und PACS-1 (Zertif. Gehalt 404 ± 20 ng/mL Cr. Gepunktete Linien zeigen den Fehler des zertif. Standards, gestrichelte Linien $\pm 10\%$ vom mittleren zertif. Wert.

Bleiuntersuchungen : Der Mittelwert des Ringversuches für die Analyse des bekannten Standards SRM 2704 beträgt 166 ± 15 mg/kg, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem zertifizierten Wert von 161 ± 17 mg/kg steht. Hierbei wurden sowohl die Resonanzwellenlänge von 283,3 nm als auch die unempfindlichere Linie bei 261,4 nm mit gleichem Erfolg verwendet. Die relativ große relative Standardabweichung von über 10 % zeigt die inhomogene Verteilung des Bleis im Referenzmaterial, die auch bei EPSTEIN et al. (1989) dokumentiert ist.

Ein ganz anderes Resultat ergab die Analyse des „unbekannten“ Sediments PACS-1. Hier wurden signifikante Minderbefunde bis zu 50% verzeichnet. PACS-1 ist ein mariner Sedimentstandard, der in einem Seehafen in Kanada gewonnen wurde und durch Schiffsreparaturen stark (Faktor 4-10 gegenüber normalbelasteten Sedimentproben aus ähnlichen Gebieten) schwermetallbelastet ist. Über die organischen Anteile in dem Sediment (Teer, (Alt)Öl, Treibstoff u.ä.) konnten keine weiteren Informationen erhalten werden. Dies ist jedoch gerade bei der Feststoff-GFAAS von Bedeutung, da z.B. bei stark ölbelasteten Proben fehlerhafte Ergebnisse durch nicht optimierte Programme erhalten werden können (siehe dazu auch Kapitel 6.2).

Gründe für die geringe Wiederfindung können somit sein :

- inhomogene Verteilung des Analyten
- Abhängigkeit der Bestimmung von der verwendeten Wellenlänge,
- Einsatz nicht optimierter Ofenprogramme und Modifier :
 - Auslassen des Pyrolyseschrittes
 - zu hohe Vorbehandlungstemperaturen
 - zu niedrige Atomisierungstemperaturen
 - zu kurze Atomisierungs- und/oder Read-Zeiten
 - zu geringe Modifizermengen
 - Verwendung von Gasströmung im Atomisierungsschritt (Mini-Flow)
 - Gasphasenverluste beim Atomisieren durch ein zu großes Matrix-zu-Analyt-Verhältnis (Expulsion)
- allgemeine Matrixeffekte (durch anorganische und organische Haupt- und Nebenbestandteile)
- nicht-adäquate Untergrundkorrektur

Anhand dieser Fehlerquellen werden im folgenden die Ergebnisse ausführlich diskutiert, um so, unter Zuhilfenahme weiterer eigener Untersuchungen, zu einer Abschätzung der Bedeutung der einzelnen Einflußgrößen zu kommen.

Inhomogene Verteilung von Elementen in Sedimenten treten zumindest bei einigen Elementen wie z.B. Chrom oder Eisen häufig auf. Gründe dafür liegen in der Genese des Materials (siehe auch Kapitel 7.2). Für Blei in Flußsedimentstandard NBS 2704 ist eine inhomogene Verteilung bekannt (NBS Analysenzertifikat 1988). Dennoch konnte Blei in diesem Sediment richtig bestimmt werden, weil nicht zuletzt der Extraktionsgrad in die wäßrige Phase 75-85% beträgt. Der Extraktionsgrad bei PACS-1 beträgt aber 85-90%, so dass die Quantität der Extraktion bei der Analyse keine Rolle spielte. Eine nicht richtige Bestimmung wegen inhomogener Verteilung kann am besten an einer Abhängigkeit von der Masse erkannt werden, wie sie für die Bleiuntersuchung in Abb. 5.13 dargestellt ist. Oberflächlich betrachtet wird man eine klare Abhängigkeit in der Form erkennen, dass je geringer die Masse im Rohr um so größer die Abweichung vom zertifizierten Wert ist. Betrachtet man sich die Grafik jedoch genauer, so erkennt man dass a) selbst bei geringen Massen im Rohr von unter 40 µg (der vom Ausrichter des Ringversuchs empfohlenen Mindestmenge) Werte erreicht werden, die den Ergebnissen, die mit 60-180 µg erzielt wurden, sehr nahekommen und b) die meisten Minderbefunde bei der Verwendung der Wellenlänge 283,3 nm auftraten. Aufgrund der Tatsache, dass trotz sehr geringer Probenmengen im Rohr mit der Slurry-GFAAS richtige Ergebnisse erzielt werden (u.a. RICHTER, 1992, SANDOVAL et al., 1992, HOFMANN et al., 1994), könnte eine Wellenlängenabhängigkeit Grund für die Minderbefunde darstellen (vgl. Abb. 5.13 : die offenen Symbole sind eigene Ergebnisse). Die großen Fehlerbalken von bis zu 20% lassen jedoch die Vermutung zu, dass eine inhomogene Verteilung des Bleis unter den Slurry-Bedingungen vorliegt. Diese ist jedoch nicht abhängig von der Probenmenge, da sich die Fehlergröße, soweit angegeben, über den verwendeten Massenbereich kaum ändert.

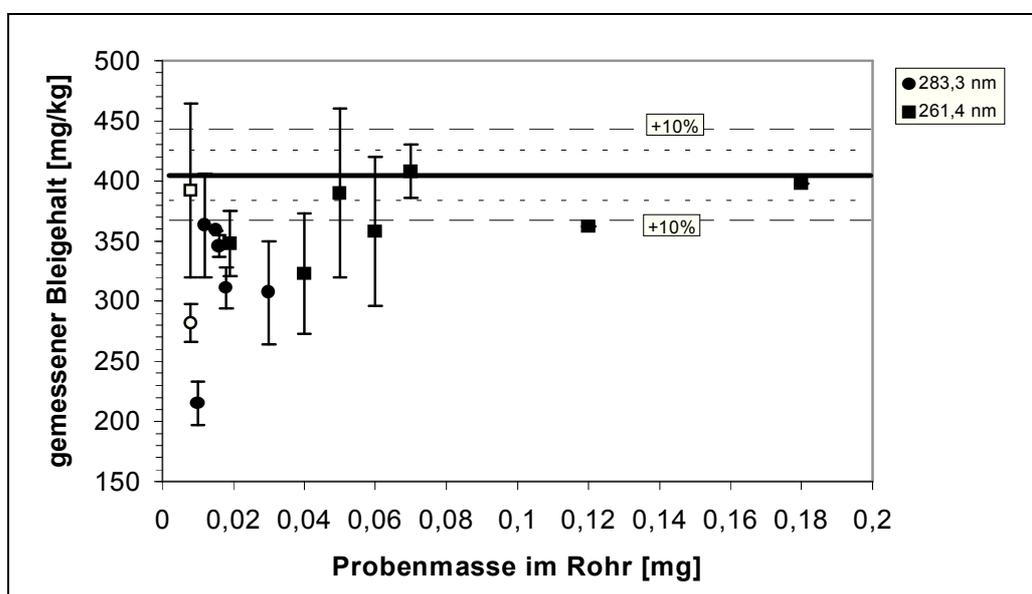


Abb. 5.13 : Ergebnisse der Bleiuntersuchung in unbekanntem Sediment PACS-1 als Funktion der Probenmasse im Rohr bei verschiedenen Wellenlängen.

Um diese Frage zu klären, wurden zwei Versuchsreihen mit 21 bzw. 11 verschiedenen Einwaagen des unbekanntes Sediments PACS-1 mit je 76 bzw. 71 Einzelbestimmungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.14 und Abb. 5.15 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei Verwendung von den unteren bei Slurry-Untersuchungen üblichen Feststoffkonzentrationen von 0,5-5 mg/mL große Konzentrationsunterschiede gefunden wurden, die eine inhomogene Verteilung des Bleis im PACS-1 belegen. Das hat zur Folge, daß bei Untersuchungen mit weni-

gen separaten Einwaagen und wenigen Wiederholungsmessungen der gemessene Mittelwert mit großer Wahrscheinlichkeit leicht **unter** dem zertifizierten Wert liegt.

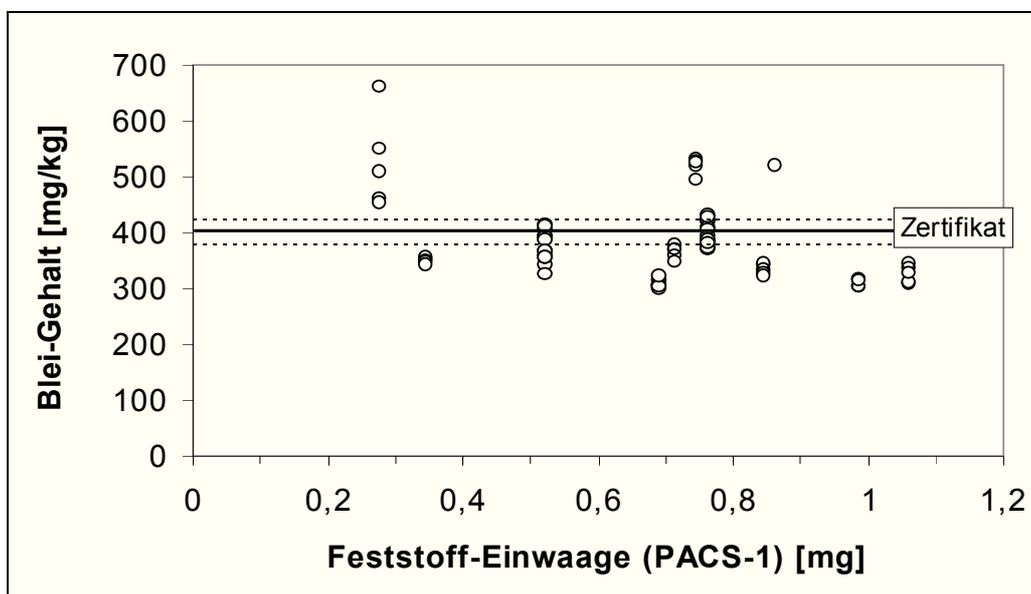


Abb. 5.14 : Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchung des marinen Sedimentstandards PACS-1 für Blei. Zertifizierter Wert : 404 ± 20 mg/kg, eigene Untersuchung : 384 ± 67 mg/kg. $\lambda = 261,4$ nm, Veraschungstemperatur $T_p = 450^\circ\text{C}$, Atomisierungstemperatur $T_a = 2000^\circ\text{C}$.

Durch einige etwas höher mit Blei belasteten Partikel (von Nuggets kann in diesem Zusammenhang nicht gesprochen werden) erhöht sich dann der Mittelwert erst bei Verwendung einer größeren Probe-menge, die jedoch weit unter den 250 mg liegt, oberhalb dessen das Zertifikat offiziell gilt.

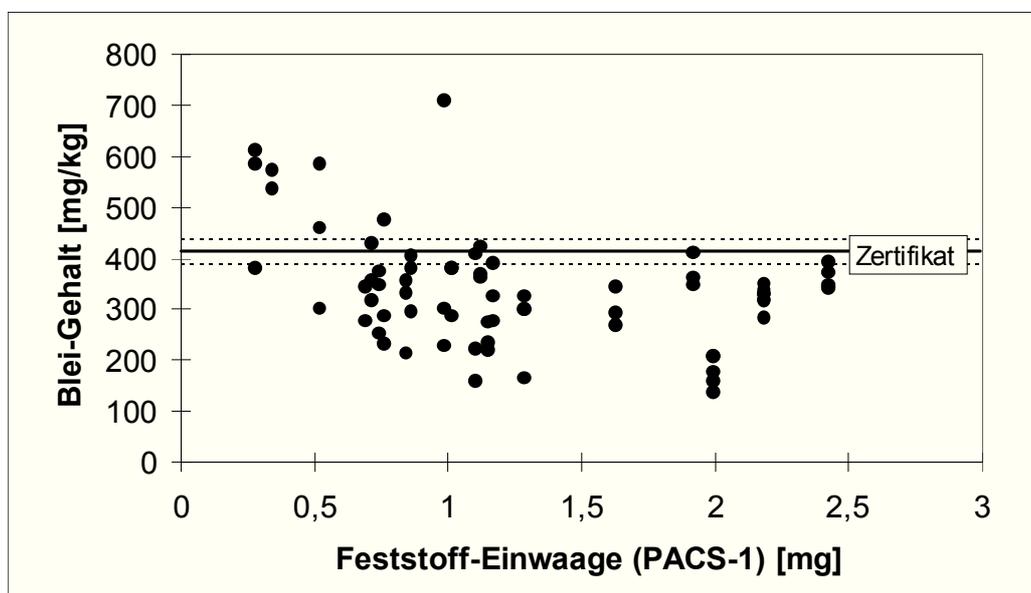


Abb. 5.15 : Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchung des marinen Sedimentstandards PACS-1 für Blei. Zertifizierter Wert : 404 ± 20 mg/kg, eigene Untersuchung : 338 ± 106 mg/kg. $\lambda = 283,3$ nm, Veraschungstemperatur $T_p = 800^\circ\text{C}$, Atomisierungstemperatur $T_a = 2000^\circ\text{C}$.

Wie Abb. 5.14 und Abb. 5.15 zeigen, die die Ergebnisse bei unterschiedlichen Veraschungstemperat-uren darstellen, kann eine wesentliche Verbesserung in der Richtigkeit der Blei-Bestimmung dadurch er-reicht werden, dass besser auf die Probe optimierte Ofenprogramme verwendet werden. Die Richtigkeit wird verbessert, wenn die Veraschung statt bei 800°C nur bei 450°C (Abb. 5.14) durchgeführt wird.

(Für Flüssigproben wird für die GFAAS-Bestimmung von Blei ohne Modifier eine maximale Veraschungstemperatur von ca. 500°C empfohlen). Ein optimales Ofenprogramm mit dem geeigneten Modifier, wenn er nötig sein sollte, ist der wichtigste Punkt bei einer Feststoffbestimmung, wenn gegen wäßrige Standardlösungen kalibriert wird. Die meisten Fehler bei diesem Ringversuch kamen durch nicht optimal aufeinander abgestimmte Komponenten zustande : Labor 25 verwendete z.B. eine zu geringe Modifizermenge (1 µg Pd) sowie eine Veraschungstemperatur von 800°C und erhielt Minderbefunde von 20%.

Das bedeutet, dass der dritte Punkt der oben genannten möglichen Fehlerquellen der entscheidende ist. Mit dieser Bilanz aus den Blei-Untersuchungen lassen sich auch die variablen Meßwerte in Abb. 5.12 deuten. Die Wellenlängenabhängigkeit ist hierbei ein interessanter Punkt, der jedoch von MILLER-IHLI nicht bearbeitet wurde. Es ist aber wahrscheinlich, dass die existenten Störungen matrixbedingt sind, wie die guten Ergebnisse der Messungen ohne Modifier bei 283,3 nm und bei 450°C Veraschungstemperatur in Abb. 5.14 zeigen.

Chromuntersuchungen : Der Mittelwert des Ringversuches für die Analyse des bekannten Standards SRM 2704 betrug 129 ± 14 mg/kg, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem zertifizierten Wert von 135 ± 5 steht. Hierbei wurden sowohl die Resonanzwellenlänge von 357,9 nm als auch die unempfindlichere Resonanzlinie bei 429,0 nm mit ähnlichen Ergebnissen verwendet.

Ein ganz anderes Resultat ergab die Analyse des „unbekannten“ Sediments PACS-1. Hier wurden signifikante Minderbefunde ebenfalls bis zu 50% verzeichnet. Gründe für diese Ergebnisse sind prinzipiell dieselben wie oben beim Blei beschrieben : neben dem optimalen Bedingungen sowohl beim Ofenprogramm als auch in der Wahl des Modifiers und seiner Menge gilt das besondere Augenmerk der Homogenität, da Chrom wie erwähnt ein klassisch inhomogenes Element darstellt. Chrom kommt konzentriert beispielsweise im Chromspinell und anderen Chromerzen vor, die zum Teil äußerst schwierig aufzuschließen sind. Somit bleibt eine Bestimmung mit normalen Aufschlußmethoden häufig unvollständig. Die Slurry-GFAAS ist gerade für solch schwierige Proben eine Hilfe, da dort der Aufschluß im Graphitrohr stattfindet : bei Temperaturen von bis zu 2700°C.

Die Resultate der Analysen von refraktärem Chrom in zwei Sedimentproben, Buffalo River Sediment NIST SRM 2704 und marinem Sediment NRCC PACS-1, sind in Abb. 5.16 dargestellt.

Die Chromanalysen waren also für alle Teilnehmer eine große Herausforderung. Einige Minderbefunde in Abb. 5.16 ließen sich erklären : Labor 4 verwendete z.B. eine zu geringe Modifizermenge und eine zu hohe Veraschungstemperatur von 1650°C. Viele Labors konnten trotz guter Wiederfindung bei dem bekannten Standard 2704 den Chromgehalt in PACS-1 nicht richtig ermitteln. Hier vermutete Miller-Ihli als Grund die Inhomogenität des Chroms, zumal einige Teilnehmer relativ große Standardabweichungen mitteilten.

Das dies eine richtige Vermutung war, belegen eigene, ausführliche Cr-Bestimmungen von PACS-1. In Abb. 5.17 sind 123 Einzelergebnisse von 25 Einwaagen zusammengefaßt. Der Mittelwert liegt deutlich unter dem zertifizierten Wert, es existieren jedoch einzelne Partikel mit hohen Chromgehalten, die statistisch mitanalysiert werden, wenn ein genügend großer Stichprobenumfang vorhanden ist. Dieser von KURFÜRST (1991) beschriebene Nugget-Effekt führt zu dem beobachteten, großen Analysenfehler (vgl. Kapitel 2.2.1). Ein weiterer Grund für die geringe Wiederfindung könnte nach BERMEJO-BARRERA et al. (1997) auch die unvollständige Veraschung der organischen Matrix sein (Treib- und Schmierstoffrückstände, Huminfractionen u.ä. ; der Gesamt-Kohlenstoffgehalt in PACS-1 beträgt 3,69 Gewichts-%).

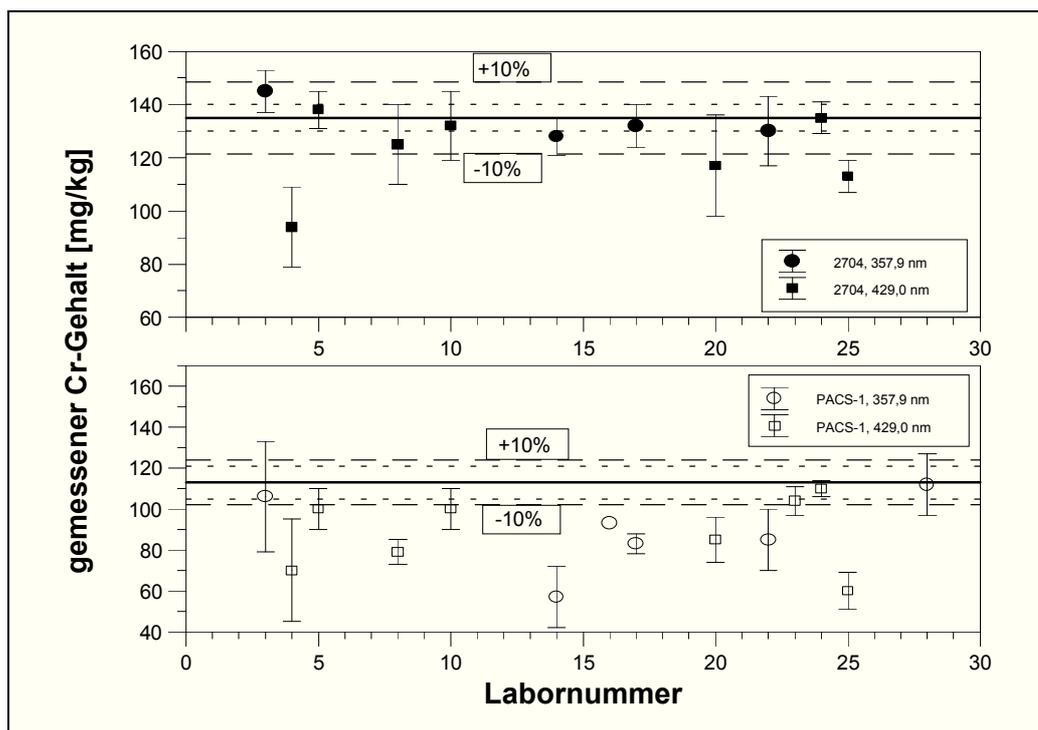


Abb. 5.16: Ergebnisse der Analyse von Chrom in Flußsediment SRM 2704 (oben) und unbekanntem Sediment PACS-1 (unten) bei verschiedenen Wellenlängen. Zertifizierter Gehalt : 135 ± 5 mg/kg (SRM 2704) und 113 ± 8 mg/kg (PACS-1). Gepunktete Linien zeigen den Fehler des zertif. Standards, gestrichelte Linien $\pm 10\%$ vom mittleren zertifizierten Wert.

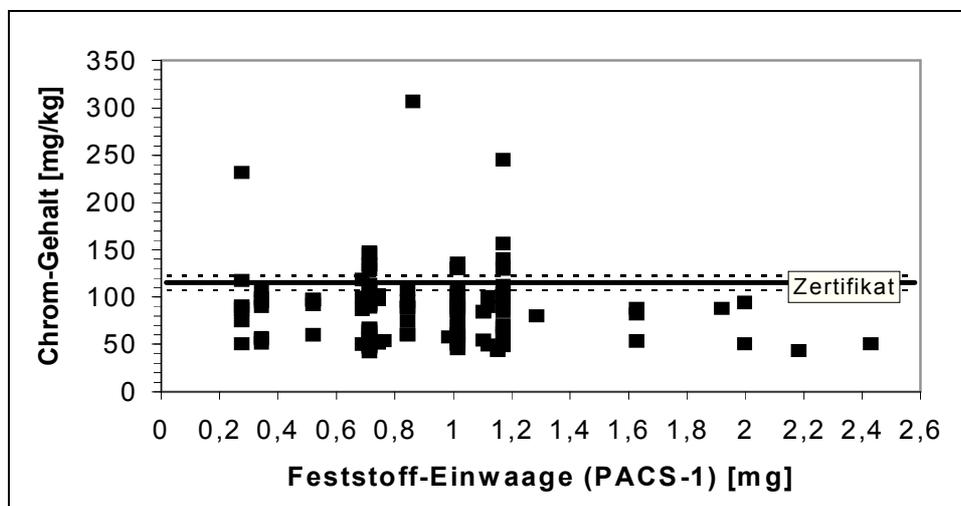


Abb. 5.17 : Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchung des marinen Sedimentstandards PACS-1 für Chrom. Zertifizierter Wert : 113 ± 8 mg/kg, eigene Untersuchung : 87 ± 39 mg/kg.

PHASE 2: Wie schon in Phase 1 des Ringversuches wurden auch in der zweiten Phase nur bekannte Referenzmaterialien verwendet.

Als anorganische Matrices wurden Kohleflugasche NIST SRM 1633a und Borosilicate Glass USGS GSD untersucht. Da biologische Materialien bei Feststoff-AAS-Untersuchungen aufgrund der guten Extraktions- und Veraschungsgrade fast immer richtige Resultate ergeben, hat Dr. Miller-Ihli drei organische Proben ausgesucht, die an der Bestimmungsgrenze der Methoden liegenden Analytgehalte aufwiesen : Dogfish Liver (Hundshaileber) NRCC DOLT-1 und Peach Leaves (Pfersichblätter) NIST SRM 1547. Der vorgefertigte Slurry enthielt ebenfalls NIST SRM 1547.

Als QC-Probe diente wie schon bei Phase 1 der Wasserstandard NIST SRM 1643c.

Eigene Ergebnisse sind unter der Labornummer 4 zu finden.

In der Tab. 5-8 ist eine Zusammenstellung der analytischen Ergebnisse des Ringversuches, Phase 2, dargestellt.

Tab. 5-8 : Übersicht der Ergebnisse der 2. Phase. Zusätzlich sind Slurry-ETV-ICP-MS-Werte dargestellt (siehe dazu auch Kapitel 6 und 7

Matrix	Element	Zertifizierter Wert [mg/kg]	Ringversuch-Mittelwert [mg/kg]	Slurry-ETV-ICP-MS [mg/kg]	Slurry-GFAAS [mg/kg]
NIST SRM1547 <i>Slurry</i>	Cu	3,6 ± 0,4	3,69 ± 0,42 3,73 ± 0,17	1,81 ± 0,72 -	3,84 ± 0,20 4,08 ± 0,36
NIST SRM1547 <i>Slurry</i>	Cr	1 ²	1,12 ± 0,15 1,09 ± 0,04	1,19 ± 0,15 -	0,85 ± 0,10 1,08 ± 0,13
NIST SRM1547 <i>Slurry</i>	Pb	0,84 ± 0,03	0,90 ± 0,26 0,89 ± 0,10	0,83 ± 0,12 -	0,86 ± 0,10 0,71 ± 0,12
NRCC DOLT-1	Pb	1,31 ± 0,28	1,28 ± 0,41	1,79 ± 0,01	1,24 ± 0,38
NIST SRM1633a	Pb	72,4 ± 0,4	70,6 ± 12,1	79,1 ± 5,4	76,1 ± 4,3
NIST SRM1633a	Cr	196 ± 6	170 ± 33	164 ± 14	178 ± 8
USGS GSD	Cr	47,1 ± 6,6	36,8 ± 8,5	37,6 ± 7,0	41,8 ± 2,3
		² =nur Referenzwert			

Die Auswahl der Proben machte trotz der geringen Analytgehalte deutlich weniger Probleme als bei der ersten Phase des Ringversuches. Dies unterstreicht die Beobachtung, dass die Slurry-Technik bei biologischen Materialien kaum auf Schwierigkeiten stößt. Die Gründe dafür sind :

- der leichte und darum vollständige „Aufschluß“ im Rohr,
- der hohe Extraktionsgrad, besonders bei Ultrabeschallung
- die daraus folgende leichte und richtige Kalibration mit wäßrigen Standards.

Größere Probleme bereitet in dieser zweiten Phase nur die Chrombestimmung in Borsilikatglas-Standard. Es trat ein Minderbefund von im Mittel über 20% auf (s. Abb. 5.18). Die einzelnen Werte schwankten zwischen 25 und 50 mg/kg, bei einem zertifizierten Wert von 47,1 ± 6,6 mg/kg. Bei Labor 8 wurden Fehler im Ofenprogramm entdeckt. Es benutzte keinen Veraschungsschritt und mußte daher beim Atomisierungsschritt mit eventuellen Gasphasenverlusten rechnen. Ob das der tatsächliche Grund der Fehlmessungen ist, bleibt jedoch zweifelhaft, denn BENDICHO et al. (1990) fanden heraus, dass bei Glasproben die silikatische Matrix und die anderen Komponenten (CaO, MgO) als Modifier wirken und die Bestimmung von Cr, Cu, Mn u.a. ohne Modifier und ohne Pyrolyseschritt möglich ist. Dennoch schränken sie diese Erfahrung auf Proben ein, bei denen sich der Analyt in okkludierter Form in der Matrix befindet.

Die Labors 1 und 4 verwendeten zwar weniger als die empfohlene Menge zur Einwaage, dennoch kommt eine mögliche Inhomogenität der Probe als Fehler nicht in Betracht, denn das Glas als „feste Schmelze“ ist prinzipiell sehr homogen, was an der Möglichkeit liegt, dass eventuell bestehende inhomogene Elementverteilungen im flüssigen Zustand durch Diffusion ausgeglichen werden können.

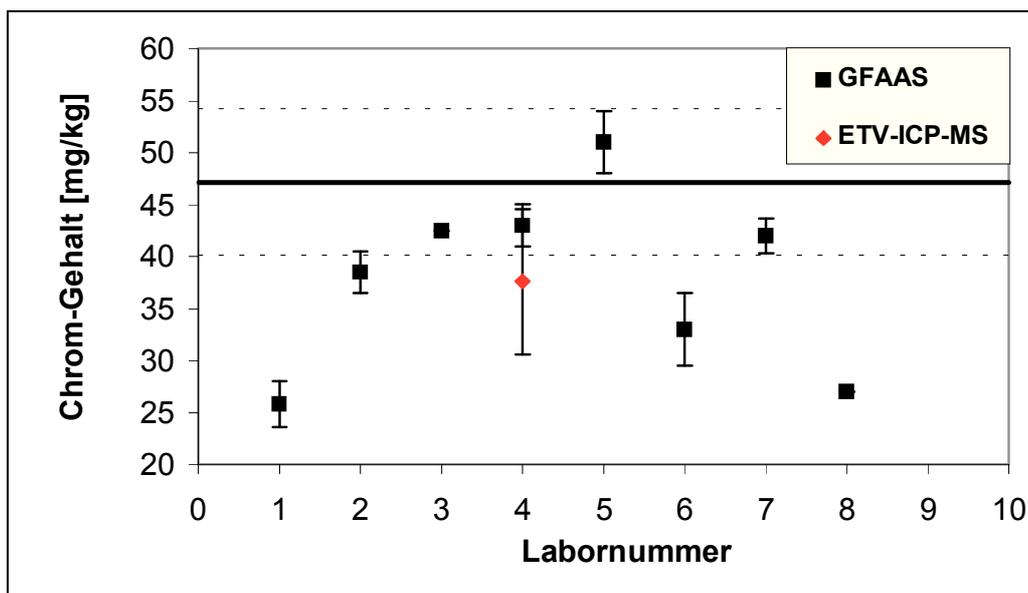


Abb. 5.18 : Ergebnisse der Analyse von Chrom im Borsilikatglasstandard USGS GSD. Zertifizierter Gehalt : $47,1 \pm 6,6$ mg/kg. Gestrichelte Linien zeigen den Fehler des zertifizierten Wertes.

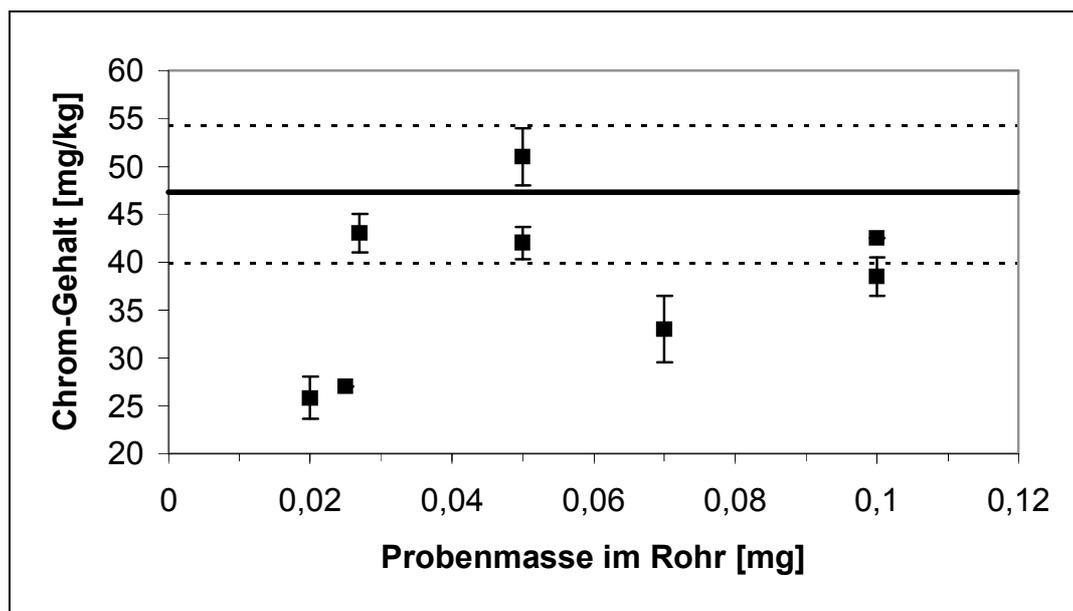


Abb. 5.19 : Ergebnisse der Chromuntersuchung in der unbekanntem Glasprobe USGS GSD als Funktion der Probenmasse im Rohr

Dieses Ergebnis erhielten auch BENDICHO et al. (1990) bei der Untersuchung von Glas-Standards. Abb. 5.19 zeigt die Abhängigkeit der Analysenergebnisse von der tatsächlichen Probenmasse im Rohr. Tendenziell scheint eine kleine Probenmenge zu größeren Minderbefunden zu führen. Eine weitere Möglichkeit der Erklärung der Minderbefunde besteht in der Dichte des Probenmaterials. Das Referenzmaterial hat eine sehr hohe Dichte von $2,6 \text{ g/cm}^3$, und es ist daher anzunehmen, dass es zu Problemen bei der repräsentativen Aliquotierung aus dem Probengefäß durch Sedimentationsfehler kommt. Daher empfehlen MAJIDI und HOLCOMBE (1990) die Zeit zwischen dem Ende der Homogenisierung und der Aliquotentnahme möglichst kurz zu halten und die Aliquotierung so tief wie möglich vorzunehmen, ohne dabei jedoch bereits sedimentierte Partikel vom Boden aufzunehmen. Die Korngrößenverteilung spielt hierbei jedoch auch eine wichtige Rolle : so ist bei einer engen Korngrößenverteilung das „erlaubte Zeitfenster“ der Aliquotentnahme größer als bei Proben mit einer breiten Korngrößenverteilung.

Insgesamt war die mittlere Analysenleistung sehr gut. Alle Mittelwerte \pm Standardabweichungen der Bestimmungen der untersuchten Elemente in jeder Matrix überlappten mit den zertifizierten Wertebereichen. Die Wiederfindung aller teilnehmenden Labors lag bei 78-107% (MILLER-IHLI, 1996). Bei einem Vergleich der Bestimmungen von vorgefertigten Slurries mit denen eigener Pulvereinwaagen ergaben sich keine signifikanten Unterschiede. Dieser Test wurde, wie in Tab. 5-8 auf Seite 34 zu sehen ist, an Pflanzblätterstandard NIST 1547 durchgeführt.

Zusammenfassend kann man die Ergebnisse des Solid-Sampling-Ringversuches als durchaus brauchbar bis sehr gut bezeichnen. Die Slurry-GFAAS kann in puncto Richtigkeit, Präzision und Analysenperformance mit ihrer „Aufschlußkonkurrenz“ gut mithalten. Dafür ist jedoch einiges an Erfahrung und Wissen notwendig, denn, so hat es dieser Vergleich gezeigt, richtige Ergebnisse sind nicht das Resultat eines Gerätes, sondern immer von optimal angepaßten Analysenbedingungen. Sind diese jedoch gefunden, läßt sich die Slurry-GFAAS als schnelle Feststoffmethode erfolgreich einsetzen.

5.5. Ringversuchsprobe „Hamburger Hafenschlick“

Eine ähnliche Matrix wie die in der ersten Phase des Ringversuches von MILLER-IHLI wies der Hamburger Hafenschlick auf, der von T. APFEL und S. OTTEN von der Gesellschaft für Strahlung und Strahlenschutz GKSS 1995 ebenfalls als Probe im Rahmen eines Ringversuches an die Teilnehmer verteilt wurde. Die Schlickprobe wurde freundlicherweise von Herrn Dipl.-Chem. O. Haupt für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Bei der Probe handelte es sich um Schlick aus dem Produktionsprozeß der METHA-III-Anlage (METHA = **M**echanische **T**rennung von **H**afenschlick), die vom Amt für Strom und Hafenbau in Hamburg betrieben wird. Der schadstoffhaltige Schlick wird dabei vom unbelasteten Sand abgetrennt, entwässert (auf ca. 45% Trockenanteil) und derzeit auf eine Deponie verbracht. Die Probe wurde aus dem entwässerten Schlickkuchen genommen, gefriergetrocknet und anschließend homogenisiert. Die Korngrößenverteilung war bimodal mit den Maxima bei 15 und 70 μm . Die maximalen Partikelgröße betrug ca. 110 μm .

Eine Übersicht der Ergebnisse diese Ringversuches ist in Tab. 5-9 zusammengefaßt.

Tab. 5-9 : Übersicht der Ergebnisse (Mittelwert \pm Standardabweichung) der GKSS-Hafenschlickanalysen. Alle Werte in mg/kg. Zusätzlich sind Slurry-ETV-ICP-MS-Werte bei verschiedenen Kalibrationen dargestellt (siehe dazu auch Kapitel 6 und 7)

Element	Ringversuchsmittelwert	RFA (O. Haupt)	INAA (GKSS)	Slurry-GFAAS	Slurry-ETV-ICP-MS 1633a-Kalib.	Slurry-ETV-ICP-MS 1646-Kalibr.	Slurry-ETV-ICP-MS 2704-Kalibr.
Pb	98 \pm 6	106 \pm 3	-	92 \pm 4	117 \pm 33	117 \pm 15	81 \pm 14
Cd	3,9 \pm 0,6	3,9 \pm 0,4	3,5	3,62 \pm 0,18	4,4 \pm 0,7	3,6 \pm 0,42	3,6 \pm 1,7
Cr	81 \pm 9	135 \pm 5	124	112 \pm 3	150 \pm 8	184 \pm 16	104 \pm 29
Cu	108 \pm 11	116 \pm 3	-	117 \pm 20	96 \pm 9	88 \pm 26	109 \pm 41
As	34 \pm 4	35 \pm 2	35,7	35 \pm 4	43 \pm 3	90 \pm 31	70 \pm 4
Ni	44 \pm 3	48 \pm 2	43	49 \pm 4	45 \pm 9	83,6 \pm 7,2	59 \pm 15
Zn	726 \pm 49	725 \pm 7	733	-	841 \pm 72	1277 \pm 198	805 \pm 140

Die Bestimmung des Schlicks mittels Slurry-GFAAS war für fast alle Elemente richtig und präzise möglich. Besondere Vorteile der Feststoffverfahren wie der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), der Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) und auch der Slurry-Methoden sind bei den Chromanalysen zu verzeichnen. Die meisten Teilnehmer des Ringversuches führten den vorgegebenen naßchemischen Aufschluß mit Königswasser (nach DIN 38 402 Teil 7) oder mit HNO₃/HClO₄/HF durch, wobei ein Chromverlust durch leichtflüchtiges Chromylchlorid kaum zu vermeiden ist. Daher ist der Ringver-

suchtmittelwert bei Chrom auch deutlich unter denen der Feststoffmethoden. Die Ergebnisse der Slurry-ETV-ICP-MS bei dieser Probe zeigen eine starke Abhängigkeit der Ergebnisse von der Kalibration. Alle Kalibrierungen wurden mit Slurries jeweils unterschiedlicher Feststoffkonzentrationen durchgeführt. Es wurde dazu Kohleflugasche NBS 1633a, Ästuarsediment NBS 1646 und Buffalo River Sediment NBS 2704 verwendet, wobei die Kalibration gegen den Flugaschestandard zu den Ergebnissen mit der besten Übereinstimmung mit der Slurry-GFAAS bzw. dem Ringversuchmittelwert führten. Näheres zu der Matrixabhängigkeit in Kapitel 6 und 7.

6. Entwicklung von Methoden zur Bestimmung von Spurenelementen in Umweltproben mit der Slurry-ETV-ICP-MS

6.1. Grundlagen der Slurry-ETV-ICP-MS

Die guten Ergebnisse der Schwermetallbestimmung in diversen Probenmatrizes mit der Slurry-GFAAS werden mit einem Nachteil für viele heutige Anwendungen in der Routineanalytik erkaufte. Die GFAAS ist eine klassische Single-Element-Methode, so dass pro Temperaturzyklus jeweils nur ein Element bestimmt werden kann. Für ein steigendes Probenaufkommen und einer erhöhten Anzahl von zu untersuchenden Elementen besteht daher der Bedarf an einer schnellen, nachweisstarken Multielementmethode, die auch die Möglichkeit der direkten Analyse von Proben unterschiedlichster Konsistenz bietet. Die ETV-ICP-MS bietet vom Prinzip her diese Möglichkeiten. Sie stellt damit eine Alternative zur, vom Betrieb und Anschaffung her, kostengünstigeren GFAAS dar. Bei gezielter Optimierung für den Multielementbetrieb sind vergleichbare Empfindlichkeiten erreichbar, so dass bis zu 23 Elemente oder mehr quasi-simultan bestimmbar sind (MARSHALL et al., 1990). Weiterhin besteht die Möglichkeit, Übersichtsanalysen über einen größeren Massenbereich durchzuführen. Damit ist die ICP-MS auch den wenig verbreiteten simultanen Multielement-GFAAS-Geräten überlegen, die derzeit bis zu 6 Elemente simultan detektieren können. Die simultane GFAAS weist jedoch immer wieder Probleme mit nicht-linearen Kalibrierkurven und hinsichtlich der Energie der Lichtquellen auf (LEHNERT, 1995). Eine durch die Kompromißbedingungen bedingte reduzierte Empfindlichkeit und die Einschränkung bei der Elementauswahl erklärt die nicht sehr verbreitete Nutzung (FARAH et al., 1995). Eine Voraussetzung für Multielementmethoden ist jedoch die Verwendung geeigneter Kompromißbedingungen sowie ein großer linearer Arbeitsbereich, da die Elemente oft mit großen Konzentrationsunterschieden vorliegen. Dies gilt in besonderem Maße für Feststoffproben, wenn Untersuchungen vom Spurenbereich bis hin zu den Hauptkomponenten nötig sind. GRÉGOIRE et al. (1992) bezeichnen die GFAAS und die ETV-ICP-MS als symbiotische Analysetechniken, die - trotz identischer Probenaufgabe in ein Graphitrohr - jeweils ihre eigenen Vor- und Nachteile aufweisen.

Die ETV-ICP-MS bietet die günstigsten Voraussetzungen für ein weit gefächertes Feld in der Analytik von Fest- und Flüssigproben.

Außerdem sind viele Beispiele für Anwendungsmöglichkeiten der ETV-ICP-MS bekannt für die Materialforschung (ORTNER et al., 1996), die Untersuchung von Reaktionsmechanismen in der Verdampfungseinheit und während des Temperaturzykluses (GOLTZ et al., 1996), Modifieruntersuchungen (WANNER et al., 1996, GRÉGOIRE und STURGEON, 1993) sowie kinetische Untersuchungen aller Art (GILMUTDINOV et al., 1994). Auch FONSECA et al. (1994) verwendeten die ETV-ICP-MS zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen bei der Cr-Bestimmung im Graphitrohr.

Ein wichtiger Punkt für die Beurteilung der Fähigkeit der ETV-ICP-MS für Multielementanalysen ist die Geschwindigkeit der Signalaufnahme. Wie in der GFAAS muß ein zeitabhängiges (transientes) Meßsignal aufgenommen werden. Die Auswerteeinheiten der verwendeten GFAAS-Systeme mit Zeeman-Untergrundkorrektur können ein Signal in 0,01 Sekunden aufnehmen, also 100 Signale in der Sekunde, wovon die Hälfte, also 50/s, für das Analytsignal zur Verfügung steht. In der ICP-MS ermöglichen mehrere Parameter die Einstellung der Auslesung (Reading) der Signale. Dabei spielt die Dwell-time - das ist die Verweilzeit auf einer Masse m - eine wichtige Rolle (s. Abb. 6.1).

suchtmittelwert bei Chrom auch deutlich unter denen der Feststoffmethoden. Die Ergebnisse der Slurry-ETV-ICP-MS bei dieser Probe zeigen eine starke Abhängigkeit der Ergebnisse von der Kalibration. Alle Kalibrierungen wurden mit Slurries jeweils unterschiedlicher Feststoffkonzentrationen durchgeführt. Es wurde dazu Kohleflugasche NBS 1633a, Ästuarsediment NBS 1646 und Buffalo River Sediment NBS 2704 verwendet, wobei die Kalibration gegen den Flugaschestandard zu den Ergebnissen mit der besten Übereinstimmung mit der Slurry-GFAAS bzw. dem Ringversuchmittelwert führten. Näheres zu der Matrixabhängigkeit in Kapitel 6 und 7.

6. Entwicklung von Methoden zur Bestimmung von Spurenelementen in Umweltproben mit der Slurry-ETV-ICP-MS

6.1. Grundlagen der Slurry-ETV-ICP-MS

Die guten Ergebnisse der Schwermetallbestimmung in diversen Probenmatrizes mit der Slurry-GFAAS werden mit einem Nachteil für viele heutige Anwendungen in der Routineanalytik erkaufte. Die GFAAS ist eine klassische Single-Element-Methode, so dass pro Temperaturzyklus jeweils nur ein Element bestimmt werden kann. Für ein steigendes Probenaufkommen und einer erhöhten Anzahl von zu untersuchenden Elementen besteht daher der Bedarf an einer schnellen, nachweisstarken Multielementmethode, die auch die Möglichkeit der direkten Analyse von Proben unterschiedlichster Konsistenz bietet. Die ETV-ICP-MS bietet vom Prinzip her diese Möglichkeiten. Sie stellt damit eine Alternative zur, vom Betrieb und Anschaffung her, kostengünstigeren GFAAS dar. Bei gezielter Optimierung für den Multielementbetrieb sind vergleichbare Empfindlichkeiten erreichbar, so dass bis zu 23 Elemente oder mehr quasi-simultan bestimmbar sind (MARSHALL et al., 1990). Weiterhin besteht die Möglichkeit, Übersichtsanalysen über einen größeren Massenbereich durchzuführen. Damit ist die ICP-MS auch den wenig verbreiteten simultanen Multielement-GFAAS-Geräten überlegen, die derzeit bis zu 6 Elemente simultan detektieren können. Die simultane GFAAS weist jedoch immer wieder Probleme mit nicht-linearen Kalibrierkurven und hinsichtlich der Energie der Lichtquellen auf (LEHNERT, 1995). Eine durch die Kompromißbedingungen bedingte reduzierte Empfindlichkeit und die Einschränkung bei der Elementauswahl erklärt die nicht sehr verbreitete Nutzung (FARAH et al., 1995). Eine Voraussetzung für Multielementmethoden ist jedoch die Verwendung geeigneter Kompromißbedingungen sowie ein großer linearer Arbeitsbereich, da die Elemente oft mit großen Konzentrationsunterschieden vorliegen. Dies gilt in besonderem Maße für Feststoffproben, wenn Untersuchungen vom Spurenbereich bis hin zu den Hauptkomponenten nötig sind. GRÉGOIRE et al. (1992) bezeichnen die GFAAS und die ETV-ICP-MS als symbiotische Analysetechniken, die - trotz identischer Probenaufgabe in ein Graphitrohr - jeweils ihre eigenen Vor- und Nachteile aufweisen.

Die ETV-ICP-MS bietet die günstigsten Voraussetzungen für ein weit gefächertes Feld in der Analytik von Fest- und Flüssigproben.

Außerdem sind viele Beispiele für Anwendungsmöglichkeiten der ETV-ICP-MS bekannt für die Materialforschung (ORTNER et al., 1996), die Untersuchung von Reaktionsmechanismen in der Verdampfungseinheit und während des Temperaturzykluses (GOLTZ et al., 1996), Modifieruntersuchungen (WANNER et al., 1996, GRÉGOIRE und STURGEON, 1993) sowie kinetische Untersuchungen aller Art (GILMUTDINOV et al., 1994). Auch FONSECA et al. (1994) verwendeten die ETV-ICP-MS zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen bei der Cr-Bestimmung im Graphitrohr.

Ein wichtiger Punkt für die Beurteilung der Fähigkeit der ETV-ICP-MS für Multielementanalysen ist die Geschwindigkeit der Signalaufnahme. Wie in der GFAAS muß ein zeitabhängiges (transientes) Meßsignal aufgenommen werden. Die Auswerteeinheiten der verwendeten GFAAS-Systeme mit Zeeman-Untergrundkorrektur können ein Signal in 0,01 Sekunden aufnehmen, also 100 Signale in der Sekunde, wovon die Hälfte, also 50/s, für das Analytsignal zur Verfügung steht. In der ICP-MS ermöglichen mehrere Parameter die Einstellung der Auslesung (Reading) der Signale. Dabei spielt die Dwell-time - das ist die Verweilzeit auf einer Masse m - eine wichtige Rolle (s. Abb. 6.1).

Nutzt man die ICP-MS als Detektor mit einem Probeneintrag über Zerstäuber, so ist die Signalintensität quasi konstant (sie schwankt natürlich mit den Änderungen der Pumprate, des Zerstäubers und des Plasmas) und man benötigt daher keine transiente Signalauswertung. Die ETV-ICP-MS erzeugt jedoch pro zu bestimmendes Element ein zeitabhängiges Signal, das möglichst exakt, d.h. mit der höchstmöglichen Zeitaufösung, aufgenommen werden sollte, um den Signalverlauf optimal auswerten zu können. Einen Vergleich der Signalaufnahmehäufigkeit von GFAAS und ETV-ICP-MS bei unterschiedlicher Analytanzahl zeigt Tab. 6-1.

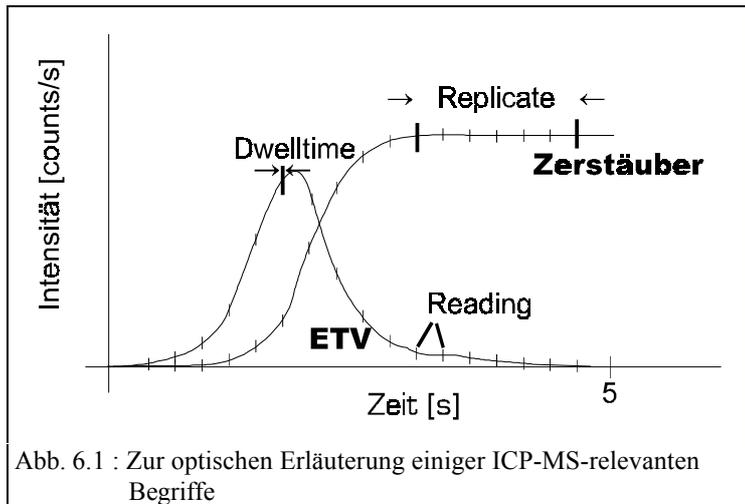


Abb. 6.1 : Zur optischen Erläuterung einiger ICP-MS-relevanten Begriffe

Tab. 6-1 : Vergleichende Darstellung der Signalaufnahme bei GFAAS und ETV-ICP-MS

Methode	Element/ Isotopanzahl	Dwelltime [ms]	Signalaufnahme- frequenz [Hz]
GFAAS	1	-	50
ETV-ICP-MS	1	1/3/7	980/327/140
ETV-ICP-MS	10	1/3/7	98/33/14
ETV-ICP-MS	23	1/3/7	42/14/6

Ein Mehrelementspektrum, das mittels ETV-ICP-MS aufgenommen wurde, zeigt Abb. 6.2. Die Signale sind zeitlich gemäß der Flüchtigkeit ihrer Elemente im Graphitrohrfornen versetzt. Diese so auftretende zeitliche Trennung nutzen RICHNER et al. (1994) zur Separation der leichtflüchtigen von den refraktären Elementen mittels entsprechend gestalteten Temperaturprogrammen.

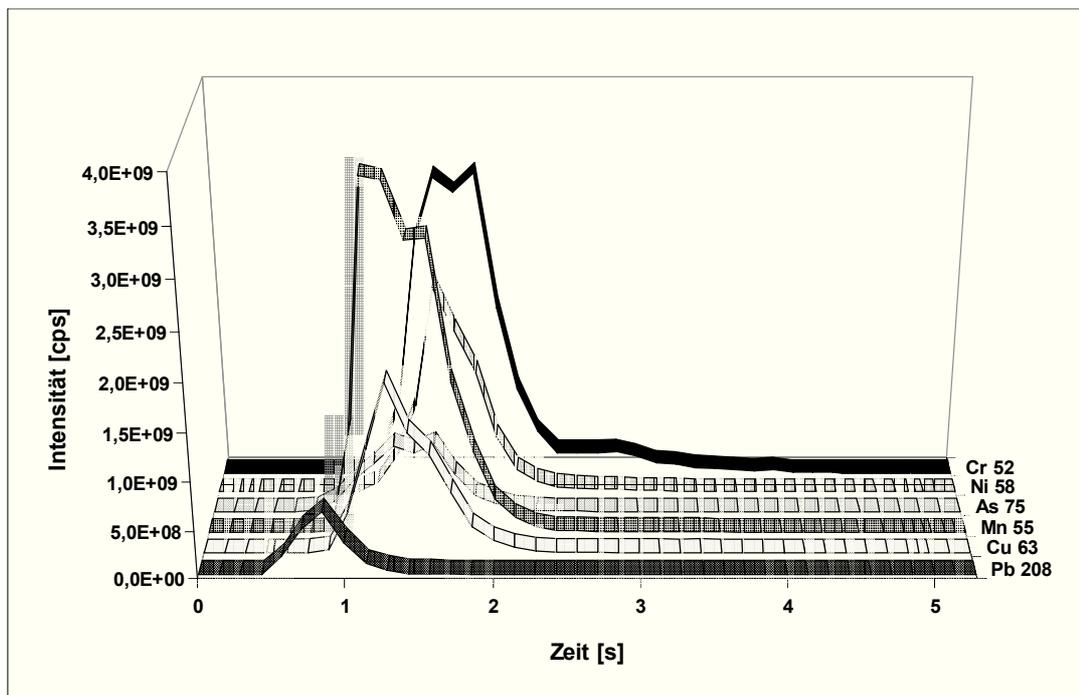


Abb. 6.2 : Transiente Signale mittels ETV-ICP-MS

6.1.1. Beschreibung des ETV-ICP-MS-System

Die Untersuchungen wurden an dem Quadrupol-ICP-MS-System Elan 500 der Fa. SCIEX/Perkin-Elmer durchgeführt, an das der Graphitrohrföfen über einen Tygenschlauch gekoppelt ist. In Abb. 6.3 ist die Anordnung schematisch dargestellt. Die durch die elektrothermische Verflüchtigung erzeugten Analytdämpfe sollen möglichst effektiv und kontaminationsfrei in das Plasma gelangen. Dazu wurde ein Quarzfenster des Ofens durch einen Adapter ersetzt, der die ETV über einen Schlauch und einen Quarzkugelschliffanschluß mit der Fackel verbindet. Für den Ofenausgang wurden Korundrohre mit 6 bzw. 2 mm Durchmesser verwendet. Korund eignet sich aufgrund guter Säureresistenz und hoher Temperaturbeständigkeit sowie kontaminationsfreiem Material gut. (Daher besteht z.B. in HF-festen ICP-Systemen das Zerstäuberrohr fast immer aus diesem Werkstoff). Das 2 mm-Korundrohr stellte sich als geeigneter zur Gewinnung linearer Kalibrationskurven heraus. Die Probe gelangt mit dem Trägergasstrom von der ETV in die Fackel des ICP. Durch die Einlaßöffnung des Interfaces mit Sampler und Skimmer werden die Ionen, Atome und Moleküle durch ein Linsensystem geleitet, welches Photonen und ungeladene Teilchen davon abhält, das Quadrupol und anschließend über den Deflektor den CEM (Channel Electron Multiplier)-Detektor zu erreichen. Das Linsensystem, das Quadrupol und der CEM befinden sich in einem Hochvakuum von ca. 10^{-7} Torr (im Betrieb ca. 10^{-5} Torr), das von einer Ölpumpe und einer mit Helium arbeitenden Kryopumpe erzeugt wird. Der Interfacebereich wird ebenfalls mit einer mechanischen Pumpe evakuiert.

Als Probenzuführung kann nicht nur eine pneumatische Zerstäuberammer, ein Ultraschallzerstäuber oder eine ETV angekoppelt werden, ein Laserablationssystem, ein Hydridsystem, ein Ionenchromatograph oder eine Fließinjektionseinheit sind ebenfalls geeignet.

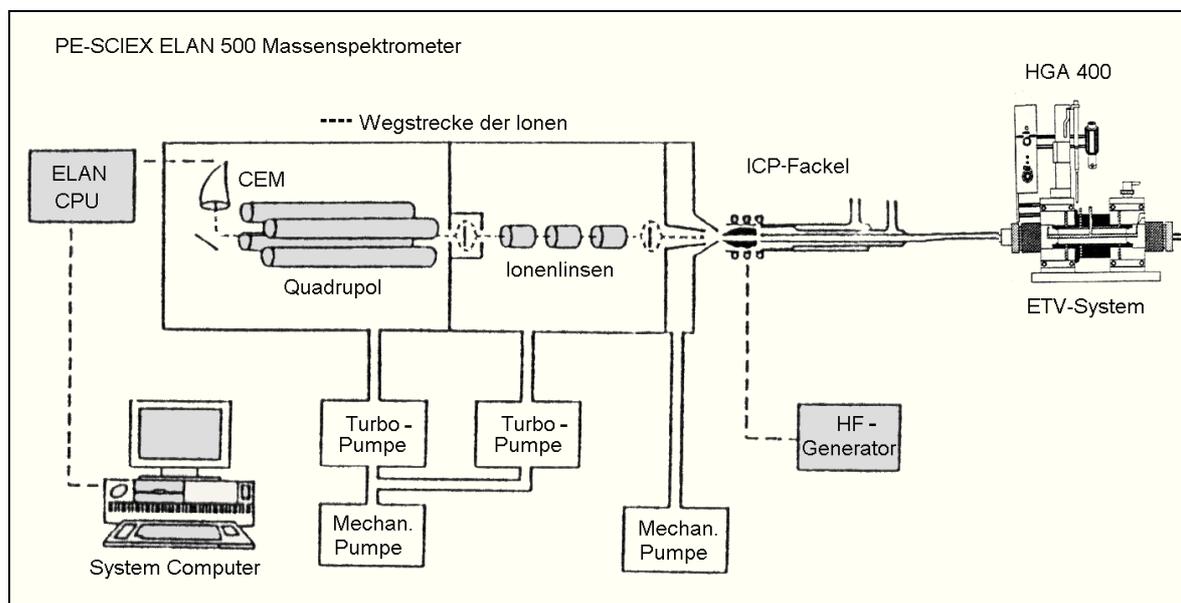


Abb. 6.3 : Schematische Darstellung des Elan 500-ICP-MS-Systems (Fa. SCIEX/Perkin-Elmer) mit ETV-Ankopplung

ETV

Auf der Grundlage eines kommerziellen Graphitrohrföfens mit Autosampler der Fa. Perkin-Elmer (HGA-400, AS-40) konnte durch einige Modifikationen eine anschlussfertige ETV-Einheit hergestellt werden. Die Entwicklung dieses Gerätes ist bei ULRICH (1994) beschrieben. Die Modifikationen im wesentlichen sind :

- a) Anbau eines Rohrverschlußmechanismus
- b) Anbau eines 2-Wege-Ventils zur geregelten Durchleitung des Trägergasstromes durch das Graphitrohr

- c) Verwendung eines speziellen Adapters zur Verbindung des Ofenausgangs mit dem ICP
- d) die automatische Steuerung der in a) und b) genannten Zusätze.

Der Rohrverschlußmechanismus wird elektronisch über den Rekorder-Ausgang (24V) der HGA gesteuert und pneumatisch bewegt. Fünf Sekunden vor dem Atomisierungsschritt wurde das Graphitrohr verschlossen und der Trägergasstrom durch das Rohr ins ICP-MS geleitet. Der Rohrverschluß besteht aus einem federgelagerten Vollgraphitstab, der sich in einer Halterung aus eloxiertem Aluminium befindet. Zusätzlich kann die eigentliche Verschlußspitze, die sich am unteren Teil des Stabes befindet, separat abgeschraubt und ausgetauscht werden, was die Kosten für dieses Verbrauchsteil stark reduziert. Die Spitzen werden im Atomisierungsschritt vom externen Schutzgas der HGA umspült und sind somit vor Abbrand geschützt.

Der vorhandene Nachlaufschalter zur automatischen Auslösung des Meßbefehls an der ICP-MS konnte aufgrund von gerätetechnischen Umbauten nicht verwendet werden. Der Meßbefehl wurde manuell erteilt.

Ebenfalls über den Rekorder-Ausgang wird das Magnetquetschventil, das zur Regelung der Gasströme von HGA und ICP-MS dient, angesprochen. In Abb. 6.4 ist die Wirkungsweise dieses Ventils dargestellt. In der Trocknungs- und Veraschungsphase wird der Ofen vom internen und externen Gasstrom der HGA gespült. Der Durchgang des Trägergasstromes durch den Ofen ist zu dieser Zeit nicht möglich. Zu Beginn der Atomisierungsphase wird dieser Durchgang über das Magnetquetschventil freigegeben und der Trägergasstrom durchströmt das Graphitrohr und transportiert die verflüchtigte Probe durch den Verbindungsschlauch in die Fackel der ICP-MS.

6.1.2. Kopplung und Aerosoltransport

Das während der Verflüchtigung im Graphitrohrföfen entstehende Aerosol wird vom Trägergasstrom in die Fackel transportiert. Die Bedingungen für einen optimalen Transport der Analyte sind jedoch nicht die gleichen, die für die bestmöglichen Signale in der Graphitrohrföfen-AAS nötig sind. Für die GFAAS ist eine möglichst vollständige Atomisierung der Analytate zu erreichen, da die Quantität der Strahlungsabsorption die Basis des Meßprinzips darstellt. In der GFAAS sind daher sowohl Ionenbildung als auch Verbindungsbildungen ungünstig, und dieses wird durch die typischen GFAAS-Bedingungen größtenteils vermieden. Für die ETV-ICP-Kopplung ist nicht unbedingt eine vollständige Atomisierung wichtig, denn die eigentliche Anregung der Analyte mit nachfolgender Detektion findet im Plasma des ICP statt. Daher ist ein funktionierender Transport in die Fackel der entscheidende Faktor für ETV-Systeme. Dieser Transport kann jedoch nur stattfinden, wenn transportfähige Teilchen vorliegen. Atome sind aufgrund der starken Adsorption an kühleren Oberflächen (MILLARD et al., 1980) für den Transport von großem Nachteil, so dass man bemüht ist, durch entsprechende Vorrichtungen ein transportfähiges Aerosol zu erzeugen. Bislang hat sich KANTOR (1988) als einer der wenigen ausführlicher mit dem Thema der Aerosolbildung beschäftigt.

Zum besseren Verständnis der Beobachtungen, die bei verschiedenen Parametern gemacht wurden, wird im folgenden eine kurze Beschreibung der Aerosolbildung vorgestellt. Das Wissen diente ebenso zur Vorgabe von Anhaltspunkten bei der später zu besprechenden Optimierung der Betriebsbedingungen.

Durch die Temperaturen im Graphitrohrföfen werden trockene Aerosole unterschiedlicher Größe erzeugt, die mittels des Trägergasstromes in das ICP geleitet werden. KANTOR (1988) bezeichnete dies als „thermale Dispersion“ bzw. „elektrothermale Verdampfungsdispersion“. Durch Untersuchungen von SPARKS et al. (1993), die mittels Mikro-Laser-Partikelzähler bei der ETV eine bimodale Größenverteilung feststellten, können zwei Partikelbildungsmechanismen postuliert werden :

- Partikelbildung durch direkte Kondensation des Dampfes
- Partikelbildung durch Abkühlung flüssiger Tröpfchen, die durch Kondensation entstehen.

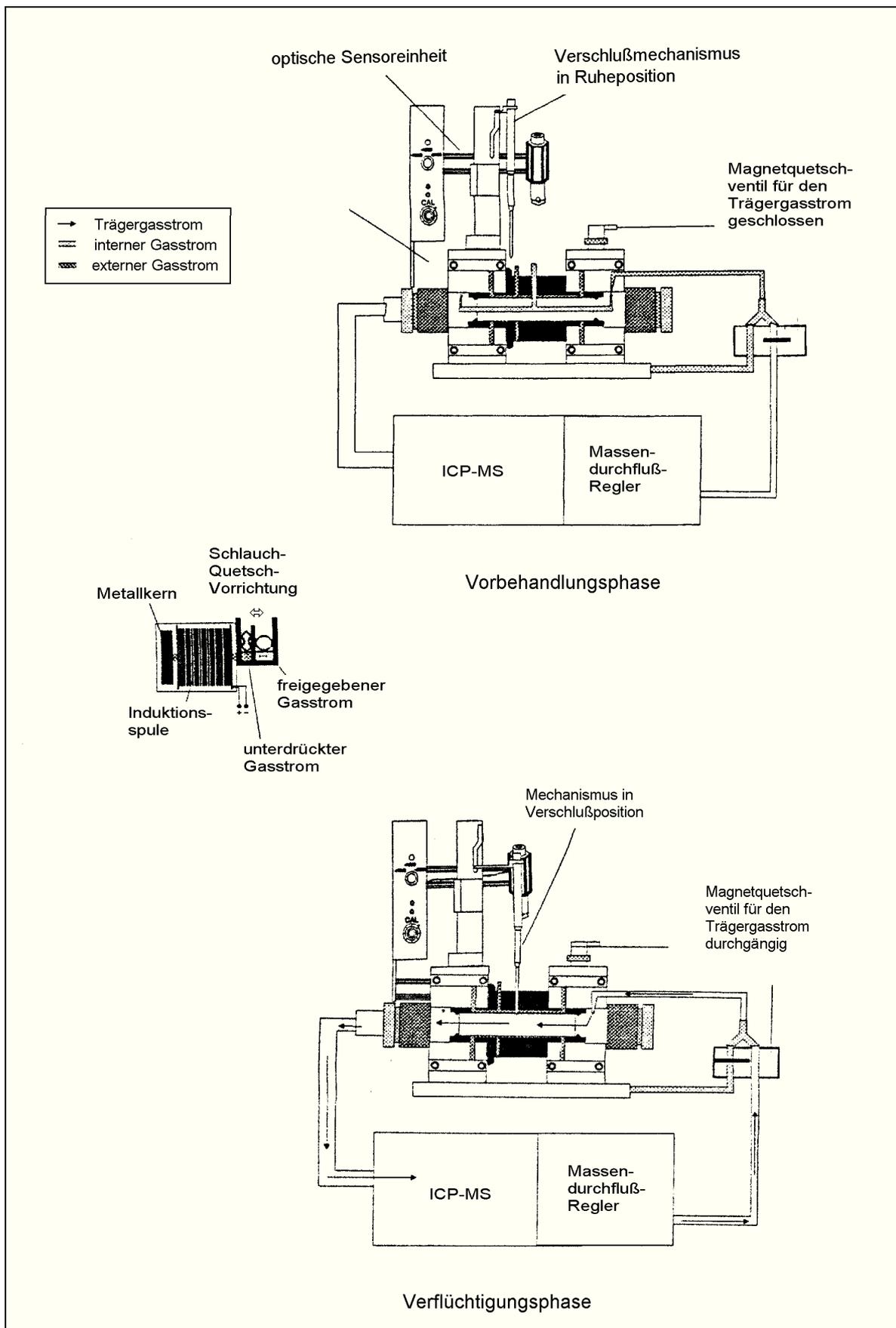


Abb. 6.4 : Funktion des Magnetquetschventils zur Steuerung der Gasströme

Die Theorie der Bildung „natürlicher“ Aerosole, z.B. atmosphärische Aerosole (s. Kap. 7.1) geht im allgemeinen von einer trimodalen Größenverteilung aus (WHITBY, 1978). Man unterscheidet hier zwischen dem Nukleationsmode (Partikeldurchmesser $<0,1 \mu\text{m}$), dem Akkumulationsmode ($0,1$ bis $2 \mu\text{m}$) und dem Grobstaubmode ($>2 \mu\text{m}$). Partikel aus dem Grobstaubmode entstehen hauptsächlich durch Bodenerosion und Resuspension von Seewasser („Seaspray“) und enthalten dementsprechend die charakteristischen Elemente Si, Al, Ca, Fe, Ti, Mn, Sr sowie Na, Mg, Ca und K.

Die Feinstaubfraktionen des Nukleationsmode (sog. Aitken-Kerne) und des Akkumulationsmode, der sich auch aus dem Nukleationsmode entwickelt, entstehen hingegen bei industriellen und sonstigen Verbrennungsprozessen durch homogene oder heterogene Kondensation oder durch Teilchenaggregatbildung bei Gasphasenreaktionen. Partikel $<0,05 \mu\text{m}$ unterliegen Diffusionsprozessen, die bei der ETV zu Adsorptionen an kalten Stellen (Rohrenden, Keramikadapter u.ä.) und somit zu schlechter Transportfähigkeit führen. Nach der Aerosoltheorie besteht ein gut transportables Aerosol aus Partikeln mit $0,05$ - $2 \mu\text{m}$ mittlerem Durchmesser, die sich hauptsächlich durch Koagulationsprozesse aus kleineren Partikeln bilden. Ist die Mindestgröße von $0,05 \mu\text{m}$ überschritten, wird die Gefahr von Diffusion sehr gering und Depositionsvorgängen kommt dann ebenfalls eine nur geringe Bedeutung zu. Nach KANTOR (1988) werden durch ETV-Systeme Partikel mit mittleren Durchmessern von $0,1$ bis $1 \mu\text{m}$ erzeugt. Er beobachtete dabei eine bimodale Größenverteilung mit Maxima im Bereich $0,1$ - $0,2 \mu\text{m}$ sowie $0,3$ - $>5 \mu\text{m}$, deren Ausbildung er auf die oben genannten Bildungsmechanismen zurückführte.

Die Nukleationstheorie nennt eine mathematische Beziehung (Gleichung 6.1), die den kritischen Tröpfchendurchmesser dp^* beschreibt (KANTOR, 1988) :

$$dp^* = \frac{4 \cdot \sigma \cdot V_m}{k \cdot T \cdot \ln S} \quad \text{(Gleichung 6.1)}$$

mit dp^* : kritischer Tröpfchendurchmesser [m]
 σ : Oberflächenspannung [kg m s^{-2}]
 V_m : Molvolumen des Dampfes [m^3]
 k : Boltzmann-Konstante = $1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
 T : Temperatur [K]
 S : Sättigungsverhältnis

Das Sättigungsverhältnis ist definiert als der Quotient aus dem Partialdampfdruck p_{vap} und dem Gleichgewichtsdampfdruck $p_e(T)$ bei der während der Nukleation herrschenden Temperatur T :

$$S = \frac{p_{\text{vap}}}{p_e(T)} \quad \text{(Gleichung 6.2)}$$

Der Partialdampfdruck p_{vap} kann angenähert beschrieben werden durch Gleichung 6.3 :

$$p_{\text{vap}} = \frac{N_s \cdot T_g \cdot R}{V_g \cdot t_v} \quad \text{(Gleichung 6.3)}$$

mit N_s : Menge der verdampften Probenkomponente [Mol]
 T_g : Temperatur des Trägergases vor dem Aufheizen im Graphitrohr [K]
 R : allgemeine Gaskonstante = $8,3143 \text{ J K}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$
 V_g : Durchflußrate des nicht aufgeheizten Trägergases [L/min]
 t_v : Zeit für die Verdampfung des Hauptanteils der Probenkomponente [s]

Bei konstanten Ofenbedingungen ist damit die Sättigung für weniger flüchtige Stoffe größer als für leichter siedende Substanzen.

Partikel, die kleiner sind als dp^* , neigen somit zur Verdampfung, während größere Partikel - als stabile Kondensationskeime - wachsen. Dies beruht auf dem sogenannten Kelvin-Effekt, der den Dampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche in Abhängigkeit von der Krümmung beschreibt :

$$R T \cdot \ln \frac{p_{\text{vap}}'}{p_{\text{vap}}} = \frac{4 \cdot \sigma}{r} V_1 \quad (\text{Gleichung 6.4})$$

mit	R	: allgemeine Gaskonstante = $8,3143 \text{ J K}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$
	T	: Temperatur [K]
	p_{vap}'	: Dampfdruck der Flüssigkeit mit gekrümmter Oberfläche [Pa]
	p_{vap}	: Dampfdruck der Flüssigkeit mit ebener Oberfläche [Pa]
	σ	: Oberflächenspannung [kg m s^{-2}]
	r	: Krümmungsradius [m]
	V_1	: Volumen der Flüssigkeit [m^3]

Daraus folgt, dass sehr kleine Tropfen einen höheren Dampfdruck besitzen als größere Tropfen und dementsprechend schneller verdampfen. Mit zunehmender Sättigung S verschiebt sich nach Gleichung 6.1 die kritische Größe zu kleineren Werten. Daher steigt die Anzahl an wachstumsfähigen Kondensationskeimen mit zunehmender Sättigung. Die vielen kleinen wachsenden Teilchen können sich aber nun in der Folge durch Koagulation zu größeren Partikeln verbinden. FLAGAN und FRIEDLANDER (1978) formulierten eine vereinfachte Gleichung zum Partikelwachstum, die die Konzentration im Dampf und die entstehenden Partikelgrößen miteinander verknüpft :

$$dp = k_s \cdot c_v^{0,4} \quad (\text{Gleichung 6.5})$$

mit	dp	: Partikeldurchmesser [m]
	k_s	: Konstante für kleine Partikel, die durch Kondensation und thermische Koagulation (BROWNsche Koagulation) entstehen; spezifisch für die vorliegenden Bedingungen und die betrachtete Dampfspezies
	c_v	: Dampfkonzentration bei der Nukleationstemperatur [g cm^{-3}]

Das bedeutet, dass mit größeren Probenmengen eher eine Zunahme der Partikelkonzentration als eine Erhöhung der Partikelgröße zu beobachten ist. Damit wird sich die Transporteffektivität bei größeren Probenmengen nicht signifikant ändern, was die Voraussetzung für einen großen linearen Arbeitsbereich ist. Die Bedeutung von Sedimentations- und Koaleszenzprozessen ist nach FUCHS und STUTUGIN (1970) erst bei Dampfkonzentrationen von $1\text{-}10 \mu\text{g/cm}^3$ signifikant. Typische Konzentrationen in der Slurry-ETV-ICP-MS sind 1 mg/mL . Bei einer vollständigen Verdampfung im Graphitrohr (ohne Matrixabtrennung) würde sich bei 6 Sekunden Verflüchtigungszeit und einem Trägergasstrom von 1 L/min ein Konzentration im Dampf von etwa $0,1 \mu\text{g/cm}^3$ ergeben. Da jedoch mit Matrixabtrennung gearbeitet wird, liegt die zu erwartende Konzentration mindestens um Faktor 10 darunter. Für Spuren- und Ultraspurenelemente liegen die absoluten dosierten Mengen im ng- bis pg-Bereich, so dass die Bildung von größeren Partikeln nur bei den Hauptelementen stattfindet.

Durch die Vermischung des Probendampfes mit dem kühleren Trägergasstrom findet die Aerosolbildung statt. Der im Graphitofen erzeugte Probendampf wird durch die Abkühlung übersättigt, und in Folge beginnt die Clusterbildung durch homogene Nukleation (bei einer einzigen Dampfkomponente) oder üblicherweise durch heterogene Nukleation (Multikomponentendampf). Hierbei ist eine turbulente Strömung der aufgrund des geringen Wärmeaustausches wenig effektiven laminaren Gasströmung vorzuziehen. In einer laminaren Mischzone würden relativ große Aerosolpartikel entstehen, die auf ihrem Transport ins Plasma Sedimentations- und Impaktionsprozessen unterliegen und somit eine schlechte Transporteffektivität aufweisen. Die durch turbulente Mischung entstandenen Kondensationskeime wachsen im weiteren Verlauf des Verflüchtigungsschrittes zu Clustern, deren Durchmesser die kritische Größe

überschreiten und somit gut auch über längere Wege ins Plasma transportiert werden können. ULRICH (1994) fand bei Verwendung von Schlauchlängen bis zu 5 m Länge nur geringe Intensitätsverluste von 5-10%. SPARKS et al. (1993) stellten bei Untersuchungen der Partikelanzahl und ihrer Größenverteilung keine gravierenden Änderungen bei Variation der Schlauchlänge von 0,2 bis 2 m fest.

Abgeleitet aus dieser kurzen Betrachtung läßt sich die Aussage treffen, dass die Nachweisstärke, die Linearität der Kalibration, die Stabilität gegen Matrixeinflüsse und die Transporteffektivität von folgenden Faktoren beeinflusst wird:

- Beschaffenheit der Probe (Mengenverhältnis der Analytelemente zu den Matrixelementen)
- Verflüchtigungsverhalten der Probe (Verbindungen, Umwandlungen, Heizrate)
- Durchmischungseffektivität des Probendampfes mit dem Trägergasstrom
- Partikelgrößenverteilung des erzeugten Aerosols.

6.1.3. ETV-spezifische Masseninterferenzen

Ein wichtiger Vorteil der ETV-ICP-MS gegenüber der Zerstäuber-ICP-MS (PN-ICP-MS) ist die Möglichkeit der Matrixabtrennung. Der größte Matrixanteil sind jedoch das Wasser und eventuell verwendete Säuren, die bei Verwendung der Zerstäubungstechniken zu vielen Molekülioneninterferenzen führen, die in Tab. 6-3 gezeigt sind. Sämtliche Molekülionen, die aus Ar, O, N und H bestehen, entstehen durch alle wäßrige Lösungen sowie ETV-verflüchtigte Feststoffe/Slurries/Lösungen. Diese Molekülionen sind jedoch bei der ETV stark reduziert. Auf die Problematik der Molekülionenstörungen wird bei der Diskussion über den Nutzen von Matrixmodifiern für die ETV-ICP-MS näher eingegangen.

Hinzu kommen eventuell noch matrixspezifische Molekülionenstörungen wie z.B. $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ auf ^{63}Cu , $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ auf ^{56}Fe , $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ auf ^{58}Ni , $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ auf ^{59}Co . In direkt zu bestimmenden Feststoffproben (z.B. mit der Laser-ICP-MS) mit hohem Salzgehalt (marine Aerosole) treten starke Cl- und andere Störungen auf. Mit dem ETV-System können viele Matrices vor dem Eintritt der Analyte ins Plasma abgetrennt werden, wobei eine starke Reduktion oder sogar Vermeidung entsprechender Interferenzen erreicht wird. ULRICH führte 1994 die Bestimmung von Arsen auf der Masse 75 in Gegenwart von HCl bzw. HClO_4 durch. Während das Arsenignal bei der PN-ICP-MS matrixbedingt schon bei Säurekonzentrationen von 2 mL bzw. 1 mL je L Lösung erhöht wurde, konnte mit der ETV-ICP-MS bei geeigneten Bedingungen die As-Bestimmung bei 10fach höheren Säurekonzentrationen durchgeführt werden. Dies zeigt, dass ETV-Systeme für die Bestimmung von Analyten, die in wäßriger und oft säurehaltiger Lösung nicht quantifiziert werden können, durchaus geeignet sind. Über die „geeigneten Bedingungen“ wird in den nächsten Abschnitten eingegangen. Auch lassen sich Matrices nicht immer sauber abtrennen, so dass Interferenzen auftreten. Dies ist in Tab. 6-2 gezeigt, in der die Nettointensitäten der Kupferisotope 63 und 65 in Lösungen verschiedener NaCl-Gehalte gezeigt sind. Durch das Molekülion $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ steigt die Intensität des ^{63}Cu sehr stark, so dass für entsprechende Proben ^{65}Cu das geeignetere Analytisotop darstellt.

Tab. 6-2 : Effekt von NaCl auf die Intensität der beiden Kupferisotope 63 und 65 in der ETV-ICP-MS

Lösung/ NaCl-Gehalt	Veraschungs- und Verdampfungstemperatur [°C]	Nettointensität ^{63}Cu [cps]	Nettointensität ^{65}Cu [cps]
dest. Wasser	500 / 2500	383	244
1 mg/L	500 / 2500	1154	261
1 g/L	500 / 2500	12380	1178
1 g/L	1000 / 2500	10712	2115

Tab. 6-3 : Molekülioneninterferenzen bei der PN-ICP-MS durch H₂O, HNO₃, H₂SO₄, und HCl/HClO₄*

m/z	H ₂ O	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl/HClO ₄	gestörter Analyt (rel. Häufigkeit)
28	¹⁴ N ₂ ⁺	¹⁴ N ₂ ⁺	¹⁴ N ₂ ⁺	¹⁴ N ₂ ⁺	Si (92,18%)
31		¹⁴ N ¹⁶ O ¹ H ⁺			P (100%)
32	¹⁶ O ₂ ⁺	¹⁶ O ₂ ⁺	¹⁶ O ₂ ⁺	¹⁶ O ₂ ⁺	S (95,02%)
35	¹⁷ O ¹⁸ O ⁺ etc.		³⁴ S ^H ⁺	³⁵ Cl ⁺	Cl (75,77%)
39	³⁸ Ar ¹ H ⁺	³⁸ Ar ¹ H ⁺	³⁸ Ar ¹ H ⁺	³⁸ Ar ¹ H ⁺	K (93,08%)
41	⁴⁰ Ar ¹ H ⁺	⁴⁰ Ar ¹ H ⁺	⁴⁰ Ar ¹ H ⁺	⁴⁰ Ar ¹ H ⁺	K (6,91%)
44	¹² C ¹⁶ O ₂ ⁺	¹² C ¹⁶ O ₂ ⁺	¹² C ¹⁶ O ₂ ⁺	¹² C ¹⁶ O ₂ ⁺	Ca (2,31%)
45	¹² C ¹⁶ O ₂ H ⁺	¹² C ¹⁶ O ₂ H ⁺	¹² C ¹⁶ O ₂ H ⁺	¹² C ¹⁶ O ₂ H ⁺	Sc (100%)
46	¹⁴ N ¹⁶ O ₂ ⁺	¹⁴ N ¹⁶ O ₂ ⁺	³² S ¹⁴ N ⁺		Ti (7,95%)
47			³³ S ¹⁴ N ⁺		Ti (7,75%)
48			³² S ¹⁶ O ⁺ , ³⁴ S ¹⁴ N ⁺		Ti (73,45%)
49				³⁵ Cl ¹⁴ N ⁺	Ti (5,51%)
50			³⁴ S ¹⁶ O ⁺		Ti (5,34%)
51				³⁵ Cl ¹⁶ O ⁺ , ³⁷ Cl ¹⁴ N ⁺	V (99,76%)
52			³⁶ S ¹⁶ O ⁺	³⁵ Cl ¹⁶ O ¹ H ⁺ etc.	Cr (83,76%)
53			³⁶ S ¹⁷ O ⁺	³⁷ Cl ¹⁶ O ⁺	Cr (9,55%)
54		⁴⁰ Ar ¹⁴ N ⁺	³⁶ S ¹⁸ O ⁺	³⁷ Cl ¹⁶ O ¹ H ⁺	Fe (5,9%)
					Cr (2,38%)
55		⁴⁰ Ar ¹⁵ N ⁺		³⁷ Cl ¹⁸ O ⁺ , ³⁷ Cl ¹⁷ O ¹ H ⁺	Mn (100%)
56	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺	³⁷ Cl ¹⁸ O ¹ H ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺	Fe (91,52%)
58		⁴⁰ Ar ¹⁸ O ⁺			Ni (67,77%)
59	⁴⁰ Ar ¹⁸ OH ⁺	⁴⁰ Ar ¹⁸ OH ⁺	⁴⁰ Ar ¹⁸ OH ⁺	⁴⁰ Ar ¹⁸ O ¹ H ⁺	Co (100%)
64			³⁶ S ¹⁶ O ₂ ⁺ , ³² S ₂ ⁺		Zn (48,89%)
65			³² S ³³ S ⁺		Cu (30,91%)
66			³⁴ S ¹⁶ O ₂ ⁺ , ³³ S ₂ ⁺ , ³² S ³⁴ S ⁺ , ³² S ¹⁶ O ¹⁸ O ⁺ etc.		Zn (27,81%)
67				³⁵ Cl ¹⁶ O ₂ ⁺	Zn (4,1%)
68		⁴⁰ Ar ¹⁴ N ₂ ⁺	³⁶ S ¹⁶ O ₂ ⁺	³⁵ Cl ¹⁶ O ¹⁷ O ⁺	Zn (18,56%)
69				³⁷ Cl ¹⁶ O ₂ ⁺ etc.	Ga (60,2%)
70		⁴⁰ Ar ¹⁴ N ¹⁶ O ⁺			Ge (20,51%)
72			⁴⁰ Ar ³² S ⁺	³⁵ Cl ¹⁷ O ¹⁸ O ⁺ etc.	Ge (20,52%)
73			⁴⁰ Ar ³³ S ⁺	³⁸ Ar ³⁵ Cl ⁺ , ³⁷ Cl ¹⁸ O ₂ ⁺	Ge (7,8%)
74			⁴⁰ Ar ³⁴ S ⁺		Ge (36,54%)
75				⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺ , ³⁸ Ar ³⁷ Cl ⁺	As (100%)
77				⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ⁺	Se (7,5%)
80	⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ⁺	⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ⁺	³² S ¹⁶ O ₃ ⁺ , ⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ⁺	⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ⁺	Se (49,96%)
81	⁴⁰ Ar ⁴⁰ ArH ⁺	⁴⁰ Ar ⁴⁰ ArH ⁺	⁴⁰ Ar ⁴⁰ ArH ⁺	⁴⁰ Ar ⁴⁰ ArH ⁺	Br (49,46%)
82	⁴⁰ Ar ⁴⁰ ArH ₂ ⁺	⁴⁰ Ar ⁴⁰ ArH ₂ ⁺	³⁴ S ¹⁶ O ₃ ⁺		Se (8,84%)

* fett gedruckt sind Isotope mit hoher prozentualer Häufigkeit

Die Verwendung von Verflüchtigungseinheiten bei der ETV-Technik bringt jedoch neue Interferenzen durch Molekülionen mit sich. Führt man die elektrothermale Verdampfung mittels Graphitrohröfen, Graphitstäben oder ähnlichem durch, sind Interferenzen durch ¹²C und ¹³C zu erwarten. Tab. 6-4 faßt

die Kohlenstoff-Störungen zusammen. Andere Verflüchtigungsmöglichkeiten ergeben sich durch weitere verwendbare ETV-Materialien wie Rhenium (PARK et al., 1987), Wolfram (TSUKAHARA et al., 1990, SHIBATA et al., 1993), Platin, Iridium oder andere Metalle mit hohem Siedepunkt (GOLLOCH et al., 1993, GOLTZ et al., 1996) oder, wie es ebenfalls untersucht wurde, eine auf maximal 400 °C geheizte Glaskammer zwischen Zerstäuberkammer und Torch (PETERS et al., 1993).

Metalle haben Vorteile durch ihren kleineren thermischen Gradienten, keine Carbiddbildung, Diffusionsresistenz gegenüber der Probe und geringe Blank-Level. Größte Nachteile sind die temperaturabhängige Verdampfung des Trägermaterials und deren Störung bei der Messung sowie daraus folgend die geringe Lebensdauer metallischer Öfen und Heizdrähten (TSUKAHARA et al., 1990). Auch das Verhalten gegenüber Modifiern - in der ETV auch Carriersubstanzen genannt - ist weit weniger ausgeprägt als bei den ETV-Einheiten auf Kohlenstoff-Basis.

Durch die gute Matrixabtrennung in der ETV ist es möglich, Elemente (und Massen) zu quantifizieren, die mit normalen Zerstäubungstechniken nicht zu bestimmen sind. MARSHALL und FRANKS (1990) konnten mit ihrer ETV-ICP-MS lineare Kalibrationsfunktionen von z.B. ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr und ^{56}Fe sowie ^{75}As und ^{70}Ge erstellen. Durch die Entfernung der Hauptmatrix „Wasser“ gelang ihnen eine Verbesserung der Nachweisgrenzen auch für ^{31}P , das durch $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ überlagert wird, um mehr als einen Faktor 100 gegenüber der PN-ICP-MS.

6.1.4. ETV-Untergrundspektrum, CI-Problematik

Typische Massenspektren der ETV-ICP-MS im Bereich von 12 bis 38 zeigt Abb. 6.5. Die Spektren wurden unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen : a) nur das Plasmahintergrundspektrum ohne Trägergasstrom oder Probe, b) das Plasmahintergrundspektrum mit Trägergasstrom von der ETV mit verschlossenem Ofen, c) Spektrum eines reinen Ofenblanks ohne Probe und d) Spektrum von 20 µL dest. Wasser. Dominierend sind für die ETV wie auch für die PN-ICP-MS die Massen 14/28 (N^+ , N_2^+), 16-18 (O^+) und 36/38 (Ar^+). Zusätzlich liefert die ETV Signale auf den Massen 12/13 (C^+), 27 (CN^+), 28 (CO^+) sowie 52 (ArC^+). Das Signal des Moleküliens C_2^+ auf den Massen 24-26 ist mit unter

Tab. 6-4 : Molekülioneninterferenzen bei der ETV-ICP-MS durch Kohlenstoffisotope

Masse	Moleküliön	gestörter Analyt (rel. Häufigkeit)
24	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$	Mg (78,6%)
25	$^{12}\text{C}^{13}\text{C}^+$	Mg (10,0%)
26	$^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$	Mg (11,3%)
27	$^{12}\text{C}^{15}\text{N}^+$, $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^+$	Al (100%)
28	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}_2^+$	Si (92,18%)
29	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$	Si (4,7%)
30	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$	Si (3,1%)
44	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$	Ca (2,31%)
45	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$	Sc (100%)
46	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$	Ti (8,2%)
47	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$	Ti (7,4%)
48	$^{12}\text{C}^{36}\text{Ar}^+$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2^+$, $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}_4^+$	Ti (73,45%), Ca (0,18%)
49	$^{13}\text{C}^{36}\text{Ar}^+$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2^+$	Ti (5,4%)
50	$^{12}\text{C}^{38}\text{Ar}^+$, $^{12}\text{C}_3^{14}\text{N}^+$	Ti (5,2%), V (0,24%), Cr (4,35%)
51	$^{13}\text{C}^{38}\text{Ar}^+$	V (99,76%)
52	$^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$, $^{12}\text{C}_2^{14}\text{N}_2^+$	Cr (83,76%)
53	$^{13}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$	Cr (9,55%)
60	$^{36}\text{Ar}^{12}\text{C}_2^+$	Ni (26,10%)
62	$^{12}\text{C}_4^{14}\text{N}^+$	Ni (3,59%)
64	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}_2^+$, $^{12}\text{C}_4^{16}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	Zn (48,6%)
65	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{13}\text{C}^+$	Cu (30,83%)
66	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$, $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}_2^+$, $^{38}\text{Ar}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	Zn (27,9%)
68	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	Zn (18,8%)

3000 cps sehr gering. Die Intensität auf der Masse 56 (ArO^+) ist gegenüber der PN-ICP-MS um den Faktor 10-20 reduziert (vgl. ULRICH, 1994).

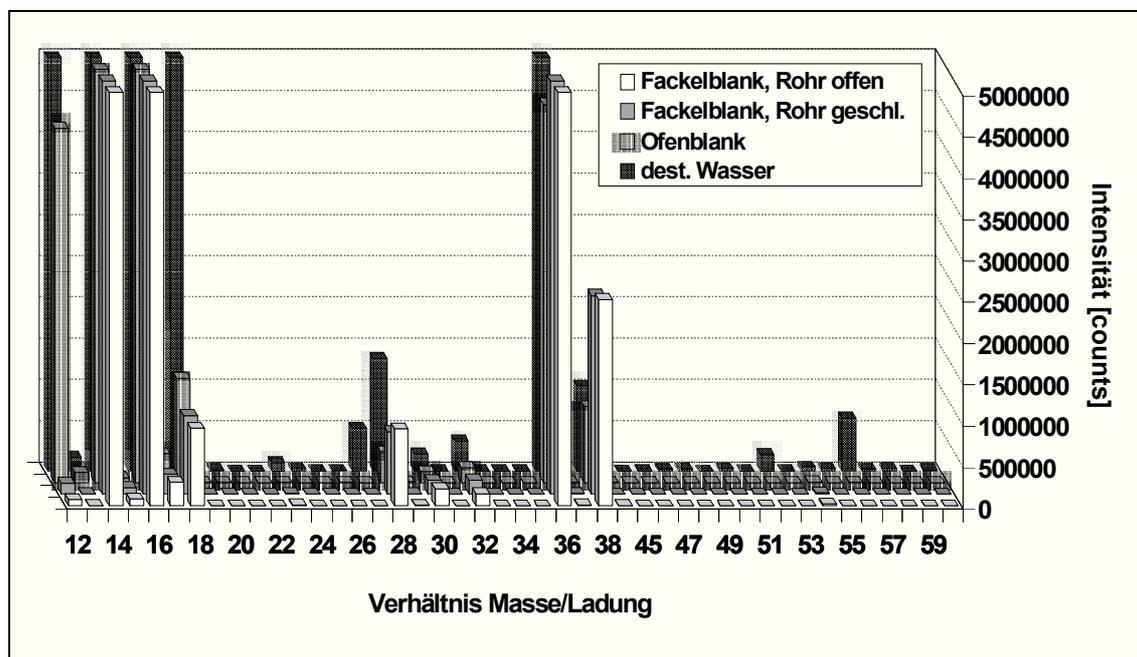


Abb. 6.5 : Typische Massenspektren für verschiedene Blindwerte in der ETV-ICP-MS

Die ersten Messungen an dem verwendeten Prototyp-ETV-System zeigten außerordentlich hohe Werte auf den Massen 51 (Vanadium) und 53 (Chrom). Alle im nächsten Abschnitt beschriebenen Optimierungsschritte führten zu keinerlei Reduktion dieser Signale. Erst ein kompletter Austausch beider Kontaktzylinder der HGA-400 brachten den gewünschten Erfolg, wie in Abb. 6.6 gezeigt ist. Die Intensität der Massen 35 (Cl) und 37 (Cl und ArH) reduzierten sich nach dem Austausch auf das zu erwartende Niveau. Als Erklärung kann somit eine starke Kontamination der Kontaktzylinder mit Chlor angenommen werden, das beim Ausheizen und beim Durchleiten des Trägergases an dieses wieder abgegeben wird. Die durch eine grobe Abschätzung der Isotophäufigkeiten erwarteten ähnlichen Intensitäten auf den Massen 51 ($^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$, $^{38}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$, u.a.) und 53 ($^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ u.a.) wurden experimentell bestätigt, so dass die These der Chlorkontamination gesichert wird. Die entsprechenden Cl-Störungen auf Masse 51 und 53 wurden mit dem Austausch der Kontaktzylinder beseitigt. Während des Meßbetriebs mit Cl-haltigen Proben kann man die ClO-Störung auf ^{51}V vermeiden, indem Pd als Modifier zugegeben und eine Vorbehandlungstemperatur von 1000°C gewählt wird. Nach HASTINGS et al. (1996) ist so eine Vanadium-Bestimmung in Gegenwart von bis zu 0,5 molarer HCl möglich.

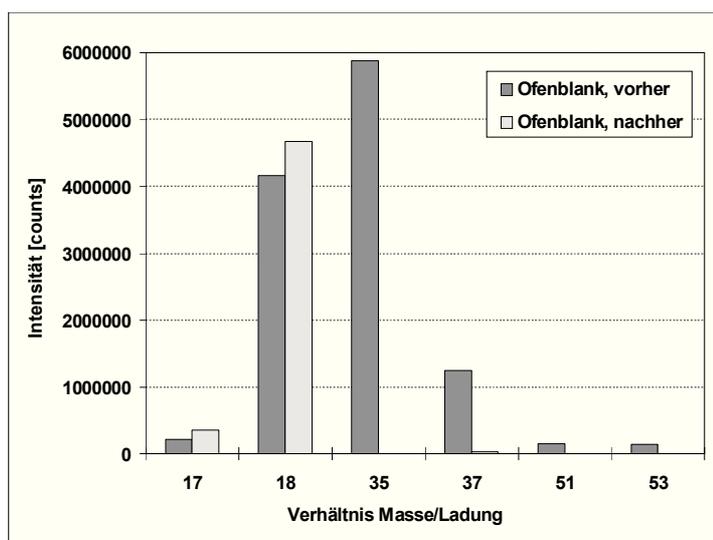


Abb. 6.6 : Partielles Massenspektrum : Ofenblank vor und nach Austausch der Kontaktzylinder

6.1.5. Methodenoptimierung für Multielementanalysen

Die Optimierung der ETV-ICP-MS für den Multielementbetrieb mit wäßrigen Lösungen oder Slurries ist nicht ganz trivial, da eine Vielzahl von untereinander abhängigen Parametern variiert werden kann.

Für den ICP-MS-Teil sind dies die :

- eingekoppelte Leistung,
- Gasströme (Zerstäubergas, Plasmagas, Hilfgas),
- Abstand des Fackelschlittens zum Interface,
- Linsen- und Deflektorspannungen,
- Meßzeiten (Dwelltime, Auslesungen pro Messung etc.),

sowie für den ETV-Teil :

- Probenvolumen,
- Modifierart und -menge,
- Temperaturzyklus (Zeiten und Temperaturen für alle Schritte, insbesondere beim Verflüchtigungsschritt),
- interne Gasströme,
- Graphitrohrtyp.

Die einfachste und dennoch wirkungsvolle Methode der Optimierung der ICP-MS-Parameter besteht darin, alle Variablen mittels PN-ICP-MS, also mit Zerstäuberkammer, zu optimieren und anschließend die Zerstäubeinheit durch die ETV zu ersetzen. Bei dieser Methode müssen dann im besten Fall nur noch die Leistung und der Zerstäubergasstrom angepaßt werden. Diese Optimierungsmethode wurde in dieser Arbeit verwendet. Einige Autoren haben nach ETV-Blank-Messungen geringe Linsenspannungsänderungen vorgenommen (HIRATA et al., 1989, TSUKAHARA et al., 1990). Andere optimierten das System auf das Signal eines langsam verdampfenden Elementes wie Hg (GRÉGOIRE, 1988), auf ^{12}C oder CO_2 (aus dem verwendeten Argon), danach mit Cd (WHITTAKER et al., 1989, DATE et al., 1987), oder mit einem besonderen Plasmasignal wie z.B. Ar_2^+ oder ArH^+ (SHIBATA et al., 1992). Da bei langsam aus dem Ofen verdampfenden Stoffen kein stabiles Signal zu erhalten ist, Ar_2^+ oder ArH^+ im gesamten Plasma verteilt sind und somit mit beiden Verfahren eine Optimierung schwierig ist, nutzen ESCOBAR et al. (1996) durch eine Stickstoffzumischung zum ETV-Trägergas die Signale für N^+ ($m/z=14$) oder N_2^+ ($m/z=28$). VANHAECKE et al. (1995) konnten in einigen Fällen mit Hilfe des Ar_2^+ -Signals Unlinearitäten korrigieren und die Richtigkeit ihrer Analysenergebnisse verbessern.

Ein großer Anteil der eingekoppelten Leistung muß bei der PN-ICP-MS für die Verdampfung und Dissoziation des Wassers aufgewendet werden. Die Abhängigkeit der Intensität von der Plasmaleistung, die für die ETV-ICP-MS in Abb. 6.7 an ausgewählten Elementen einer wäßrigen Multielementlösung dargestellt ist, zeigt für die meisten Analyte ein Maximum bei 0,7-0,8 kW. Diese um 0,4-0,6 kW gegenüber der PN-ICP-MS geringere Leistung verdeutlicht den geringeren Energiebedarf zur Anregung des von der ETV kommenden trockenen Aerosols. Für relativ schwer ionisierbare Elemente wie Arsen (die 1. Ionisierungsenergie beträgt für As 9,81 eV, Pb 7,415 eV, Cu 7,724 eV und Cr 6,764 eV) ist das Optimum jedoch zu höheren Leistungen verschoben.

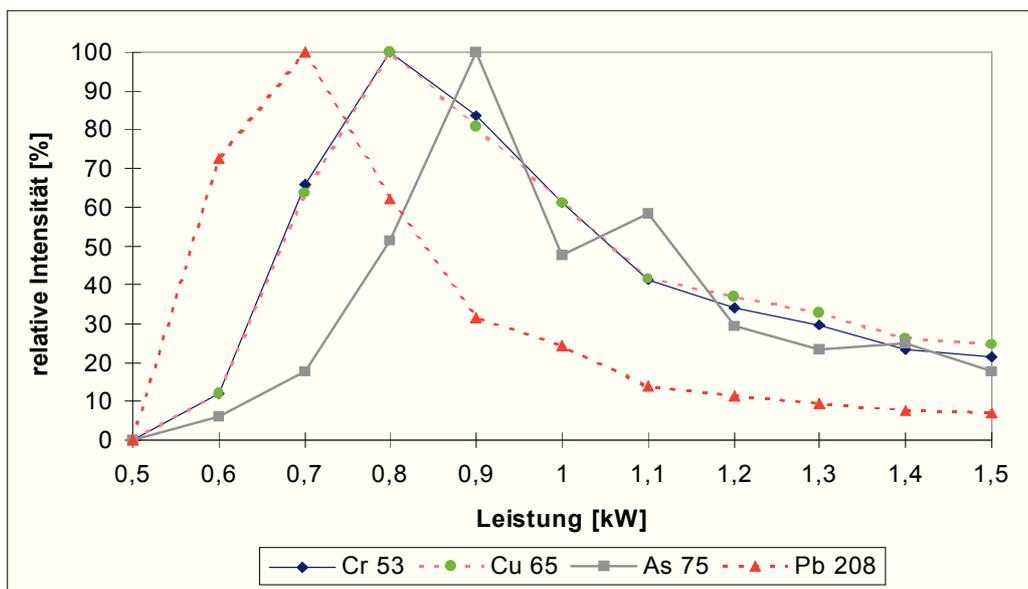


Abb. 6.7 : Abhängigkeit der Intensität von der Plasmaleistung (wäßrige Multielementlösung 100 µg/L, Zerstäubergasstrom 1,1 L/min)

Die Abhängigkeit der Intensität von der Zerstäubergasdurchflußrate (Abb. 6.8) stellt sich ähnlich dar wie bei der PN-ICP-MS/OES. Ein ausgeprägtes Maximum bei 1,05-1,1 L/min (entsprechend 53-55% auf der Anzeige des Massflow-Kontrollers) existiert für fast alle untersuchten Elemente in wäßriger Lösung. Unterschiedliche Flüchtigkeiten von Blei (leichtflüchtig) bis Chrom (schwerflüchtig) mit entsprechenden Unterschieden im Sättigungsverhältnis des Analytdampfes und damit der Transporteffektivität scheinen hier keine Rolle zu spielen.

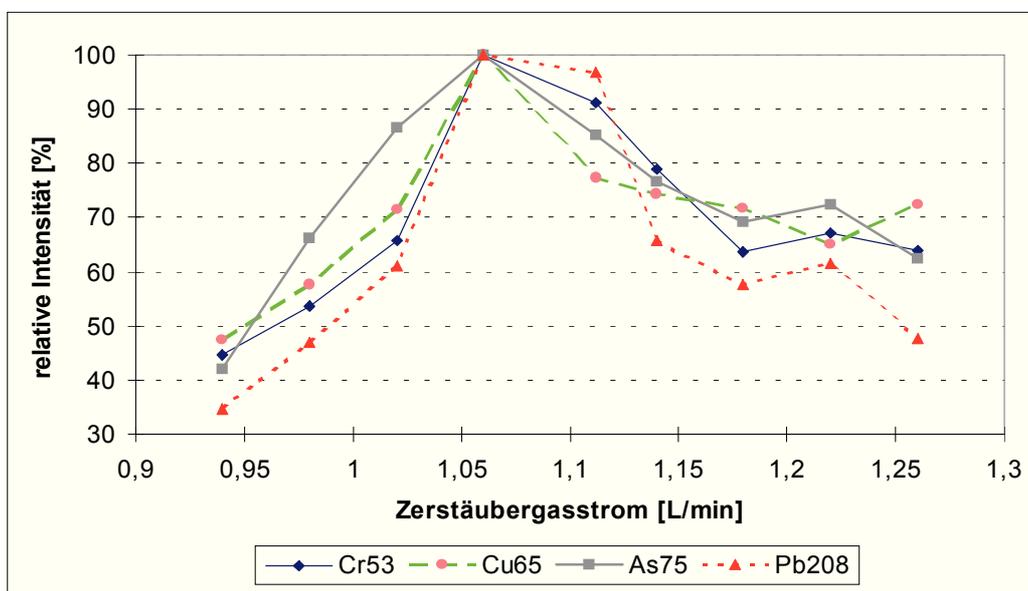


Abb. 6.8 : Abhängigkeit der Intensität vom Zerstäubergasstrom (wäßrige Multielementlösung 100 µg/L, Leistung 0,8 kW)

Neben der Optimierung der Leistung und des Zerstäubergasstromes wurden ebenso der Plasmagasstrom, der Hilfgasstrom und der Abstand Fackel-Interface eingestellt. Für die ETV-ICP-MS verwendete Geräteparameter sind in Tab. 6-5 zusammengefaßt.

Tab. 6-5 : Typische Geräteparameter für Multielementanalysen mit der ETV-ICP-MS

ICP-MS	
Generatorleistung [kW]	0,8
Plasmagas [L/min]	15
Hilfsgas [L/min]	0,8
Zerstäubergas [L/min]	1,05
Abstand Fackel-Interface [mm]	18
ETV (modifizierte HGA-400)	
Rohrtyp	Pyrographit
Probenvolumen [µL]	10
internes Gas [L/min]	0,3
„superschnelle“ Aufheizrate [°C/s]	>2000
Stopflow im Verflüchtigungsschritt	✓
Meßauslösung zu Beginn des Verflüchtigungsschrittes	✓

Tab. 6-6 : Parametersatz für Multielementanalysen mit der ETV-ICP-MS

PARAMETER EINGANG nutzt „etvm10“						
Für Zeit Faktoren	1	voraussichtlich benötigte Meßzeit (min:sec)				
Zeit pro Wiederholmessung (ms):	387	Wiederholungsmessung		0:07		
Dwell-Zeit (Verweilzeit/Masse) (ms):	3	Gesamtprobe		0:07		
Scanning Mode:	Peak Hop Transient					
Sweeps/Reading (Meßzyklen/Auslesung)	1	Auflösung		Normal		
Auslesung/Wiederholungsmessung	129	Übertragungsfrequenz		Replicate		
Anzahl der Wiederholungsmessungen	1	Basislinien-Zeit (ms)		3		
Punkte pro Peak	1	Polarität		+		
Beschreibung						
	Element /Masse	Masse	Interner Standard	Zeit Faktor	Omni Range	Interelement-korrekturen
1	Cr	53		1	0,0	
2	Mn	55		1	0,0	
3	Ni	62		1	0,0	
4	Cu	65		1	0,0	
5	Zn	66		1	0,0	
6	As	75		1	0,0	
7	Tl	205		1	0,0	
8	Pb	208		1	0,0	

Einen typischen Parametersatz für Multielementbestimmungen mit der ETV-ICP-MS zeigt Tab. 6-6. Im Gegensatz zur Zerstäuber-ICP-MS mit quasikonstanten Signalen sind hier die Parameter für eine besonders schnelle zeitliche Aufnahme aller gewünschten Massen gewählt worden. Dabei muß die Verweilzeit auf einer Masse (Dwell-Zeit) sehr klein gewählt werden. Aus der Dwell-Zeit, der Anzahl der Auslesungen, der Anzahl der Wiederholungsmessungen und der Anzahl der Massen errechnet sich dann die voraussichtlich benötigte Meßzeit, die im gleichen Zeitfenster liegen sollte wie die Signale aus der ETV, d.h. zwischen 5 und 10 Sekunden. Um die Aufnahme von Signalen aus dem Ausheizschritt der ETV zu vermeiden, ist hier eine Gesamtmeßzeit von 7 Sekunden gewählt worden. Als Meßbeginn ist

der Anfang der Verflüchtigungsphase festgelegt worden. Entsprechende Zeitfaktoren >1 verlängern die Meßzeit.

Von besonderem Vorteil für die Aufnahme transienter Signale vieler Isotope ist ein schnelles Meßsystem, um eine möglichst große zeitliche Auflösung und somit richtige Analyseergebnisse zu erreichen. Die m/z -Trennung kann bei Quadrupol-ICP-MS-Systemen sehr schnell über die Spannung der Quadrupolstäbe gesteuert werden, so dass ein komplettes Massenspektrum z.B. am ELAN 5000 in 100 ms aufgenommen werden kann (sog. Fastscan-Mode, VÖLLKOPF et al., 1992). Die Dwell-Zeit ist hierbei ein entscheidender Zeitfaktor zur Optimierung der zeitlichen Auflösung. Die Dwell-Zeit ist die Zeitspanne, in der auf einer Masse gemessen wird, bevor auf die nächste Masse gewechselt wird. Die Gesamtanalysenzeit setzt sich also multiplikativ aus der Dwell-Zeit, der Anzahl der Isotope, der Anzahl der Auslesungen, der Anzahl der Wiederholmessungen und gerätebedingten Schaltzeiten zusammen. In Abb. 6.9 ist die Abhängigkeit des Meßsignals von der Dwell-Zeit dargestellt. Die besten Werte für Multielementanalysen liegen bei 3 bzw. 8 ms, wobei der kleinere Wert aufgrund der höheren Zeitauflösung vorzuziehen ist. Die Abbildung zeigt ebenfalls eine Massenabhängigkeit. Bei Variation der Dwell-Zeiten reagieren hohe Massen (Pb, Tl) wesentlich stärker als kleine. Dieser nicht weiter verfolgte Effekt scheint mit der Detektionseinheit (Interface/Quadrupol/Detektor) zusammenzuhängen. Im Vergleich zur ETV liegen typische Dwell-Zeiten bei der PN-ICP-MS im Bereich von 200-1000 ms, wobei bei höheren Werten eine bessere Präzision erreicht wird. Die Auswertung der Signale wurde, wie bei transienten Signalen üblich, über die Peakfläche durchgeführt, so dass auch durch die sehr kleine Dwell-Zeit die Präzision und damit auch die Nachweisgrenzen nicht sehr stark betroffen werden.

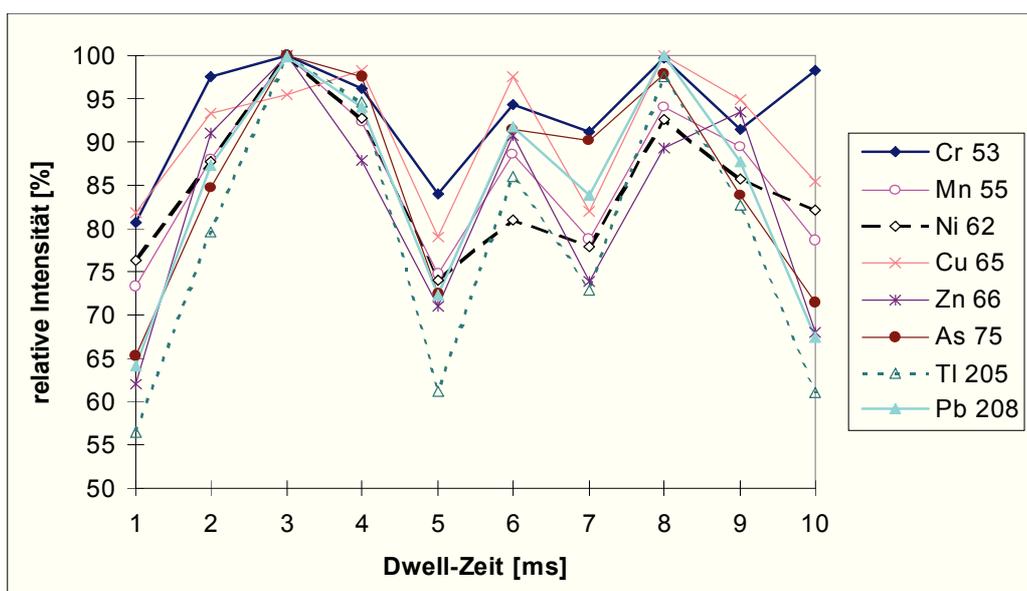


Abb. 6.9 : Abhängigkeit der relativen Signalintensität von der Dwell-Zeit

Die Signalintensität hängt in großen Maße von der im Graphitrohrföfen verwendeten Vorbehandlungstemperatur ab. Diese entspricht in vielen Fällen den Ergebnissen, wie sie von der GFAAS bekannt sind. Schwerflüchtige oder refraktäre Elemente wie Chrom oder Nickel zeigen Intensitätsverluste erst oberhalb von 1400-1500°C, während Blei oder Thallium bis zu einer oberen Veraschungstemperatur von ca. 900-1000°C stabil sind (Abb. 6.10). Diese Werte sind mit einer Multielementlösung erreicht worden. In den entsprechenden Einzelementstandards liegen die maximalen Vorbehandlungstemperaturen jedoch niedriger. Blei als Einzelementstandard in wäßriger Lösung zeigt beispielsweise schon oberhalb 700-800°C eine verminderte Signalintensität.

Entscheidenden Einfluß auf die Empfindlichkeit hat nicht nur die Veraschungstemperatur T_a , sondern auch die Verflüchtigungstemperatur T_f und die Schnelligkeit des Temperaturanstiegs. Gute Erfahrun-

gen wurden mit hohen Verflüchtigungstemperaturen von $T_f=2600^\circ\text{C}$ und der maximalen Aufheizrate gemacht. Um möglichst alle zu bestimmenden Elemente im zeitlichen Meßfenster von 5-10 Sekunden zu erfassen, ist eine Analyt-Fraktionierung, bei der die leichterflüchtigen Elemente vor den schwerflüchtigen verdampfen würden, nicht vorteilhaft. Durch die Temperaturwahl kann eine gemeinsame Verflüchtigung gefördert werden, was dann auch den Transport der leichtflüchtigen Analyte unterstützt, die somit mehr Möglichkeiten der Aerosolbildung durch Aufkondensation haben. Gerade bei geringkonzentrierten, leichtflüchtigen Analyten ist aufgrund des geringen Grades der Selbstnukleation die Anwendung von Modifiern oft lohnend. Die Abhängigkeit der relativen Signalintensität von der Veraschungs- und Verflüchtigungstemperatur ist in Abb. 6.11 dargestellt. Die Messungen wurden mit wäßrigen Lösungen ohne Modifier durchgeführt, daher ist bei gleicher Verflüchtigungstemperatur T_f ein starker Rückgang der Intensität mit ansteigender Veraschungstemperatur T_a zu beobachten.

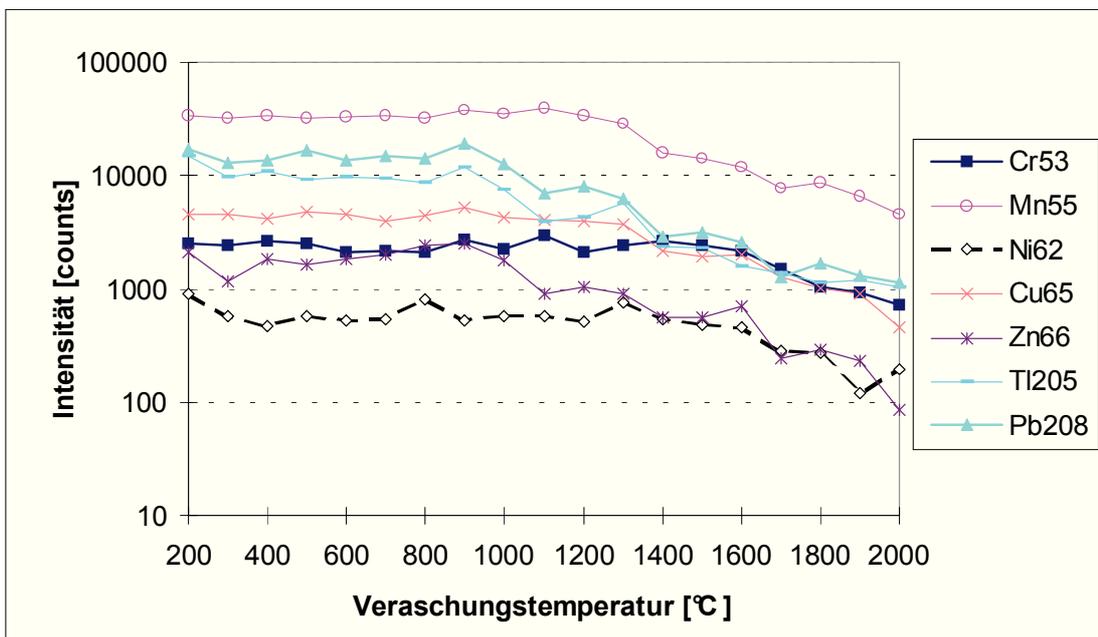


Abb. 6.10 : Abhängigkeit der Intensität von der Veraschungstemperatur (wäßrige Multielementlösung 100 µg/L, Leistung 0,8 kW, Zerstäubergasstrom 1,1 L/min)

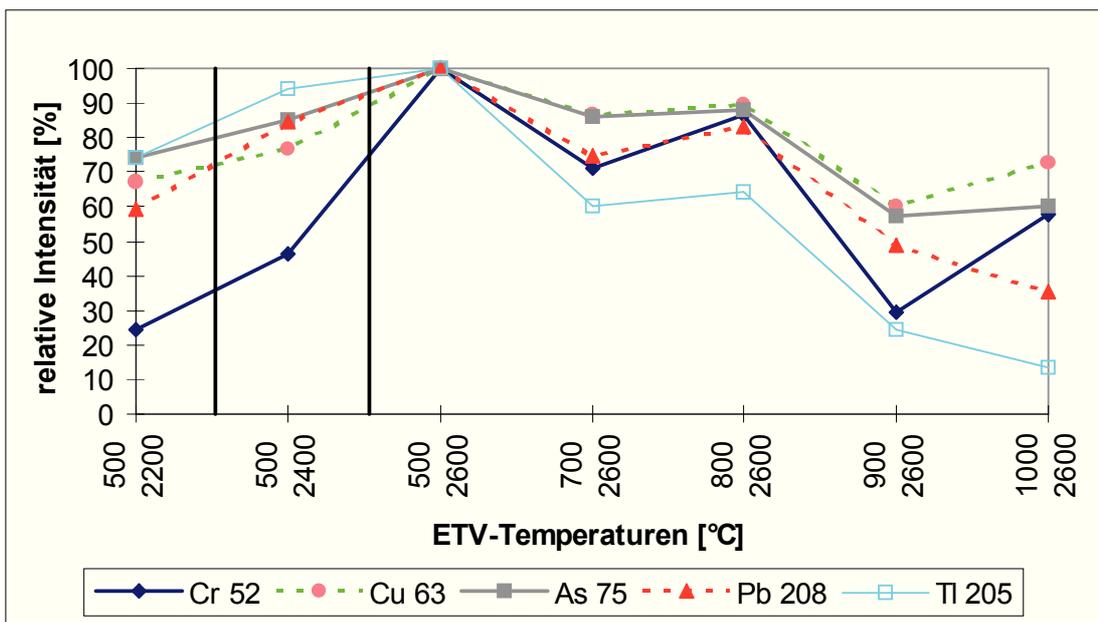


Abb. 6.11 : Abhängigkeit der relativen Signalintensität von der Veraschungs- und Verflüchtigungstemperatur

Da die Temperaturstabilität bei der Vorbehandlung und der Transport ins Plasma, der entscheidend für die gemessenen Intensitäten ist, sehr stark matrixabhängig sind, soll im nächsten Abschnitt bei der Behandlung des Modifiereinsatzes ausführlicher darauf eingegangen werden. Als Beispiel soll hier die Optimierung der Veraschungstemperatur bei der Analyse verschiedener Matrices (wäßrige Multielementlösung, wäßrige Einzelementlösung, Sedimentslurry und Mehlslurry) dienen (Abb. 6.12).

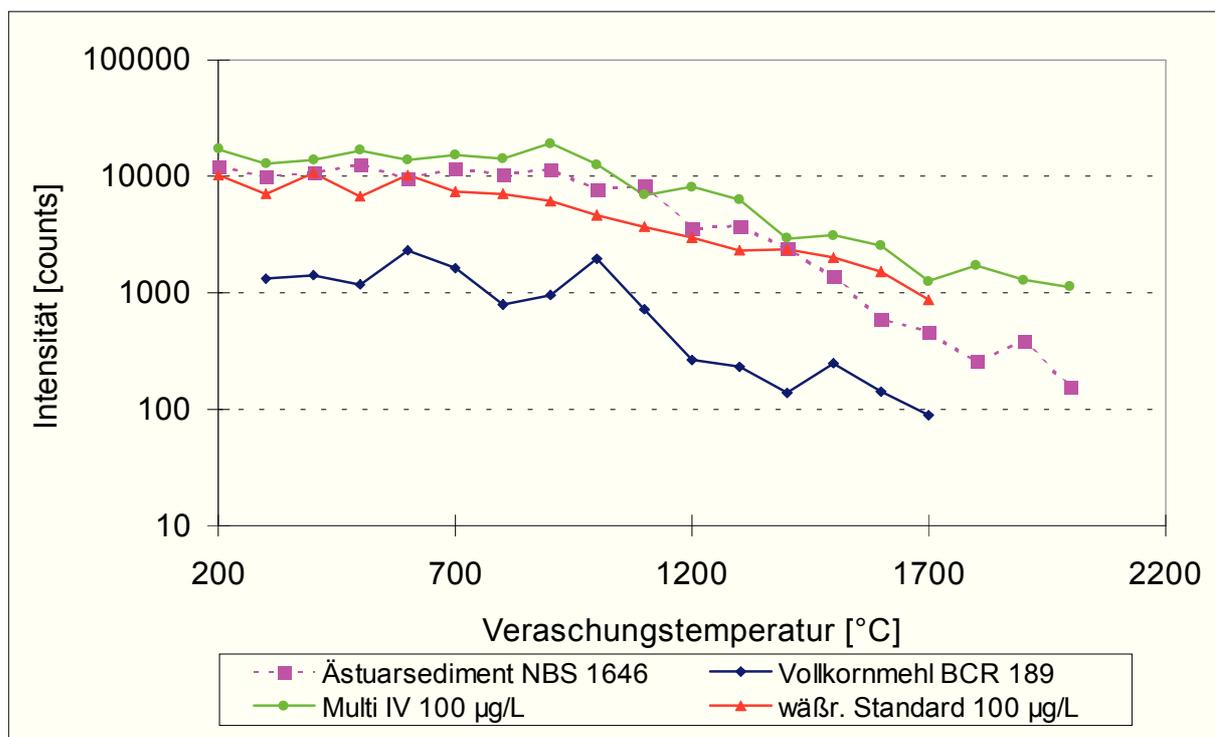


Abb. 6.12 : Abhängigkeit der Intensität von der Veraschungstemperatur für Blei bei unterschiedlichen Probenmatrices

Während die maximale Vorbehandlungstemperatur für Blei in der Einzelementlösung bei ca. 700°C liegt, wird das Blei in der wäßrigen Multielementlösung bis ca. 900°C stabilisiert. Für die beiden Slurries liegt die maximale Temperatur für die Vorbehandlung jedoch um nochmals 100-200°C höher. Besonders leichtflüchtige Analyte werden durch eine Multikomponentenmatrix gut temperaturstabilisiert, während der Effekt bei den schwerflüchtigen Elementen nicht signifikant ist. Letzteres ist durch die Tatsache zu erklären, dass bei den Vorbehandlungstemperaturen von 1000-1500°C, die für schwerflüchtige Elemente empfohlen werden, fast alle eventuell stabilisierend wirkenden Verbindungen selbst umgewandelt oder verflüchtigt werden.

Der Einsatz von Pyrorohren ohne Plattform und hohe Verflüchtigungstemperaturen von 2500-2600°C bewirken, dass das Zeitfenster, in der die Analyte in transportfähiger Form im Plasma ankommen, sehr gering wird. Das Zeitfenster hat eine Breite von ca. 0,5-0,8 Sekunden, unabhängig von den verwendeten Modifiern oder von der Matrix. Auch Analysen von Sedimenten und Böden zeigten diese enge zeitliche Verteilung.

6.1.6. Einsatz von Modifiern in der ETV-ICP-MS

Der Einsatz von Isoformierungshilfen oder Modifiern ist in der GFAAS eine gängige Methode, meist um den Analyten in eine schwerer flüchtige Form zu überführen, um vor dem Atomisierungsschritt die Matrix besser abtrennen zu können. Dabei wurden oft spezielle Modifier oder Modifierngemische für bestimmte Elemente eingesetzt, bevor als etwas universellerer Modifier Palladium bzw. Pd/Magnesiumnitrat beschrieben wurde. Eine Übersicht der bei der GFAAS verwendeten Modifier und

deren Auswirkungen findet sich bei WELZ (1983). Viele Wirkungsmechanismen sind jedoch noch immer nicht hinreichend geklärt, so dass es immer wieder aktuelle Arbeiten zu diesem Themenkomplex gibt (VOLYNSKII et al., 1997, LIANG et al., 1996). OUSHI et al. (1994) setzen sich z.B. mit der Wirkung von metallischen Modifiern wie Cu, Au, Pt oder Pd auseinander. Dieses setzt sich auch in der ETV-ICP-MS fort, der erste Ansatz besteht auch hier darin, ungeachtet seiner mechanistischen Wirkungsweise einen praktikablen Modifier zu finden. BERRYMAN et al. (1996) untersuchten eine Reihe von Modifiern, hauptsächlich Nitrate aber auch KI oder $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, für Oligoelementbestimmung (7 Elemente) im Vergleich zur GFAAS.

Die Wirkungsweise eines Modifiers bei der elektrothermalen Verdampfung setzt sich aus zwei Komponenten zusammen. Zum ersten wird versucht, eine optimale Matrixabtrennung - analog zur GFAAS - zu erreichen. Zum zweiten wirkt ein geeigneter Modifier zusätzlich als Transporthilfe, d.h. er soll zur Bildung von transportfähigen Aerosolen beitragen, indem Analytatom auf schon in größerer Zahl vorhandene Trägerpartikel des Modifiers aufkondensieren. Dies spiegelt sich auch in der häufigen Verwendung von Natriumchlorid als chemisch (fast) inertem ETV-Modifier wieder (SPARKS et al., 1993, 1996, WANNER et al., 1996, GRÉGOIRE et al., 1993 etc.), der nur entsprechend viele Kondensationskeime und andere Partikel bildet und so den Transport zur Fackel verbessern kann. EDIGER und BERES (1993) gingen ebenfalls von einer größeren Bedeutung des physikalischen Trägereffekts von NaCl, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Te}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ bei der ETV-ICP-MS im Gegensatz zur chemischen Modifikation aus. Aber auch andere Gründe werden für die beobachteten Empfindlichkeitssteigerungen durch Modifier angeführt. So erklären NONOSE et al. (1996) die experimentell mit einer halogenhaltigen Matrix erhaltene Signalverstärkung für flüchtige Elemente wie Cd, Pb und Zn damit, dass die Ionisation der Metalle im Plasma durch die Halogene gefördert wird, die die physikalischen Eigenschaften des Plasmas im Interfacebereich beeinflussen.

Die Übertragbarkeit des Wissens über GFAAS-Modifier auf die ETV-ICP-MS ist nur bedingt möglich, obwohl einige Ableitungen durchaus zulässig sind (ULRICH und DANNECKER, 1993). In der GFAAS als Einzelelementmethode läßt sich der Modifier speziell auf das zu bestimmende Element anpassen. Bei der ETV-ICP-MS, wenn als Multielementmethode verwendet, ist die Auswahl eines passenden Modifiers um so schwieriger. Er sollte möglichst alle zu bestimmenden Elemente in gleicher oder ähnlicher Weise betreffen. Oft wird aber nur eine Verbesserung für bestimmte Analyte erreicht. Beispielsweise benutzte KÁNTOR (1996) Natriumthiosulfat als Modifier und erreichte insbesondere für Quecksilber und Selen eine Verbesserung in der Verdampfungsselektivität und der Transporteffektivität. Eine zweite Forderung ist, dass der Modifier keine der zu bestimmenden Elemente enthalten darf oder zumindest keine entsprechenden Störungen vorliegen.

Bei ihren Untersuchungen stellten BERRYMAN et al. (1996) fest, dass die in der GFAAS verwendeten Modifier-Konzentrationen viel zu hoch für ETV-ICP-MS-Applikationen sind. Dies war bereits schon vorher, z.B. bei ULRICH (1994) bekannt und untersucht worden. Sinnvolle Konzentration für die ETV-ICP-MS liegen um ein bis zwei Größenordnungen unter denen der GFAAS. Der Grund dafür sind die bei hohen Konzentrationen größeren Verluste durch Koagulations- und Sedimentationsprozesse.

In dieser Arbeit wurden folgende als Modifier verwendete Substanzen untersucht : Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Ammoniumdihydrogenphosphat, Palladiumnitrat, Zitronensäure, Ascorbinsäure und Titriplex II (Ethylendinitrioloessigsäure). Die signalverstärkende oder -abschwächende Wirkung der Modifier auf eine 500 µg/L-Multielementlösung ist in Tab. 6-7 zusammengefaßt. Aufgetragen ist das Verhältnis Intensität mit Modifier zu Intensität ohne Modifier. Als Modifiermengen wurden jeweils 10 µL der folgenden Lösungen verwendet : KCl (1) 158 µg/L, KCl (2) 15,8 mg/L, Na_2SO_4 (1) 231 µg/L, Na_2SO_4 (2) 23,1 mg/L, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1) 107 µg/L, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (2) 10,7 mg/L, Zitronensäure (1) 105 µg/L, Zitronensäure (2) 10,5 mg/L, Ascorbinsäure (1) 146 µg/L, Ascorbinsäure (2) 14,6 mg/L,

Titriplex II (1) 145 µg/L, Titriplex II (2) 14,5 mg/L, Palladium 10 mg/L. Andere Modifier wie z.B. Nickelsalze oder Selenverbindungen wurden nicht untersucht, weil die Elemente als Analyte häufig untersucht werden müssen.

Mit allen Modifiern bis auf KCl (bei schwerflüchtigen Komponenten) lassen sich teilweise recht große Intensitätssteigerungen erreichen. Obwohl die Steigerungen meist elementunspezifisch sind (FONSECA et al., 1995), ist trendmäßig doch eine Korrelation mit der Flüchtigkeit im Graphitrohr zu beobachten. Diese Korrelation ist dabei stärker bei den organischen Modifiern ausgeprägt, wie Abb. 6.13 zeigt. Die organische Substanzen bilden im Veraschungs-/ Verflüchtigungsschritt eine Schicht von Pyrokohlenstoff, die teilweise die Bildung von Carbiden mit dem Kohlenstoff des Graphitrohres verhindert und so Memoryeffekte von Carbidbildnern (Mo, W, Cr etc.) reduziert. Weiterhin bilden organische Modifier eine signifikante Anzahl von Kohlenstoffpartikeln, auf die der Analytdampf aufkondensieren kann.

Tab. 6-7 : Signalverstärkung/-abschwächung durch Modifier (500 µg/L; T_a=700°C, T_f=2500°C);1,0=kein Effekt

	Cr 52	Mn 55	Fe 56	Ni 60	Co 59	Cu 63	Zn 66	As 75	Cd 114	Tl 205	Pb 208	Rh 103
KCl (1)	0,8	0,6	1,6	0,7	0,6	0,6	81,1	1,0	149,3	236,7	18,2	0,9
KCl (2)	1,0	0,7	0,7	0,8	0,6	0,7	157,8	1,0	147,6	370,8	46,5	10,8
Na ₂ SO ₄ (1)	1,5	1,2	1,4	1,3	1,3	1,2	4,2	1,5	4,6	5,6	1,9	2,0
Na ₂ SO ₄ (2)	2,5	2,3	2,4	2,6	2,2	2,4	4,2	2,3	4,3	7,4	2,5	3,0
NH ₄ H ₂ PO ₄ (1)	3,4	2,7	3,0	3,4	3,1	2,7	5,8	3,4	6,8	7,4	3,1	4,2
NH ₄ H ₂ PO ₄ (2)	3,4	3,3	3,2	4,1	3,6	3,5	9,1	4,5	10,8	19,5	5,1	4,6
Zitronens. (1)	9,3	4,4	10,3	10,4	8,9	7,8	16,1	15,8	17,5	29,7	10,8	15,2
Zitronens. (2)	6,5	4,4	7,6	9,1	7,2	7,8	29,5	14,3	36,7	48,7	14,7	11,7
Ascorbins. (1)	11,7	4,4	11,9	12,9	10,8	9,3	23,9	19,9	30,5	43,1	18,3	19,2
Ascorbins. (2)	11,0	4,4	11,2	11,5	9,7	8,9	24,0	14,5	39,5	46,7	19,5	17,7
Titriplex II (1)	10,4	4,4	10,7	10,6	9,6	8,8	26,4	19,3	46,7	44,2	23,6	17,0
Titriplex II (2)	10,1	4,4	13,6	9,4	10,4	8,4	31,2	11,4	63,0	46,6	29,7	18,5
Pd	15,8	4,4	17,2	18,9	20,5	11,4	30,5	20,3	49,3	42,2	22,5	31,0

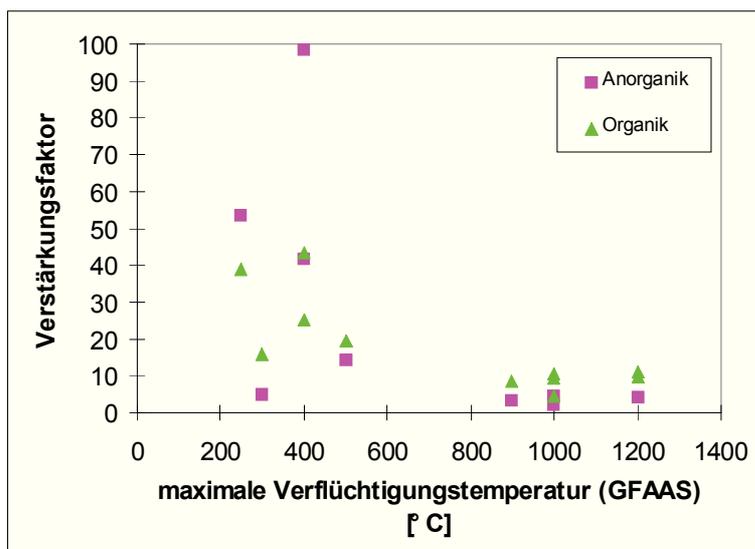


Abb. 6.13 : Abhängigkeit der Signalerhöhung (Mittelwerte) von der maximalen GFAAS-Veraschungstemperatur

Die positive Wirkungsweise von Ascorbinsäure als Modifier auf Mangan in einer Natriumchloridmatrix untersuchten BYRNE et al. (1993). Durch die Förderung der Verflüchtigung von Cl vor dem Mangan durch Ascorbinsäure werden Gasphaseninterenzen vermieden, und die Mn-Bestimmung kann bei Vorbehandlungstemperaturen von 450-1100°C durchgeführt werden. Eine 0,1%ige Methan-Beimischung zum Trägergas zeigte bei EDIGER et al. (1992) jedoch keine Unterschiede gegenüber den reinen Argon-Signalintensitäten, was Methan in der angewandten Größenordnung als nicht effektiven Modifier klassifiziert. Besonders die organischen Modifier scheinen

einen starken Effekt auf die ^{52}Cr -Intensität zu haben, ebenso der Pd-Modifier. Diese Intensitätssteigerungen sind jedoch auf $^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$ sowie $^{104}\text{Pd}^{++}$ zurückzuführen und nicht auf eine verbesserte Transporteffizienz.

Die gleiche Zielsetzung der Empfindlichkeitssteigerung verfolgt auch der Einsatz von halogenierten Kohlenwasserstoffen als gasförmige Zumischung zum Trägergas. So verwendeten KANTOR et al. (1992) CCl_4 zur Bestimmung von Verunreinigungen (u.a. B, Cr, Hf, Mo, Ti, V, W und Zr) in Siliciumnitrid- und -carbidproben mittels ETV-Bogen-Emissionsspektrometrie. WANNER et al. (1995) untersuchten NH_4F , NH_4Cl , CCl_2F_2 und CHF_3 als Modifier für die Bestimmung von B, La und U. Sie erreichten Empfindlichkeitssteigerungen um den Faktor 200 (B) bis 5000 (La, U). Bei der Borbestimmung erwiesen sich die HF-absplattendenden Verbindungen NH_4F und CHF_3 als geeignet ($T_a=1000$ und 1400°C), bei der Lanthan/Uranbestimmung waren die gasförmigen halogenierten Verbindungen nützlich, deren HF bzw. Cl_2 -Abspaltung bei der verwendeten Veraschungstemperatur von 1500°C abgeschlossen sind und somit die Halogenidbildung der schwerflüchtigen Analyte bestmöglich unterstützen.

Auch der Einsatz von Seewasser-Referenzmaterial (NASS-3) bei LAMOUREUX et al. (1994) führte zu Intensitätssteigerungen bei refraktären Elementen und Carbidbildnern wie Molybdän oder Selten-Erd-Elementen. HUGHES et al. (1995) ordneten den einzelnen Analyten Komponenten des Seewassers zu, die besonders stark zu einer Signalverstärkung beitragen. Aus der Hydrolyse von MgCl_2 entstandenes HCl ist besonders günstig für die volatilen Elemente (Cd, Rb, Cs, Tl), NaCl verstärkt die Elemente mit mittlerer Flüchtigkeit (Pb, Ag, In, Ga, Bi) und MgO steigert die Transporteffektivität der schwerer flüchtigen Analyte wie Co. Ob jedoch ein relativ teures Referenzmaterial generell als Modifier zu empfehlen ist, bleibt zweifelhaft. Wenn die Ursachen und Wirkungsmechanismen klarer sind, sollte ein synthetisches, blindwertfreies (!) Multi-komponentengemisch den gleichen Zweck erfüllen.

Tab. 6-8 zeigt die mit einem Pd/Mg-Mischmodifier ($1,5 \mu\text{g Mg}/1 \mu\text{g Pd}$), wie er als „Universalmodifier“ in der GFAAS verwendet wird, erzielten Intensitätssteigerungen für eine wäßrige Lösung ($100 \mu\text{g/L}$) sowie für verschiedene Slurries. Die Faktoren sind bei den meisten Elementen nicht viel von 1 verschieden (Faktor 1 = keine Intensitätsänderung). Außerdem differieren diese Faktoren für ein Element und verschiedene Matrizes oft erheblich.

Das bedeutet, dass mit diesem Modifier keine einheitliche Verbesserung eines bestimmten Elementes möglich ist und er somit für Slurry-Analysen mittels ETV-ICP-MS unbrauchbar ist, da die Kalibration oft mit anderen Matrizes als der zu analysierenden durchgeführt wird. Werden neben schwerflüchtigen auch geringkonzentrierte leichtflüchtige Elemente bestimmt, die besonders von

Tab. 6-8 : Faktoren der Intensitätssteigerung durch Pd/Mg-Modifier

	wäßr. Multi- element- lösung	Buffalo River Se- diment NBS2704	Ästuar- sediment NBS1646	Fluß- sediment NBS1645
Al 27	1,30	1,04	1,15	1,10
As 75	3,36	1,26	1,24	1,12
B 11	1,51	1,01	1,10	2,55
Ba 138	1,63	1,00	0,79	0,31
Bi 209	1,31	1,18	2,98	3,33
Ca 44	1,55	0,84	1,57	1,10
Cd 113	1,49	1,18	0,77	1,74
Co 59	2,28	1,13	1,66	1,04
Cr 53	2,11	1,24	1,63	0,98
Cu 65	2,23	0,79	1,73	1,20
Fe 57	2,03	1,03	0,89	1,04
Mn 55	1,77	1,05	1,00	1,02
Ni 62	2,22	1,03	1,75	1,21
Pb 208	1,24	1,21	1,73	2,01
Se 78	3,13	1,04	1,39	0,93
Sr 88	1,61	1,40	1,51	1,06
Tl 205	0,81	1,54	1,12	1,69
V 51	1,33	1,21	1,33	0,96
Zn 66	1,14	1,30	1,50	2,32

der besseren Transporteffizienz profitieren, kann in wäßrigen Multielementlösungen die Verwendung eines geeigneten Modifiers dennoch Vorteile bringen. Auch mit Palladium allein wurde von FONSECA et al. (1995) keine Verbesserung der Richtigkeit mittels Kalibration mit wäßrigen Standards erzielt, die erst mit einem zwischengeschalteten Sauerstoff-Veraschungsschritt für fünf Elemente in vier verschiedenen Slurry-Matrizes 100±18 % Übereinstimmung mit den zertifizierten Werten erreichte. Die Lebensdauer der Graphitrohre wird durch die O₂-Veraschung jedoch stark herabgesetzt.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der einzelnen Analyte von den eingesetzten Modifiern zeigte sich, dass die zeitliche Abfolge der Signale sehr ähnlich bleibt, während die Signalgröße (Intensität) je nach Element und Modifier stark differiert. Diesen Zusammenhang zeigt Abb. 6.14, die die transienten Signale von Chrom, Kupfer, Arsen, Thallium und Blei ohne Modifier, sowie mit 100 ng Pd, 1,58 ng KCl und 1,46 ng Ascorbinsäure als Modifier darstellen. Die Elemente wurden aufgrund ihrer unterschiedlichen Flüchtigkeit im Graphitrohr gewählt.

Die Analyse von Slurries unterscheidet sich von der Analyse von Flüssigkeiten dennoch durch die unterschiedliche Wirkung der eingesetzten Temperaturprogramme im Graphitrohrföfen und der verwendeten Modifier. Durch den hohen Matrixanteil bei Slurries und anderen Feststoffproben werden viele Modifier fast wirkungslos in der Verbesserung der Transporteffizienz. Diese Aufgabe übernehmen größtenteils schon die Matrixelemente und -verbindungen. FONSECA et al. (1995) stellten fest, dass Slurries im Vergleich zu wäßrigen Lösungen eine höhere Transporteffizienz aufwiesen, wenn keine Modifier eingesetzt wurden. Auch aus der GFAAS ist bekannt, dass die Matrixanteile der Feststoffsuspensionen als Modifier wirken können (GARCIA et al., 1989, CHAKRABORTY et al., 1995).

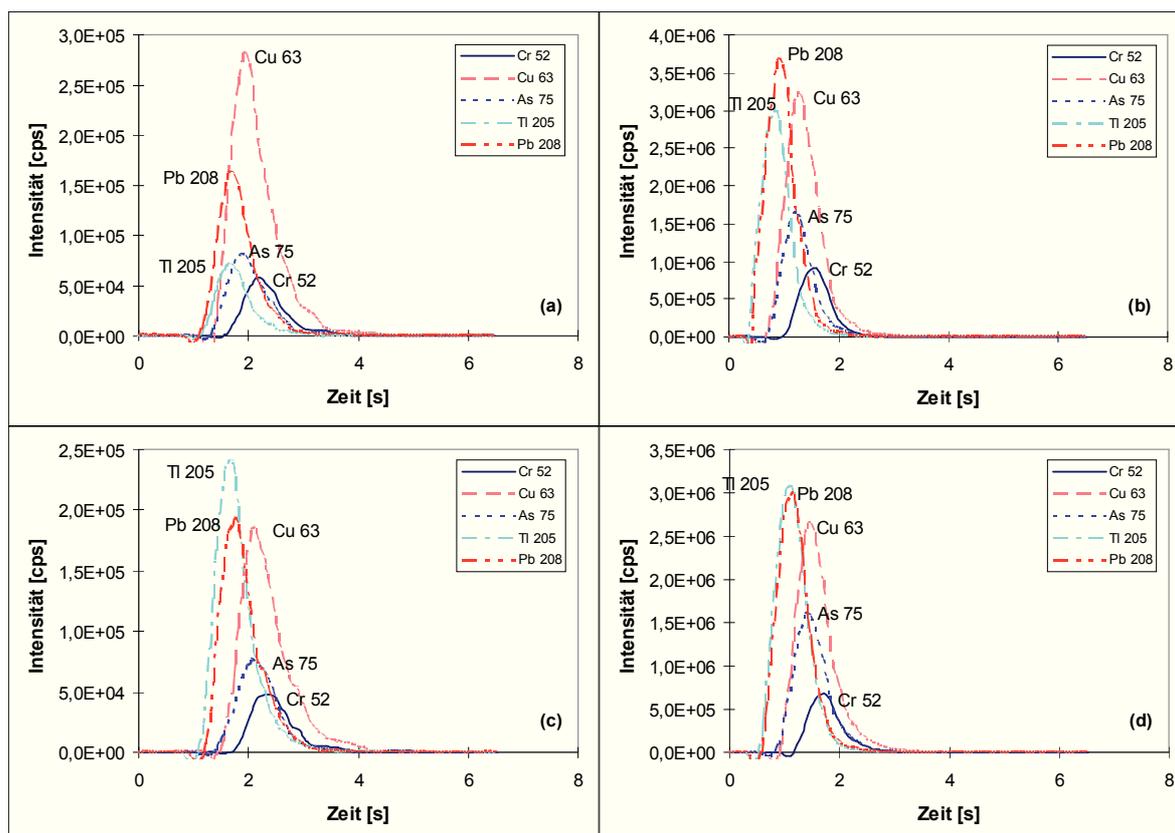


Abb. 6.14 : Transiente Signale von ⁵²Cr, ⁶³Cu, ⁷⁵As, ²⁰⁵Tl und ²⁰⁸Pb (a) ohne Modifier, (b) 100 ng Pd, (c) 1,58 ng KCl und (d) 1,46 ng Ascorbinsäure

6.1.7. Störungen durch den Modifiereinsatz

Jede Substanz, die mit der Analysenlösung verdampft wird, kann die Bestimmung von einigen Elementen stören. Palladium, Magnesium- oder Nickelsalze, andere anorganische Salze und organische Verbindungen verhindern nicht nur die Bestimmung der in ihnen selbst enthaltenen Elemente, sondern sie

bilden außerdem eine Reihe von Ionen und Molekülionen, die in Tab. 6-9 zusammengestellt sind. Nicht gesondert aufgeführt sind halogenierte oder nicht halogenierte organische Verbindungen, die verstärkte Kohlenstoff- sowie Halogenstörungen (s. Tab. 6-2 und Tab. 6-4) verursachen.

Tab. 6-9 : Molekülionen-Interferenzen durch Modifier

Masse/ Ladung	Pd-Salze	Mg-Salze	Ni-Salze	Sulfate	NaCl/KCl	Analyt
23					$^{23}\text{Na}^+$	Na (100%)
24		$^{24}\text{Mg}^+$				Mg (78,7%)
25		$^{25}\text{Mg}^+$				Mg (10,13%)
26		$^{26}\text{Mg}^+$				Mg (11,17%)
32				$^{32}\text{S}^+$		S (95,02%)
33				$^{33}\text{S}^+$, ^{32}SH		S(0,75%)
34				$^{34}\text{S}^+$		S (4,21%)
35				$^{34}\text{SH}^+$	$^{35}\text{Cl}^+$, $^{23}\text{Na}^{12}\text{C}^+$	Cl (73,53)
36		$^{24}\text{Mg}^{12}\text{C}^+$				S (0,02%)
37		$^{25}\text{Mg}^{12}\text{C}^+$			$^{37}\text{Cl}^+$, $^{23}\text{Na}^{14}\text{N}^+$	Cl (26,47)
42		$^{26}\text{Mg}^{16}\text{O}^+$				Ca (0,65%)
44		$^{26}\text{Mg}^{18}\text{O}^+$				Ca (2,09%)
46				$^{32}\text{S}^{14}\text{N}^+$		Ti (7,95%)
47				$^{33}\text{S}^{14}\text{N}^+$	$^{35}\text{Cl}^{12}\text{C}^+$	Ti (7,75%)
48				$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$, $^{34}\text{S}^{14}\text{N}^+$		Ti (73,45%)
49					$^{35}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$ $^{37}\text{Cl}^{12}\text{C}^+$	Ti (5,51%)
50				$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$		Ti (5,34%)
51	$^{102}\text{Pd}^{2+}$				$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$, $^{39}\text{K}^{12}\text{C}^+$	V (99,76%)
52	$^{104}\text{Pd}^{2+}$			$^{36}\text{S}^{16}\text{O}^+$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ etc.	Cr (83,76%)
53	$^{106}\text{Pd}^{2+}$			$^{36}\text{S}^{17}\text{O}^+$	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	Cr (9,55%)
54	$^{108}\text{Pd}^{2+}$			$^{36}\text{S}^{18}\text{O}^+$	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	Fe (5,9%)
55	$^{110}\text{Pd}^{2+}$				$^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$	Mn (100%)
56					$^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$	Fe (91,52%)
58			$^{58}\text{Ni}^+$			Fe (0,3%)
60			$^{60}\text{Ni}^+$			Ni (26,10%)
61			$^{61}\text{Ni}^+$			Ni (1,13%)
62			$^{62}\text{Ni}^+$			Ni (3,59%)
63					$^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}$	Cu (69,09)
64		$^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}^+$	$^{64}\text{Ni}^+$	$^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{32}\text{S}_2^+$		Zn (48,89%)
65		$^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$		$^{32}\text{S}^{33}\text{S}^+$		Cu (30,91%)
66		$^{40}\text{Ar}^{26}\text{Mg}^+$		$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{33}\text{S}_2^+$, $^{32}\text{S}^{34}\text{S}^+$, $^{2}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ etc.		Zn (27,81%)
67					$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^+$	Zn (4,1%)
68				$^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$	Zn (18,56%)
69					$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^+$ etc.	Ga (60,2%)
70			$^{58}\text{Ni}^{12}\text{C}^+$			
72			$^{60}\text{Ni}^{12}\text{C}^+$	$^{40}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$	$^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$	Ge (20,52%)

Fortsetzung von Tab. 6-9

Masse/ Ladung	Pd-Salze	Mg-Salze	Ni-Salze	Sulfate	NaCl/KCl	Analyt
73			$^{61}\text{Ni}^{12}\text{C}^+$	$^{40}\text{Ar}^{33}\text{S}^+$	$^{38}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}_2^+$	Ge (7,8%)
74			$^{58}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$	$^{40}\text{Ar}^{34}\text{S}^+$		Ge (36,54%)
75			$^{58}\text{Ni}^{17}\text{O}^+$		$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	As (100%)
76			$^{60}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$			
77			$^{62}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$		$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$	Se (7,5%)
79			$^{64}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$			Br (50,69%)
82				$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_3^+$		Se (9,2%)
102	$^{102}\text{Pd}^+$		$^{40}\text{Ar}^{62}\text{Ni}^+$			Ru (31,61%)
104	$^{104}\text{Pd}^+$		$^{40}\text{Ar}^{64}\text{Ni}^+$			Ru (18,58%)
106	$^{106}\text{Pd}^+$					Cd (1,22%)
108	$^{108}\text{Pd}^+$					Cd (0,88%)
110	$^{110}\text{Pd}^+$					Cd (12,39%)
114	$^{102}\text{Pd}^{12}\text{C}^+$					Cd (28,86%)
116	$^{104}\text{Pd}^{12}\text{C}^+$					Sn (14,3%)
117	$^{105}\text{Pd}^{12}\text{C}^+$					Sn (7,61%)
118	$^{106}\text{Pd}^{12}\text{C}^+$ $^{104}\text{Pd}^{14}\text{N}^+$					Sn (24,03%)
119	$^{105}\text{Pd}^{14}\text{N}^+$					Sn (8,58%)
120	$^{108}\text{Pd}^{12}\text{C}^+$ $^{106}\text{Pd}^{14}\text{N}^+$					Sn (32,85%)
122	$^{110}\text{Pd}^{12}\text{C}^+$ $^{108}\text{Pd}^{14}\text{N}^+$					Te (2,46%)
124	$^{110}\text{Pd}^{14}\text{N}^+$					Sn (5,94%)
126	$^{110}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$					Te (18,71%)

Nicht in Tab. 6-9 aufgeführt sind die Ar-Moleküloneninterferenzen, welche die Massen 138-150 (Barium und einige Lanthanoide) überlagern.

Eine geeignete Optimierung der Plasmaparameter kann die Bildung von doppelt geladenen Ionen und Oxiden verringern. Aufgrund der hohen 2. Ionisierungsenergie des Palladiums (19,43 eV) ist kein starker Einfluß von Pd^{2+} zu erwarten, wie ULRICH (1994) gezeigt hat. Auch Cl-Störungen können durch Optimierung der Ofenparameter weitgehend vermieden werden, wobei jedoch Vorbehandlungstemperaturen von über 1000°C notwendig sind (ULRICH et al., 1992).

Zur Abschätzung der Störungen ist es empfehlenswert, eine Übersichtsanalyse von den einzusetzenden Modifizierlösungen durchzuführen. In der Abb. 6.15 wird eine solche Übersichtsanalyse ($m/z=6$ bis $m/z=117$) eines Ofenblanks mit Resten von Palladiummodifizier dargestellt.

Dies zeigt, dass sich trotz der gegenüber der GFAAS kleinen notwendigen Modifiziermengen auch nach 2-3 Ausheizzyklen immer noch signifikante Mengen des Modifiers im Massenspektrum erkennen lassen. Sorgfältige Überprüfung bzw. Reinigung oder ein Auswechseln des Rohres oder von Teilen der Probenzuführung (Transportschläuche, Adapterkeramik etc.) ist besonders bei Anwendung großer Modifiziermengen notwendig.

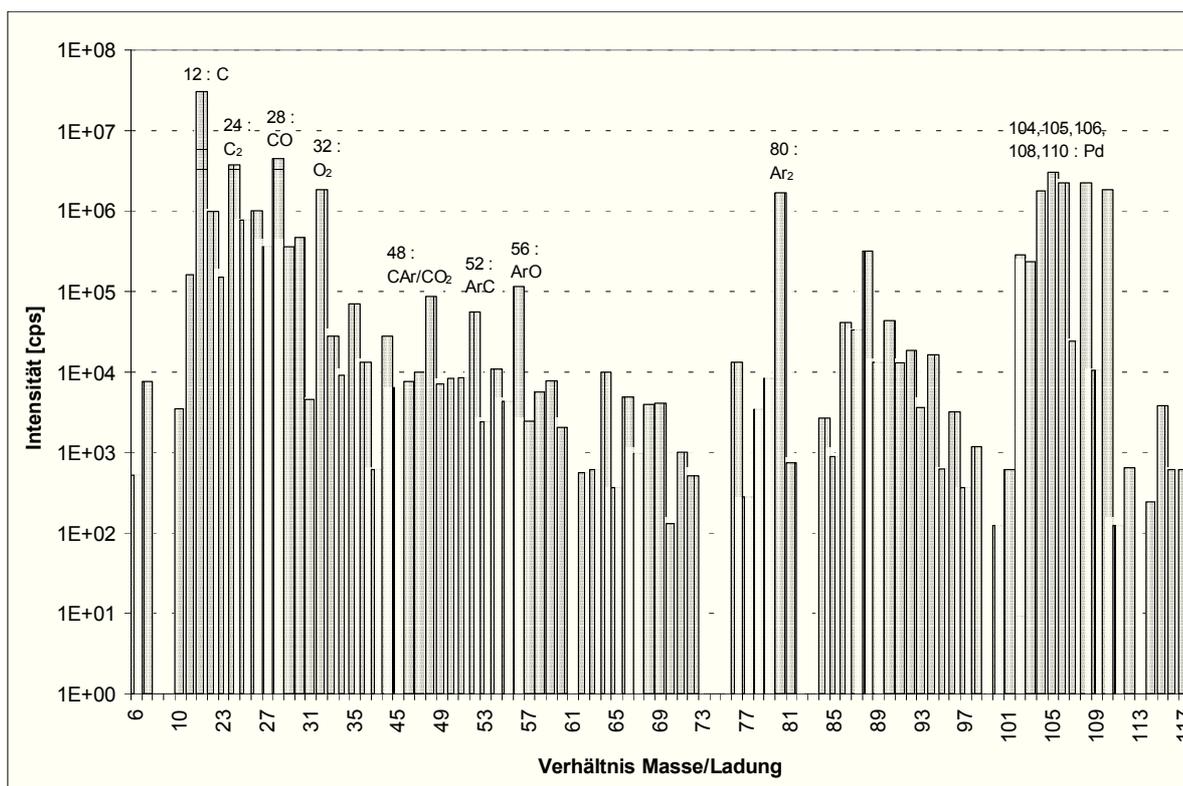


Abb. 6.15 : Übersichtsanalyse Ofenblank und Palladium-Memoryeffekt (logarithmische Darstellung)

GRÉGOIRE et al. (1993) stellten die Wichtigkeit der Modifieranwendung für die ETV-ICP-MS heraus. Die Störungen reduzierten sich meist auf die entsprechenden Oxide und Argide, während Nitride und Carbide kaum gebildet werden. Anhand der Untergrundspektren konnten keine schweren Einschränkungen bei der Spurenanalyse mittels ETV-ICP-MS festgestellt werden. Alle Messungen wurden jedoch mit rein wäßrigen Proben durchgeführt.

Eine weitere Möglichkeit der Signalbeeinflussung bei der Untersuchung von Feststoffen ist die Beobachtung von Mehrfachpeaks, wie sie in der Feststoff-GFAAS ebenfalls vorkommen (WELZ, 1983).

Prinzipiell können alle Elemente, die in größerer Menge in der Probe vorhanden sind, die Analytbestimmung durch Signalbeeinflussung stören. Besonders wichtig dabei sind Elemente mit einem Ionisierungspotential < 8 eV, bei denen es meist zu einer Signaldepression kommt. Ursache sind hier die Ion-Elektron-Gleichgewichte im Plasma : durch die Konkurrenzreaktionen der Matrixelemente wird das Gleichgewicht $Ar^+ + e^- \rightleftharpoons Ar$ nach rechts verschoben und somit die Anregung der Analyten verschlechtert. PARK et al. (1987) untersuchten die Signalbeeinflussung von verschiedenen Matrixelementen auf die Analyten As, Cd und Cu bei der ETV-ICP-MS und bestimmten die Menge von Na, oberhalb

der ein signalsuppressiver Effekt stattfindet, zu annähernd $1 \mu\text{g Na}$ (entspricht $10 \mu\text{L}$ einer 100 mg/L -Lösung).

Einen weiteren Effekt von Natriumchlorid auf ^{192}Os beschrieben GRÉGOIRE et al. (1992). Sie verglichen die Wiederfindung einer $100 \mu\text{g/L}$ Os-Lösung mit unterschiedlichen NaCl-Gehalten zwischen PN-ICP-MS und ETV-ICP-MS. Die ETV-ICP-MS zeigt bei

Tab. 6-10 : Effekt von NaCl auf die ^{192}Os -Intensität bei pneumatischer Zerstäubung und ETV (GRÉGOIRE et al., 1992)

NaCl-Gehalt [$\mu\text{g/mL}$]	Wiederfindung [%]	
	PN-ICP-MS	ETV-ICP-MS
-	100	100
1000	100	96
2000	95	82
3000	91	53
5000	83	37
7000	73	34

NaCl-Gehalten von 1-2 µg/g deutliche Minderbefunde (s. Tab. 6-10). Bei der Untersuchung von Slurries und einer Einwaage von z.B. 10 mg Feststoff/mL läge die Grenze, bis zu der noch eine störungsfreie Untersuchung von Os möglich wäre, demnach bei 10 % NaCl im Feststoff.

Die in dieser Arbeit und in anderen Forschungsarbeiten beobachteten und gemessenen Effekte durch den Modifiereinsatz lassen sich wie folgt zusammenfassen :

- Alle untersuchten Modifier bis auf Pd/Mg zeigten eine Signalverstärkung für fast alle Analyte. Eine Abhängigkeit von Signalverbesserung und Analytflüchtigkeit ist vorhanden.
- Der Effekt der Modifieraddition ist stärker vom absoluten Analytgehalt in der Probe abhängig als vom Verhältnis Analyt/Modifier.
- Modifizermengen in großem Überschuß führen oft zu Signaldepressionen, die durch Koaleszenz- oder Sedimentationsverluste sowie durch Space-Charge-Effekte bedingt sind.
- Viele Schlußfolgerungen führen zu der Ansicht, dass Modifier mehr durch physikalische Effekte als durch chemische wirken. In speziellen Fällen kann der chemische Aspekt jedoch wichtiger sein, wie z.B. bei der Erhöhung der Flüchtigkeit refraktärer Elemente durch Überführung in die Chloride.

Der Modifiereinsatz bei der Analyse von Feststoffproben ist erst sehr wenig untersucht worden. Da die meisten Messungen in dieser Arbeit mit der Slurry-Technik und ohne Modifiereinsatz durchgeführt wurden, sind die wichtigsten Gründe, die im vorhergehenden Text erläutert worden sind, hier noch einmal zusammenfassend wiedergegeben :

- viele mögliche isobare Interferenzen durch Modifier auf zu bestimmenden Analyt isotopen
- oft nur geringe und elementabhängige Intensitätsverbesserung durch Modifier
- eingesetzte Feststoffslurries enthalten „eigene“ Modifier
- eine Verbesserung der Richtigkeit oder der Präzision mit Modifiern wird nicht zwingend erreicht.

6.2. Analytische Güteziern : Richtigkeit, Präzision, Nachweisgrenzen

6.2.1. Kalibration

Die Richtigkeit ist neben der Präzision und der Nachweisgrenze eine wichtige Kenngröße eines Analyseverfahrens. Sie hängt stark von der verwendeten Kalibration ab, so dass eine nähere Betrachtung der durchgeführten Kalibrationsmethoden angemessen ist.

Für einige Anwendungen, die nur relative Ergebnisse benötigen, ist die Richtigkeit jedoch zweitrangig und die Reproduzierbarkeit d.h. die Präzision wird wichtig. Da die Präzision auch für die Bestimmung der Nachweisgrenzen wichtig ist, zeigt Abb. 6.16 die Präzision bei der Messung von 7 Elementen in einer wäßrigen Multielementstandardlösung. Die Dwellzeit wurde dabei auf 10 ms gesetzt. Spätere Messungen ergaben jedoch keine Abhängigkeit zwischen der Präzision und der gewählten Dwellzeit im Rahmen von 1 bis 10 ms. Wie an der Abb. zu sehen ist, sind Einzelereignisse möglich, die elementabhängig zu unterschiedlichen Intensitäten führen, dabei jedoch nicht als Ausreißer zu werten sind. Die Präzision der Messungen mit der ETV-ICP-MS ist jedoch wesentlich geringer als bei der PN-ICP-MS, da die Probenvorbehandlung im Graphitrohr sowie der Transport in die Fackel einen großen Beitrag zum Gesamtfehler leisten. Obwohl einige Autoren Fehler von bis zu 45% (BECKER et al., 1994) angeben, liegen typische relative Fehler im Bereich von 2-20 %. Die verwendete Hardware spielt dabei eine große Rolle. Durch das in dieser Arbeit verwendete Magnetquetschventil zur Umschaltung der Gasströme wurde zu Beginn der Umschaltung (= Meßbeginn) aufgrund der dafür etwas trägen Mass-flowkontroller-Regulierung ein hoher Gasstrom in die Fackel geleitet, was für entsprechend hohes Rauschen sorgte. Werden gegeneinander zu verschiebende Ventilblöcke oder elektrisch regelbare Mehrwegventile verwendet, kann die Größe dieser Fehlerquelle reduziert werden. GRAY et al. (1994) haben ebenfalls eine hohe Signalvariation bei der ETV-ICP-MS festgestellt und diese durch verschiedene Hardwaretuningmaßnahmen zu reduzieren versucht.

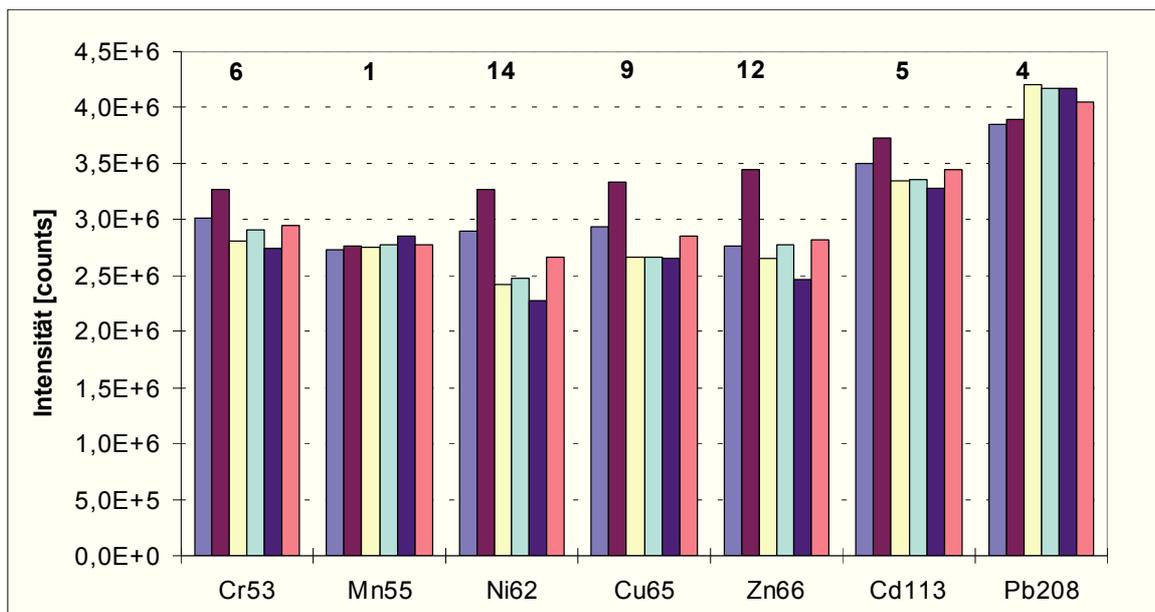


Abb. 6.16 : Mehrfachmessung einer wäßrigen Multielementstandardlösung mit der ETV-ICP-MS (Zahl über den Säulen : relativer Fehler in %)

In dieser Arbeit mit der ETV-ICP-MS wurden verschiedene Methoden der Kalibration auf ihre Fähigkeit der Erzeugung richtiger Ergebnisse untersucht, so die

- (1) Verwendung von flüssigen Standards
- (2) Verwendung von festen Standards (als Suspension)
- (3) Verwendung der Additions- oder Standardadditionsmethode durch Addition von flüssigen Standards zu den Suspensionen oder Verwendung von matrix-angepaßten („matched“) Standards
- (4) Verwendung der GSAM-Kalibrierung („generalised standard addition method“)

(1) Die bei weitem praktischste und preiswerteste Lösung besteht in der Kalibration mit flüssigen Standardlösungen, da diese leicht zu erhalten und zu dosieren sind. Wegen der unterschiedlichen Verdampfungseigenschaften im Graphitrohr scheinen flüssige Standards nicht besonders geeignet zu sein. Bei der Feststoff-GFAAS zeigte sich jedoch, dass feste Proben durchaus mit Flüssigstandards kalibriert werden können. Ähnliches zeigt sich auch bei der ETV-ICP-MS, die jedoch empfindlicher auf die Matrix reagiert.

(2) Eine Alternative zu (1) ist die Verwendung von festen Standards, die ein ähnliches Verhalten bei der Aliquotierung und im Graphitrohr aufweisen. Aufgrund der Matrixsensitivität der ETV-ICP-MS ist hierbei jedoch auf die richtige Auswahl zu achten.

(3) Die (Standard-)Additionsmethode (SAM) ist für die Slurry-Technik nur bedingt anwendbar, da kaum zwei oder mehrere äquivalente Einwaagen herzustellen sind. Oft kann auch keine Blindwertlösung generiert werden. Bei der einfachsten und automatisierbaren Ausführung der SAM wird zum Feststoffslurry die Addition in Form von einer bekannten Menge einer flüssigen Standardlösung gegeben. Jedoch kann diese Methode keine Störungen kompensieren, die sich aus einem unterschiedlichen Atomisierungsverhalten des Analyten aus Feststoff oder Lösung ergeben (SPERLING und WELZ, 1989).

(4) Das Problem der identischen Einwaagen bei der (Standard-)Additionsmethode vermeidet die GSA-Methode. Ein weiterer Vorteil liegt darin, keinen Blindwert zu benötigen, was bei Feststoffproben von erheblichem Interesse ist, da es kaum gelingt, einen solchen matrixidentisch herzustellen oder käuflich zu erwerben. Die GSAM benötigt eine größere Anzahl von verschiedenen Einwaagen sowie aufgestockte Suspensionen. Die Methode wurde von SAXBERG et al. (1979) entwickelt. Anwendungen sind bei SJÖSTRÖM et al. (1983), VANDEGINSTE (1983), PIEPPONEN et al. (1986, GFAAS), BOONEN et al. (1993, ETV-ICP-OES) und SELBY (1994, ICP-MS) beschrieben. Der dreidimensionale Ansatz ist in Abb. 6.17 dargestellt. Die Grafik zeigt die Datenpunkte und die nach linearem Ansatz berechnete Intensitätsoberfläche für die Bestimmung von Pb im Sediment-SRM NBS 1646. Die Konzentration zeigt sich als Steigung der Schnittgeraden von Oberfläche und der von den Variablen Einwaage und Addition aufgespannten Fläche. Mathematisch kann die Intensitätsoberfläche I durch die Gleichung (5.6) beschrieben werden :

$$I = B + S \cdot a + D \cdot m \quad \text{Gleichung (6.6)}$$

wobei B = Intensität des Untergrundes und/oder Blanks in counts

S = Empfindlichkeit in counts/ng

a = Addition in ng

m = Probeneinwaage in mg

mit $D = S \cdot c$; $c = D/S$, wobei c = Konzentration des Analyten im Feststoff in $\mu\text{g/g}$.

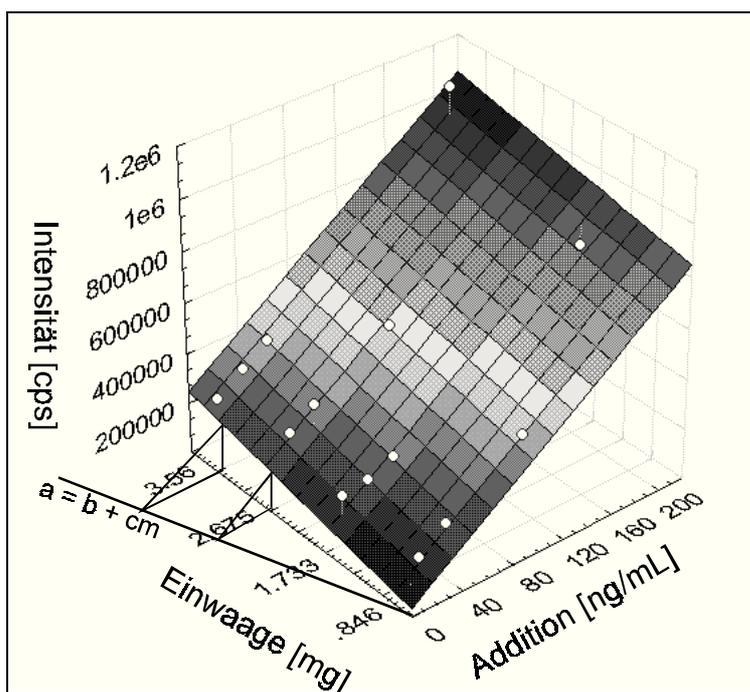


Abb. 6.17 : Geometrische Darstellung der vereinfachten GSA-Methode

Damit ist die Konzentration c von zwei Parametern abhängig und somit nicht so fehleranfällig wie die zweidimensionale SAM. Außerdem muß die Konzentration c nicht über SRM bestimmt werden, womit Fehler, Unrichtigkeiten oder Inhomogenitäten vermieden werden. Ein Blindwert ist nicht nötig, er kann aber ohne spezielle Messungen quantifiziert werden.

Die GSAM benötigt pro Probe jedoch viele Einwaagen und Additionen, um die Intensitätsfläche zu erzeugen, sowie einen großen Rechenaufwand, so dass ein Einsatz in der Routineanalytik nicht in Frage kommt.

Bei den durchgeführten Untersuchungen ergaben sich in der Richtigkeit keine Vorteile gegenüber den

anderen Kalibrationsarten. BOONEN et al. (1993) erzielten für Cu, Cd und Pb in vielen verschiedenen Matrices richtige Ergebnisse mittels ETV-ICP-OES. Für die ICP-MS ist die GSAM bisher nur für Flüssigproben angewendet worden (SELBY, 1994).

Aufgrund der Einfachheit und Schnelligkeit bei der Kalibration wurde die Kalibrationsmethode mit wäßrigen Standards favorisiert. Auch ZÁRAY et al. (1995) bestimmten verschiedene Elemente in Böden und Sedimenten mittels der Kalibrationsarten (1), (2) und (3) und fanden keine signifikanten Unterschiede in der Leistungsfähigkeit der drei Kalibrationsmethoden.

Zur Erzielung von guter Richtigkeit muß wie bei der Slurry-GFAAS auch bei der Slurry-ETV-ICP-MS die Entfernung aller Analytreste aus dem Probenzuführungssystem, hauptsächlich dem Graphitrohrfen, gesichert sein. Dies läßt sich durch entsprechende Reinigungsschritte verwirklichen. Bei der Analyse von Slurries gelangen jedoch oft erhebliche Mengen von Elementen ins Rohr, die durch einen Routineausheizschritt nicht entfernt werden können. Abb. 6.18 zeigt den Memoryeffekt eines 5,2 mg/mL NBS 2704 (Flußsediment)-Slurries. Die anschließenden Wasserblank-Messungen ergaben für fast alle Elemente noch erhebliche Konzentrationen, die erst nach 3 oder mehr weiteren Blankmessungen auf den wahren Blindwert des Wassers zurückgingen. Sollen niedrige und hohe Konzentrationen nacheinander bestimmt werden, muß daher auf die Entfernung der Restgehalte im Rohr geachtet werden. Die Bestimmung von Elementen, die in großen Konzentrationen in der Probe vorkommen, z.B. im vorliegenden Flußsediment Fe, Al, und Mn, und vor allem von Carbidbildnern ist aufgrund dieser Memoryeffekte kaum richtig möglich. Hier ist eine Bestimmung nur durch den oben beschriebenen Zusatz von Halogenen oder durch den Einsatz von Öfen aus nicht-C-haltigen Materialien zu realisieren.

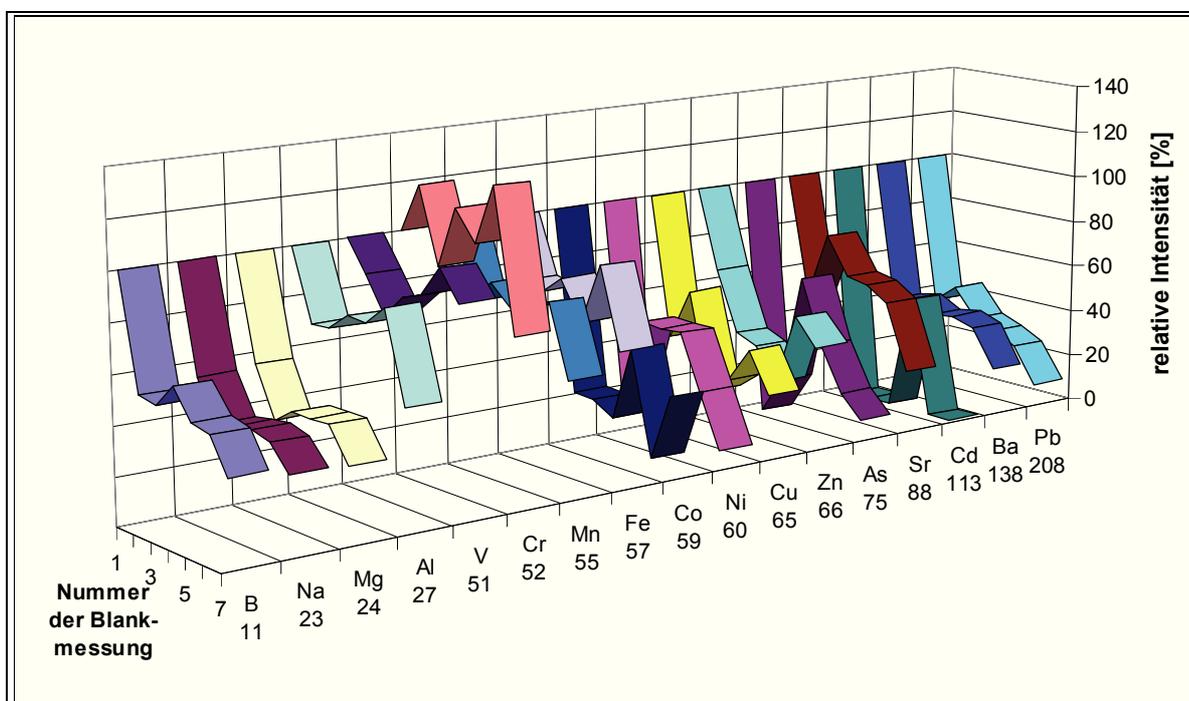


Abb. 6.18 : Memoryeffekte von verschiedenen Analyten durch NBS 2704 (5,248 mg/mL)

6.2.2. Verwendung von internen Standards

Die Streuung des Analysensignals ist u.a. abhängig von dem Dosierfehler, den Temperaturschwankungen während der Heizphase im Graphitrohr, den Schwankungen der Gasströme, den Temperaturschwankungen in der Zerstäuberkammer und im Plasma sowie dem elektronischen Rauschen der Signalaufnahme und -auswertung.

Der interne Standard (IS) wird zur Verbesserung der Präzision und auch der Richtigkeit eingesetzt. Der IS ist ein Element, das in alle Probenlösungen in gleicher Konzentration zugegeben und analytisch mitbestimmt wird, wobei die Auswertung der anderen Analyten über das Verhältnis Analyt/IS geschieht. Als interner Standard kommen bei der ETV-ICP-MS, wie auch bei anderen Analysemethoden, nur Elemente zum Einsatz, die nicht in der Probe vorkommen, aber dennoch den gleichen oder ähnlichen Abläufen während der Analyse unterworfen sind wie die eigentlichen Analyte. Da in den untersuchten Feststoffen eine ganze Reihe von Elementen vorkommt bzw. vorkommen könnte, wurden als interne Standards Silber, Gold und Rhodium ausgewählt. Die ICP-OES verwendet oft Sc (DURRANT, 1994) oder Y, die auch in der PN-ICP-MS neben Rh, Bi (OUTRIDGE, 1996) zur Anwendung kommen. Aber auch Ir oder Tl wurden schon verwendet (PARENT et al., 1996).

Bei der Quadrupol-ICP-MS wird der IS immer so gewählt, dass die ihm zugeordneten Elemente eine möglichst ähnliche Masse haben.

Die Bestimmung mit internem Standard hat, wie Tab. 6-11 zeigt, keinen positiven Einfluß auf die Präzision der Messungen gegenüber der Bestimmung ohne internen Standard. HOFFMANN et al. (1995) konnten durch interne Standardisierung mit einem angereicherten Isotop des Analytelementes eine Verbesserung der Präzision und der Linearität der Kalibrierkurven erreichen (ETV-ICP-MS mit querbeheiztem Graphitrohr).

Tab. 6-11 : Präzision der ETV-ICP-MS mit verschiedenen IS und ohne internem Standard

Analyt- isotop	23-Elementprogramm				10-Elementprogramm			
	Ag	Au	Rh	Ohne IS	Ag	Au	Rh	Ohne IS
Na 23	29	10	7	4	-	-	-	-
Mg 24	30	11	8	5	-	-	-	-
Al 27	35	12	15	8	-	-	-	-
K 39	33	9	8	3	-	-	-	-
V 51	34	14	9	6	-	-	-	-
Cr 53	36	17	10	9	12	13	13	9
Mn 55	32	11	8	4	11	9	7	6
Fe 57	35	12	8	6	-	-	-	-
Co 59	34	10	10	9	-	-	-	-
Ni 62	34	14	23	15	16	9	16	13
Cu 65	30	15	11	9	12	8	15	11
Zn 66	23	13	16	18	18	12	19	15
As 75	36	18	14	16	12	11	7	9
Se 78	54	33	40	36	12	19	19	11
Sr 88	32	17	8	8	-	-	-	-
Cd 113	48	58	56	53	18	16	28	21
Ba 138	28	15	9	7	-	-	-	-
Tl 205	22	18	20	21	11	13	8	10
Pb 208	28	14	10	10	7	9	12	10
Bi 209	31	22	32	23	-	-	-	-

Der Effekt des Einsatzes eines internen Standards (z.B. Au) auf die Linearität der Kalibrierkurven gegenüber den Messungen ohne IS zeigt Abb. 6.19 anhand der PEARSONSchen Regressionskoeffizienten r . Die Kalibrierung wurde mit dem Flußsediment NBS 2704 mit Einwaagen von 0,705 mg/mL bis 6,13 mg/mL durchgeführt. Trotz der hohen (atomaren) Masse von ^{197}Au ist der Effekt der Verbesserung der Linearität von der Analytmasse unabhängig. Dies zeigt, dass der linearitätsbestimmende Faktor nicht durch Massendiskriminierung des Detektors „ICP-MS“ bestimmt wird, sondern vielmehr durch die Transporteffektivität vom Ofen zum Plasma. Eine ähnliche Verbesserung der Linearitäten wurde mit Rhodium (^{103}Rh) als internem Standard erreicht, während sich Silber nicht zur internen Standardisierung in diesem Fall eignet. Die eingesetzte Menge des IS betrug in jedem Fall 0,5 ng bzw. 10 µL einer 50 µg/L-Lösung.

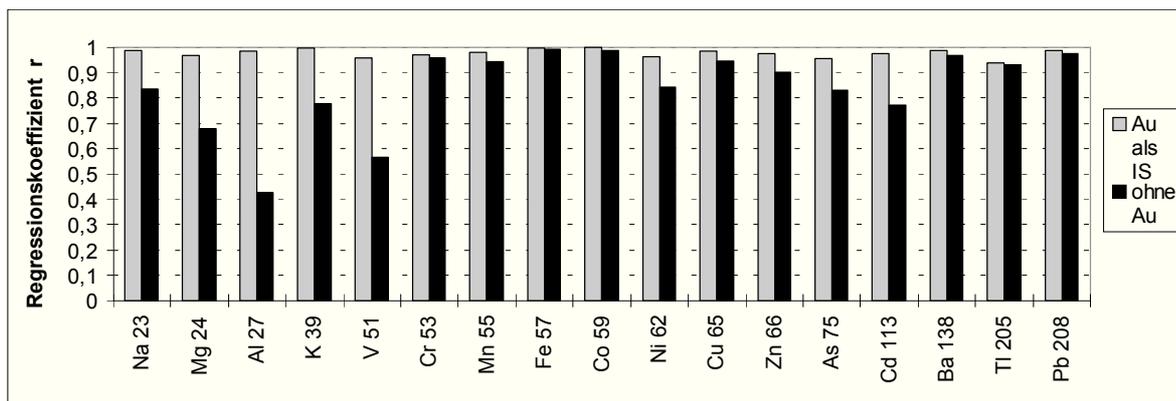


Abb. 6.19 : Linearitätsverbesserung durch die Verwendung von ¹⁹⁷Au als internem Standard (10 µL einer 50 µg/L-Lösung)

6.2.3. Nachweisgrenzen

Die Tab. 6-12 zeigt einen Überblick über die erreichten Nachweisgrenzen der ETV-ICP-MS (berechnet nach IUPAC aus der dreifachen Standardabweichung des Blanks, dividiert durch die Steigung m der Kalibrierfunktion), die aus einer Kalibration mit wässrigen Proben errechnet wurden. Hierbei wurde eine simultane Bestimmung von 23 Elementen durchgeführt. Aufgrund der oben erwähnten relativ hohen Instabilität des Meßsignals, sind die berechneten Nachweisgrenzen bei dem verwendeten Prototyp-ETV-ICP-MS entsprechend schwach. Die Bestimmungsgrenzen in realen Feststoffslurries liegen um den Faktor 5-10 oberhalb dieser Werte. Wie ULRICH (1994) zeigt, sind die Nachweisgrenzen stark von der verwendeten Hardware abhängig : das Elan 5000 kann schon eine Nachweisstärkenverbesserung ca. um den Faktor 10 aufweisen. Die Nachweisgrenzen der ETV-ICP-MS sind selbst mit dem verwendeten Prototyp-Equipment vergleichbar mit den von KRAUSE (1993) in matrixarmen Wässern bestimmten Werte.

Tab. 6-12 : Nachweisgrenzen (3σ) der ETV-ICP-MS (AS-40, HGA-400, Elan 500)

Isotop	ETV-ICP-MS, diese Arbeit [µg/L]	ETV-ICP-MS, ULRICH (1994) [µg/L]	ICP-MS KRAUSE (1993) [µg/L]
Na 23	2,07	-	-
V 51	3,36	0,03	0,1
Cr 52	0,73	-	0,2
Fe 57	4,09	0,32	6
Co 59	1,06	0,18	0,1
Ni 60	0,78	-	1
Cu 65	1,90	0,23	0,1
Zn 66	0,61	-	0,6
As 75	0,54	-	0,3
Sr 88	0,96	-	0,1
Cd 113	0,26	-	0,1 (Cd 114)
Ba 138	1,46	-	-
Tl 205	0,06	-	0,1
Pb 208	0,32	0,13	0,1
Bi 209	0,16	0,15	0,1

7. Anwendungsorientierte Untersuchungen mittels Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS

7.1. Elementanalytik in Luftstaubproben

7.1.1. Problemstellung

Zur Charakterisierung der in der Atmosphäre dispergierten, schwebefähigen Feststoffe und Flüssigkeiten, der Aerosole, ist zum einen die Kenntnis von deren Größenverteilung, zum anderen auch von deren chemischer Zusammensetzung notwendig. Die Größenverteilung, die nach WHITBY (1978) trimodal verläuft, ist aufgrund der Abhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit von der Partikelgröße ebenso wichtig für die Bewertung toxischer oder ökotoxischer Risiken wie auch die Inhaltsstoffe der Aerosolpartikel selber. Man unterscheidet drei Partikelgrößenklassen nach ihrem aerodynamischen Durchmesser (AD, definiert als der Durchmesser einer Kugel einheitlicher Dichte von 1 g/cm^3 , die dieselbe Sinkgeschwindigkeit besitzt wie das betrachtete Partikel): den Nukleationsmode ($\text{AD} < 0,1 \mu\text{m}$), den Akkumulationsmode ($0,1 \mu\text{m} < \text{AD} < 2 \mu\text{m}$) und den Grobstaubmode ($\text{AD} > 2 \mu\text{m}$). Partikel aus dem Grobstaubmode entstehen hauptsächlich durch Bodenerosion und Resuspension von Seewasser („Seaspray“) und enthalten dementsprechend die charakteristischen Elemente Si, Al, Ca, Fe, Ti, Mn, Sr sowie Na, Mg, Ca und K. Die Feinstaubfraktionen des Nukleationsmode (sog. Aitken-Kerne) und des Akkumulationsmode, der sich auch aus dem Nukleationsmode entwickelt, entstehen hingegen bei industriellen und sonstigen Verbrennungsprozessen durch homogene oder heterogene Kondensation oder durch Teilchenaggregatbildung bei Gasphasenreaktionen. Die Partikel des Akkumulationsmode haben die längste Verweilzeit in der Atmosphäre und gelangen, unter Umständen nach dem Zurücklegen großer Entfernungen und vielen chemischen und physikalischen Umwandlungsvorgängen, durch Sedimentation und Auswaschungsprozesse erneut auf die Erdoberfläche.

Aufgrund der Entstehungsgeschichte der Aerosole läßt sich vereinfacht sagen, dass der Feinstaubanteil stark von anthropogen verursachten Einträgen geprägt ist, worunter auch viele toxische Schwermetalle und Halbmetalle wie Blei, Cadmium, Kupfer, Arsen und Chrom vertreten sind. Um nun an einem Immissionsstandort Quellenanalysen betreiben zu können, bedarf es nicht nur des Wissens von Quellen und Senken der betrachteten Elemente, wobei auch Umwandlungsreaktionen zu berücksichtigen sind (besonders wichtig bei Speziesuntersuchungen). Das Fundament bei der Gewinnung entsprechender Aerosol-Daten bilden Verfahren zur Sammlung der Aerosole auf Filtermaterialien und die anschließenden Element- oder Speziesanalysen.

Zur Überwachung und Untersuchung unserer Atmosphäre und den darin enthaltenen Stoffen aller Aggregatzustände spielen neben den online-Methoden, die für gasförmige Verbindungen wie SO_2 , O_3 , NO_x u.ä. existieren, verschiedene Probenahmesysteme für Aerosole eine wichtige Rolle.

Auf geeigneten Filtern, z.B. Quarzfaserfiltern oder Membranfiltern aus Celluloseacetat/-nitrat lassen sich Aerosole leicht abscheiden, wobei eine Vorabtrennung von Partikeln mit $0,5$ bis $15 \mu\text{m}$ aerodynamischen Durchmessers mittels Impaktoren ebenfalls möglich ist.

Die Analyse von belegten Filtermaterialien mit AAS-Methoden ist weit verbreitet, und es sind für den Aufschluß der Quarz- oder Celluloseesterfilter entsprechend optimierte Methoden entwickelt worden (NAUMANN, 1983, KRIEWS, 1986 u. 1992), die immer wieder an die jeweilige Aufgabenstellung angepaßt werden. So haben PAKKANEN et al. (1993) einen 20-minütigen Aufschluß im Ultraschallbad für Impaktorproben entwickelt. Verschiedene Extraktionsprozeduren können für die Probenvorbereitung genutzt werden (HLAVAY, 1996). Auch die TRFA eignet sich für die Untersuchung der Extraktions- oder Aufschlußlösungen (EINAX et al., 1994). Daneben werden gerade in jüngerer Zeit kontaminationsarme Feststoffmethoden für die Analyse von belegten Filtermaterialien genutzt, wie die Laser-ICP-MS (KRAUSE, 1993), die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) (HAUPT, 1994) oder die Slurry-GFAAS. Auch die Proton Induced X-Ray Emission (PIXE) und die Glimmentladungsmassen-

spektrometrie (GD-MS) erlauben Filteranalysen ohne vorhergehenden Aufschluß. Selten wurde auch die direkte Feststoff-GFAAS für die Untersuchung belegter Filter verwendet. Beispiele für die Bestimmung von Schwermetallen in Schwebstoffen finden sich bei GROBECKER et al. (1985), VAN SON et al. (1987) und SCHOTHORST et al. (1987). Bei der direkten Feststoff-GFAAS muß jedoch auf die Wahl des eingesetzten Filtermaterials geachtet werden, da beim Einsatz von Quarzfaserfiltern Matrixprobleme bei der Messung durch das Silicium entstehen können. AGOSTINHO et al. (1995) stellten bei Elementbestimmungen in Aerosolen, die auf Celluloseacetat-Filtern gesammelt wurden, mittels SS-GFAAS und der „Cup-in-tube“-Technik eine starke Abhängigkeit des Signals von der Lage des untersuchten Filterstückes im Graphitschiffchen fest. Eine solche Problematik ist natürlich extrem ungünstig, da jede Probe nur jeweils einmal untersucht werden kann. Die Verwendung der Feststoff-AAS mit Slurry-Technik ist dagegen noch relativ neu. FERNANDEZ et al. (1991) behandelten ihre Celluloseacetat-Filter mit HNO_3 , wobei der Filter fast vollständig zerstört wird, mußten aber die entstehenden Suspensionen danach auf graphitrohrschonende Säurekonzentrationen von 1% verdünnen. 1994 bestimmten MILACIC et al. Blei und Cadmium in ultraschallbehandelten Slurries der mit Aerosolen belegten Filter und stellten eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit den Aufschlußwerten fest. Die Methode war aber noch nicht automatisiert und somit arbeitsintensiv. Ein Jahr später stellten RICHTER et al. (1995) eine Methode vor, mittels automatisierter Slurry-GFAAS Spurenelementbestimmungen von Aerosolfilterproben vorzunehmen.

Durch die Verwendung von nur kleinen Teilproben (z.B. $0,784 \text{ cm}^2$ von 471 cm^2 des Gesamtfilters bei der Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS) erhält bei den verwendeten Feststoffmethoden die Homogenität der beprobten Filter eine wichtige Bedeutung. Eine repräsentative Auswahl der Filterteilprobe(n) ist unabdingbar, wenn man Rückschlüsse auf den Gesamtfilter machen will. Andererseits läßt sich durch die Analyse von vielen kleinen Filterteilstücken eine wichtige Aussage über die Homogenität machen. Damit kann dann in einigen Fällen auf die partikelgrößenabhängige Elementverteilung im Aerosol rückgeschlossen werden, es kann jedoch stets die Güte der Aerosolsammeltechnik in Hinblick auf die Homogenität beurteilt werden. Weiterhin lassen sich bei Kenntnis der Elementverteilung die Aufschlußmethoden oder andere folgende Probenbehandlungsschritte optimieren und dabei Fehler vermeiden.

Die RFA als zerstörungsfreie Methode zeichnet sich wie die Laser-ICP-MS durch ihre multi-elementfähige Analysemöglichkeiten aus. Probleme bei der Laser-ICP-MS entstehen durch die stark variierende Ablation, die eine relativ große Standardabweichung zur Folge hat. Die quantitative Analyse eines belegten Filters ist bei der Laser-ICP-MS durch den geringen Durchmesser des Ablationsgebietes repräsentativ nur bei sehr homogenen Filtern möglich. Ansonsten bleibt bei dieser Methode noch die Verwendung von Linien- oder Flächenscans, die jedoch sehr zeitaufwendig werden kann und eine exakte Positionierung verlangt (KRAUSE, 1993, LÜDKE et al., 1994). Probleme bei der RFA bereitet noch die Kalibration, weiterhin sind die Nachweisgrenzen relativ schlecht, so dass die Bestimmung von z.B. Cadmium und anderen in Aerosolen niedrig konzentrierten Schadelementen auf „Tagesfiltern“ (Filter, die 24 h lang mit Aerosolen belegt wurden) nicht mehr möglich ist (vgl. HAUPT, 1994). Die Fähigkeiten der RFA können aber durch geeignete Kalibrationsverfahren (HELLER-ZEISLER et al., 1998, SCHÄFER et al., 1996, HAUPT et al., 1995) sowie durch entsprechende Zusatzhardware zu einem vollautomatisierten System für Aerosolanalysen erweitert werden (HAUPT, 1997, 1998), so dass dann eine zerstörungsfreie Analyse erfolgen kann, wobei das Filtermaterial für weitere Untersuchungen oder zur Archivierung zur Verfügung steht.

Da aber gerade die Möglichkeit der Analyse von nur kurzzeitig belegten Filtern in der Luftstaubanalytik, im Arbeitsschutz zur Validierung von Immissionsbelastungen aller Art und für Gewässeruntersuchungen (VAN SON und MUNTAU, 1987, HOENIG et al., 1989) von großem Interesse ist, bieten die GFAAS und die ICP-MS gute Nachweisgrenzen, die durch die Einbringung von festen Proben voll genutzt werden können.

In diesem Kapitel soll mit den Untersuchungen unter anderem geklärt werden, ob durch die Verwendung von Feststoffmethoden wie der Slurry-GFAAS oder der Slurry-ETV-ICP-MS der kontaminationsgefährdete Aufschluß umgangen werden kann. Es wird untersucht, ob und wie eine repräsentative Probenahme zu gewährleisten bzw. überprüfen ist. In diesem Zusammenhang wird auf die Homogenität der HVS-Filteraerosole eingegangen (HVS = High Volume Sampling, Filterprobenahme mit Luftdurchsätzen von ca. 100 m³/h). Außerdem werden die Vor- und Nachteile der Slurry-Technik diskutiert.

7.1.2. Probenahme

Für die Filteruntersuchungen kamen nur HVS-Filter zum Einsatz. Diese stammten von zwei verschiedenen Probenahmeorten in Hamburg und Helgoland.

1) Die Probenahme der Tagesfilterproben (Membranfilter aus Cellulosenitrat SM 11303, Fa. Sartorius, Quarzfaserfilter STORA MK 360, Fa. Munktell, Schweden) erfolgte mit High-Volume-Samplern (HVS-1) der Fa. Ströhlein auf der meteorologischen Plattform des Geomatikums in Hamburg. Es kamen für die Homogenitätsuntersuchungen als Partikelvorabscheider verschiedene Impaktorstufen des Impaktors Sierra 230, Fa. Sierra Instruments, USA, zum Einsatz. Da durch eine spezielle Versuchsanordnung drei Filter parallel beprobt werden konnten, war es möglich, verschiedene Impaktorstufen für nahezu identische Luftmassen zu verwenden.

2) Weiterhin wurden für die Untersuchungen aufgrund der Belegungsdichte ausgewählte Wochenfilterproben verwendet, die von M. KRIEWS 1989-93 auf Quarzfaserfiltern ebenfalls mit HVS-1 auf der Insel Helgoland gewonnen wurden. Bei dieser Probenahme wurden keine Impaktoren vorgeschaltet.

7.1.3. Probenvorbereitung

zu 1) Tagesfilterproben, HVS-1, Probenahmeort war die meteorologischen Plattform im 18. Obergeschoß des Geomatikums in Hamburg-Eimsbüttel.

Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS :

Für die Verwendbarkeit mittels Slurry-Technik wurden zwei prinzipiell unterschiedliche Verfahren der Probenvorbereitung untersucht :

a) Ausstanzen eines runden Teilstückes mit 10 mm Durchmesser und dessen Überführung in ein AAS-Probengefäß, anschließend Versetzen mit 1 mL 1%iger HNO₃.

b) Ausstanzen zweier größerer (Ø24 mm) Teilstücke, Mahlen in einer Achat-Schwingmühle, Einwaage des Probenpulvers und anschließendem Versetzen mit 1 mL 1%iger HNO₃.

Während Methode a) sehr schnell, unproblematisch und kaum kontaminationsgefährdet oder von Elementverlusten bedroht ist, beinhaltet Methode b) einen Mahlvorgang, dessen Parameter (Mahlzeit, Kontaminationsmöglichkeiten durch das Mahlwerkzeug) bekannt sein müssen, um Kontaminationen und Elementverluste sicher auszuschließen. Ein Vergleich der beiden Methoden befindet sich in Kapitel 3.2. Daraus ergibt sich die Äquivalenz in den Ergebnissen beider Probenvorbereitungen, und es wurde die Methode a) für die Probenvorbehandlung ausgewählt. Das Ausstanzen fand in einer Laminar-Flow-Box statt, um laborbedingte Kontaminationen auszuschließen. In Abb. 7.1 ist die Aufteilung der Probenahmeorte für die Stanztechnik beispielhaft an einem HVS-1-Filter dargestellt, wobei nur die grau hinterlegten Teilstücke in diese Untersuchung gingen. Die schattierten großen (Ø32 mm) Flächen standen für die mit RFA bzw. Aufschluß-ICP-OES/GFAAS durchgeführten Untersuchungen zur Verfügung, während die kleinen (Ø10 mm) schattierten Flächen die Proben für den Einsatz mit der Slurry-Technik darstellten.

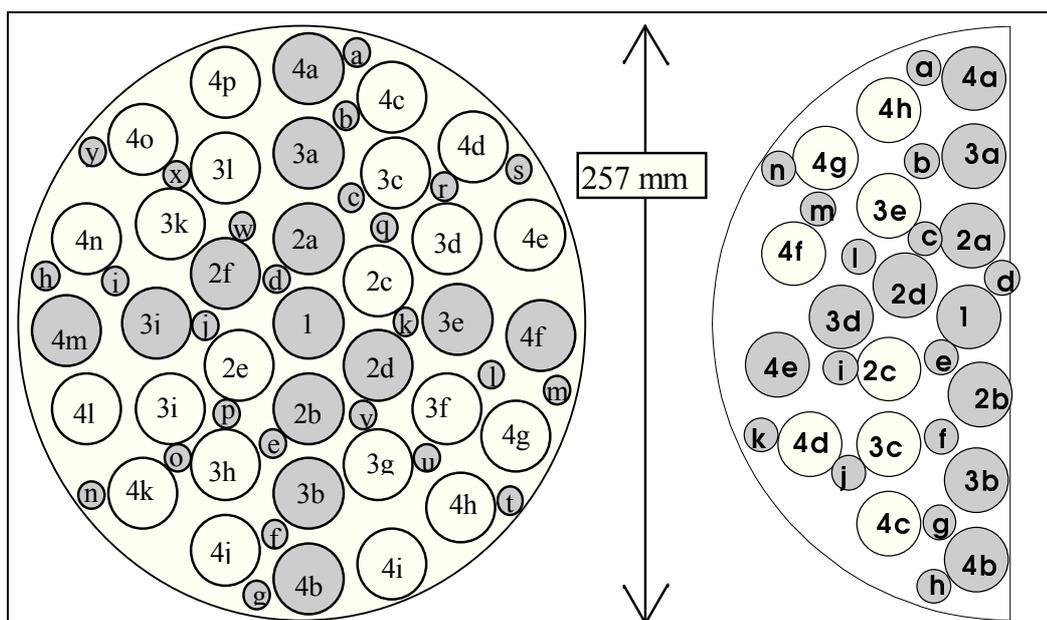


Abb. 7.1 : Stanzschemata zur Probenahme für die Slurry-Methoden (schattiert, a-y) und RFA/Aufschluß (schattiert, 1-4m) bei HVS-1-Filtern

Zerstäuber-ICP-MS :

Zur Herstellung der Extrakte für die ICP-MS wurden Teilstücke mit 24 mm Durchmesser aus dem Filter ausgestanzt, mit 10 mL 1%iger HNO₃ versetzt, 1 min ultrabeschallt, anschließend filtriert und das Filtrat analysiert.

Röntgenfluoreszenzanalyse :

Es wurde ein Teilstück (Ø32 mm) ausgestanzt, ohne weitere Behandlung in die Probenhalter der RFA eingelegt und analysiert.

Druckloser Aufschluß für ICP-OES/GFAAS :

Ein Teil der Filterteilstücke, die bei den RFA-Messungen eingesetzt wurden, wurden mit einem drucklosen, oxidativen Säureaufschluß für die ICP-OES- und GFAAS-Messungen vorbereitet. Im einzelnen waren das

- von den halben Filtern die Teilstücke 1, 2a, 3a, 4a
- von den halben Filtern die Teilstücke 1, 2a, 2b, 3a, 3b, 4a, 4b
- von den Blindfiltern die Teilstücke 1, 2a, 2b, 2d, 2f, 3a, 3b, 3e, 3j, 4a, 4b, 4f, 4m.

Der von NAUMANN (1983) für Immissionsproben auf Membranfiltern entwickelte und von KRIEWS (1992) für Quarzfaserfilter optimierte Vollaufschluß erfolgte in 50 mL Teflongefäßen, die sich in einem thermostatisierbaren Heizblock aus Aluminium befanden. Da der Wärmeübergang zwischen dem Heizblock und den Teflonbechern nicht optimal war, lag in den Bechern eine 10-20% niedrigere Temperatur als die angegebene vor. In Tab. 7-1 sind die Aufschlußbedingungen für beide Filterarten zusammengefaßt. Als Temperaturen sind die Werte im Aluminiumblock angegeben. Alle verwendete Säuren wurden in „Suprapur“-Qualität eingesetzt (Fa. Merck).

Tab. 7-1 : Aufschlußbedingungen für Membran- und Quarzfaserfilter

	Cellulosenitratfilter	Quarzfaserfilter
verwendete Säuren	3 mL HNO ₃ (65%) 0,25 mL HF (40%) 0,5 mL HClO ₄ (70%)	3 mL HNO ₃ (65%) 0,5 mL HF (40%) 0,5 mL HClO ₄ (70%)
Temperaturprogramm	0,5 h bei 110°C 2,5 h bei 200°C 3 h bei 275°	1 h bei 110°C 2 h bei 200°C 3 h bei 275°C

Einige Lösungen mußten noch weitere 2-3 h auf 275°C erhitzt werden, um eine klare Flüssigkeit zu erhalten.

Nach dem Aufschluß wurden die Lösungen mit je 3 mL bidestilliertem Wasser versetzt und 55 min mit halbgeöffnetem Deckel bei 275°C eingedampft, um eventuell entstandene Fluoride zu hydrolysieren und die dabei entstehende Flußsäure mit dem Wasserdampf auszutreiben. Danach wurde wiederum 3 mL bidestilliertes Wasser zugefügt und 1 h auf 175°C erhitzt, nach dem Abkühlen im Glasmaßkolben auf 10 mL aufgefüllt und in Polypropylen-Gefäße für die ICP-AES- und die GFAAS-Messungen abgefüllt. Daneben wurden 16 weitere Säurelösungen als Blindaufschlüsse (ohne Filter) analog behandelt, um mögliche durch den Aufschluß bedingte Kontaminationen zu erkennen.

zu 2) ausgewählte Wochenfilterproben, HVS-1, vom Probenahmeort Helgoland.

Die Quarzfaserfilter wurden ebenfalls mit einem drucklosen HF-HNO₃-HClO₄-Aufschluß in Lösung gebracht, wobei nur ein leicht verändertes Programm (1,5h bei 100°C, 1,5-2h bei 190°C, 1,5-5h bei 250°C) und etwas unterschiedliche Säuremengen (8-15 mL HF, 5 mL HNO₃, 2 mL HClO₄) verwendet wurden, da die ganzen bzw. halbe oder viertel Filter aufgeschlossen wurden. Die Ergebnisse von KRIEWS (1992) standen zur Auswertung zur Verfügung.

7.1.4. Extraktionsanteile bei Filteraerosolen

Wie schon weiter oben beschrieben, wird durch die Benetzung der Feststoffe mit dem Suspensionsmittel (meist 1-5%ige HNO₃) schon ein beträchtlicher Anteil der auf der Oberfläche der Partikel adsorbierten Verbindungen gelöst und diffundiert in die wäßrige Phase. Die dabei ablaufenden Prozesse werden durch die Ultraschallung noch verstärkt und beschleunigt.

Die Extraktionsgrade der einzelnen Elemente sind dabei stoff- und matrixabhängig. Die nur oberflächlich gebundenen, physisorbierten Stoffe können leichter gelöst werden als die Elemente, die z.B. in der Silicatstruktur eines Erdkrustenaerosols eingelagert sind. Letztere können auch nicht durch eine intensive Ultraschallung in Lösung gebracht werden, weil die Leistung der verfügbaren Geräte dazu bei weitem nicht ausreicht. Diese Elemente werden also erst im Graphitrohr aus der sie umschließenden Matrix freigesetzt, wobei z.B. eine silicatische Matrix bei ca. 1200-1300°C zerstört wird. Ebenfalls schlechter in die Lösung gelangen diejenigen Stoffe, die in den Poren der Partikel adsorbiert sind. Dabei handelt es sich jedoch nicht nur um ein kinetisches Problem, sondern auch die Bindungsformen scheinen wichtig zu sein, wie Porenwasseruntersuchungen gezeigt haben (WOHNOUT, 1996). Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Extraktionsfähigkeit verschiedener Elementspezies, mit anderen Worten : die Löslichkeit der vorliegenden Verbindung im Suspensionsmittel.

7.1.4.1. Extraktionsverfahren zur schnellen Homogenitätsbestimmung mittels ICP-MS

Um Homogenitätsbestimmungen durchführen zu können, müssen möglichst viele Teilproben des Filters untersucht werden. Desweiteren wäre es wünschenswert, eine Übersicht über viele Elemente in kurzer Zeit zu gewinnen. Daher bietet sich die ICP-MS als Analyseverfahren an.

Der mit destilliertem Wasser oder Meerwasser eluierbare Anteil aerosolgebundener Elemente wurde bereits von HODGE et al. (1978) und CRECELIUS (1980) bestimmt. Hierbei wurde festgestellt, dass der eluierbare Anteil sowohl vom Elutionsmittel, dessen pH-Wert und von der Probe (kontinentales oder maritimes Aerosol) beeinflusst wird. Weitere Informationen hierzu finden sich bei ROHBOCK et al. (1981), NAUMANN (1983) und KRIEWS (1992).

Die Idee, die Zerstäuber-ICP-MS für die Homogenitätsbestimmungen von Aerosolfiltern zu verwenden, kann als erster Schritt von der relativ langsamen Feststoff-Monoelementmethode der Slurry-GFAAS zu einer schnellen Multielementmethode angesehen werden, wobei der Aufwand der Probenvorbereitung gegenüber dem üblichen naßchemischen Aufschluß reduziert wird. Die Probenvorbereitung

gegenüber dem üblichen naßchemischen Aufschluß reduziert wird. Die Probenvorbereitung entspricht also im wesentlichen der Stanztechnik bei der GFAAS (s. oben). Als zusätzlicher Schritt muß jedoch eine Filtration eingeführt werden, um das Probenzuführungssystem der ICP-MS nicht zu verstopfen. Man führt also eine ICP-MS-Bestimmung an den Filterextrakten durch, die in 1%iger HNO₃ durch Ultraschall der ausgestanzten Teilfilter gewonnen wurden. Je Probe beträgt dabei die Probenvorbereitungszeit unter 15 Minuten.

Um eine quantitative Aussage über den Analytgehalt auf den beprobten Filtermaterialien machen zu können, benötigt man eine brauchbare Kalibrierung und das Wissen über den Analytanteil, der als „Extrakt“ in der untersuchten Lösung vorliegt. Eine zweckmäßige Kalibration läßt sich einfach durch die Verwendung von wäßrigen Standardlösungen erzeugen. Dies ist ein großer Vorteil gegenüber der Slurry-ETV-ICP-MS, bei der eine wäßrige Kalibration nicht immer bedenkenlos eingesetzt werden kann (vgl. Kapitel 6.2.1). Weitaus schwieriger ist jedoch der Extraktionsgrad der zu bestimmenden Elemente exakt festzustellen, weil dazu gesonderte Untersuchungen notwendig sind, die sowohl den Gesamtgehalt (Extrakt + Partikel) als auch lediglich den Analytgehalt in der reinen Lösung ergeben.

In Abb. 7.2 sind die Ergebnisse von vergleichenden Untersuchungen an Luftstäuben mittels Slurry-GFAAS dargestellt. Die Extraktionsgrade von Blei und Cadmium sind groß und liegen bei Blei zwischen 75 und 100% und bei Cadmium zwischen 95 und 100%. Sowohl Blei als auch Cadmium werden also durch die Probenvorbereitung für die ICP-MS fast vollständig aus den Filtern extrahiert, so dass der gemessene Elementgehalt der Extrakte sehr nahe an die „tatsächliche“ Filterbelegung herankommt. Anders sieht es dagegen bei Nickel und Chrom aus. Es gelangen nur 5-30% des Nickels und 25-45% des Chroms in die freie Lösung. Auch Mangan (35-55%) und Eisen (5-20%) werden nur zu einem geringen Teil gelöst.

Da der Extraktionsgrad jedoch von Filter zu Filter oft starken Schwankungen unterlegen ist, kann eine Berechnung der Filterbelegung aus den Extraktionsmessungen nur bedingt erfolgen. Bei Elementen, die vollständig oder fast vollständig extrahiert werden (Pb, Cd...), ist eine so berechnete Analytbelegung jedoch von einer tolerierbaren Richtigkeit begleitet.

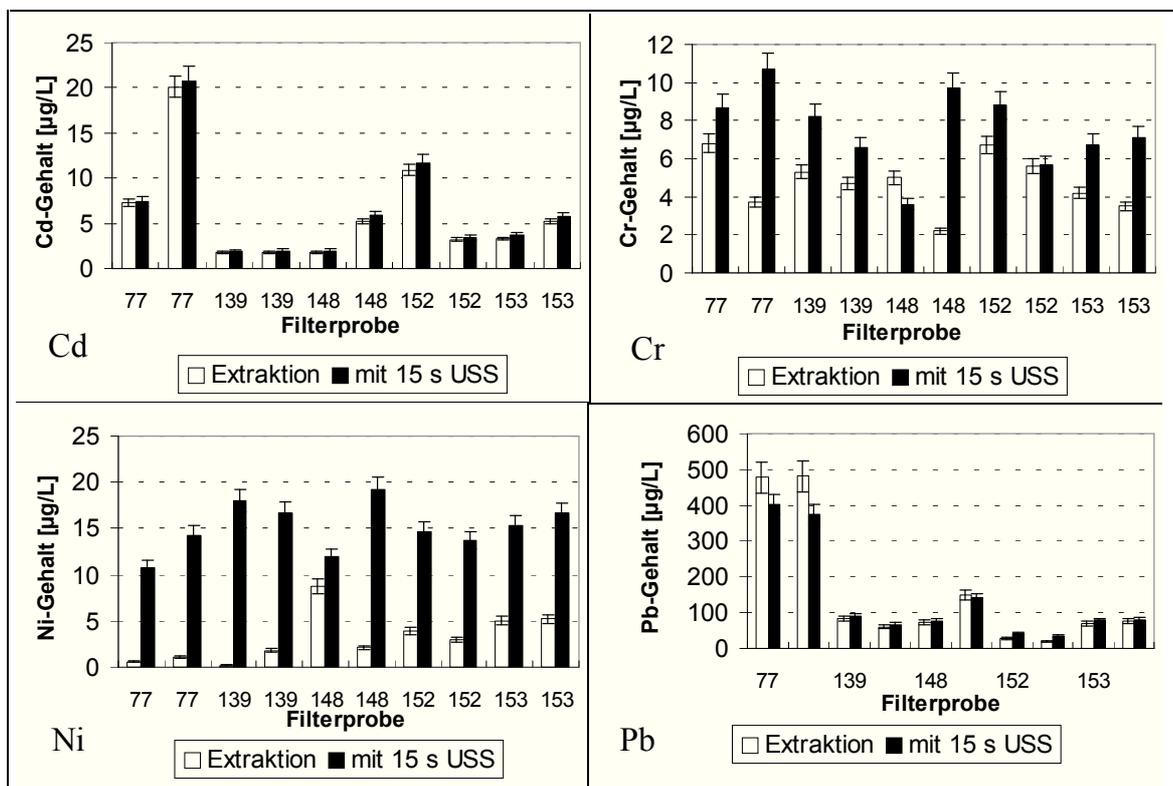


Abb. 7.2 : Extrahierte Anteile von Cd, Cr, Ni und Pb in der wäßrigen Phase durch Ultraschall

Vergleichende Untersuchungen der Extraktionsgrade verschiedener Elemente bei gestanzten und gemahlten Filterteilproben haben außerdem ergeben, dass bei gemahlten Proben die Extraktion erleichtert ist, so dass deren Extraktionsgrad, hauptsächlich der schwerextrahierbaren Analyte, um 10-15% größer ist als bei nur gestanzten Proben. Dieses ist jedoch nur wichtig, wenn man quantitative Aussagen über die Filterbelegung ausgehend von den Extraktionswerten machen will. Für Slurry-Untersuchungen, die ultraschall-homogenisiert werden, existiert kein signifikanter Unterschied der gestanzten oder zusätzlich gemahlten Proben. Die experimentellen Daten im Vergleich mit Literaturwerten zeigt Tab. 7-2 in der Übersicht.

Tab. 7-2 : Übersicht über Extraktionsgrade verschiedener Elemente von gemahlten und gestanzten Filtern

Analyt	gestanzt Extraktionsgrad* [%]	gestanzt und gemahlen Extraktionsgrad* [%]	Literaturwerte** Extraktionsgrad [%]
Pb	75-95	75-100	13-62
Cd	95-100	95-100	80-95
Cr	10-25	25-45	15-60
Mn	25-50	35-55	25-49
Ni	5-20	5-30	29-47
Fe	5-10	5-20	<1-17

* nach Ultraschallung

**durch Schütteln mit dest. Wasser oder Meerwasser gewonnene Daten (ROHBOCK et al. (1981), NAUMANN (1983) und KRIEWS (1992))

7.1.5. Elementverteilung in Luftstaubaerosol auf Quarzfaser- und Cellulosenitratfiltern

Die oben beschriebenen Verfahren und Meßmethoden wurden zur Bestimmung der Homogenität von Elementverteilungen auf verschiedenen Filtermaterialien und unter verschiedenen Bedingungen angewendet. Die Kalibration wurde mit wäßrigen Standardlösungen erstellt. Dies ist mit guter Richtigkeit durchzuführen, da unter anderem die sehr kleinen Feststoffpartikel, wie z.B. in Aerosolen, im Graphitrohr vollkommen aufgeschlossen werden. Eine Überprüfung mit festen Standardreferenzmaterialien mit ähnlicher Zusammensetzung sollte dennoch zur Methodenoptimierung und zur Analyse gehören.

7.1.5.1. Besondere Bedingungen der Probenahme auf dem Geomatikum in Hamburg

Es wurden bei der Probenahme vor die Filter Impaktoren geschaltet, die die Aufgabe und Fähigkeit haben, durch eine geschickte Durchleitung der Luftströme über Prallplatten und Düsen bestimmte Partikelgrößenklassen abscheiden zu können. Die Partikel werden in einer Düse beschleunigt und an einer Prallplatte umgelenkt, an der alle Partikelgrößen abgeschieden werden, die den Stromlinien aufgrund ihrer Trägheit nicht mehr folgen können. Bei den hier vorgestellten Untersuchungen wurden zur grö-

ßenklassierenden Probenahme verschiedene Impaktorstufen des Sierra-Impaktors 230 der Firma Sierra Instruments, U.S.A., verwendet. Tab. 7-3 zeigt die berechneten aerodynamischen Durchmesser der zu 50% abgeschiedenen Partikel ($D_{ae,50}$) bei verschiedenen Impaktorstufen und Volumendurchsätzen.

Tab. 7-3 : $D_{ae,50}$ des Sierra-230-Impaktors bei verschiedenen Volumendurchsätzen

Stufe :	1	2	3	4	5
30 m³/h	10,6	4,6	2,6	1,3	0,70
68 m³/h	7,0	3,0	1,7	0,86	0,47

7.1.5.2. Vergleich der Feststoffmethoden mit Aufschluß- und RFA-Daten

Zur Bewertung des nun folgenden Methodenvergleichs sind mehrere Fakten von Bedeutung. Zum ersten ist es wichtig zu wissen, dass die Aufschlüsse an denselben Filterteilstücken vorgenommen wurden, die auch für die RFA-Analysen eingesetzt wurden. Die für die Slurry-GFAAS verwendeten Teilfilter sind dagegen separat ausgestanzt worden und wurden außerdem für die Slurry-ETV-ICP-MS-Untersuchungen genutzt. Zweitens werden im folgenden Grafiken mit Mittelwerten und Standardfehlern gezeigt, wobei öfters relativ große Fehler zu beobachten sind. Aufgrund der erwähnten Inhomogenitäten und unregelmäßigen Verteilung der Analyte auf dem Filter ist dies jedoch kein unerwartetes Ergebnis. In Abb. 7.3 und Abb. 7.4 sind die Mittelwerte der Bleibelegungen der Aerosolproben vom Geomatikum getrennt nach dem Filtermaterial dargestellt. Die Übereinstimmung **aller** Methoden ist außerordentlich gut bei der Analyse der Quarzfaserfilter. Auch die Übereinstimmung der Ergebnisse von Slurry-GFAAS und der matrixabhängigeren Slurry-ETV-ICP-MS (es wurden jeweils wäßrige Kalibrationen verwendet) ist ausgezeichnet. Das gilt ebenso für die Ergebnisse der Membranfilteranalysen.

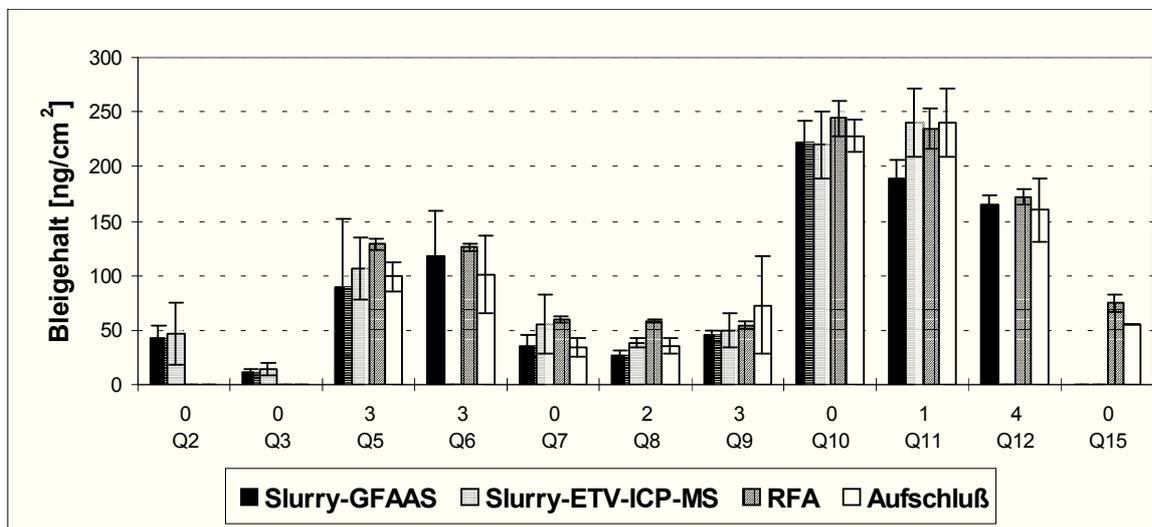


Abb. 7.3 : Methodenvergleich bei Blei auf Quarzfaserfiltern. Auf der Abszisse sind über der Filterbezeichnung die jeweilig verwendeten Impaktorstufen angegeben.

Die Ergebnisse der RFA bei Blei auf Membranfiltern M12 bis M17 sind in guter Übereinstimmung mit denen der Slurry-Feststoffmethoden. Die Mittelwerte der RFA-Analysen der Filter M7 bis M11 liegen jedoch deutlich zu hoch, während GFAAS und ETV-ICP-MS vergleichbare Werte liefern. Blei wird in der RFA durch Arsen gestört, eine gute Korrektur findet jedoch ausreichend statt, wenn die Intensität für Blei deutlich über der für Arsen liegt. Da der Arsengehalt auf Filter M7 mit 8 ng/cm² doppelt so hoch ist wie der auf Filter M15, sich auch damit jedoch in einem niedrigen Bereich aufhält, ist eine Störung nur bei niedrigen Bleigegehalten unterhalb 30 ng/cm², wie sie in den Filtern M9-M12 auftreten, wahrscheinlich. Auch bei niedrigen Belegungen der Quarzfaserfilter waren erhöhte RFA-Werte gegenüber Aufschluß und Slurry-Methoden festgestellt worden (Abb. 7.4). Die Slurry-Technik mit GFAAS oder ETV-ICP-MS ist bei niedrigen Belegungen die bessere Methode, der Unterschied in den Nachweisgrenzen bei RFA (4,2 ng/cm²) und GFAAS bzw. ETV-ICP-MS (1,0 bzw. 2,4 ng/cm²) deuten darauf hin.

Eine signifikante Differenz der Ergebnisse der beiden Filterarten war nicht zu beobachten, ebenfalls, außer den besprochenen, keine Abhängigkeit von der Bleibelegung.

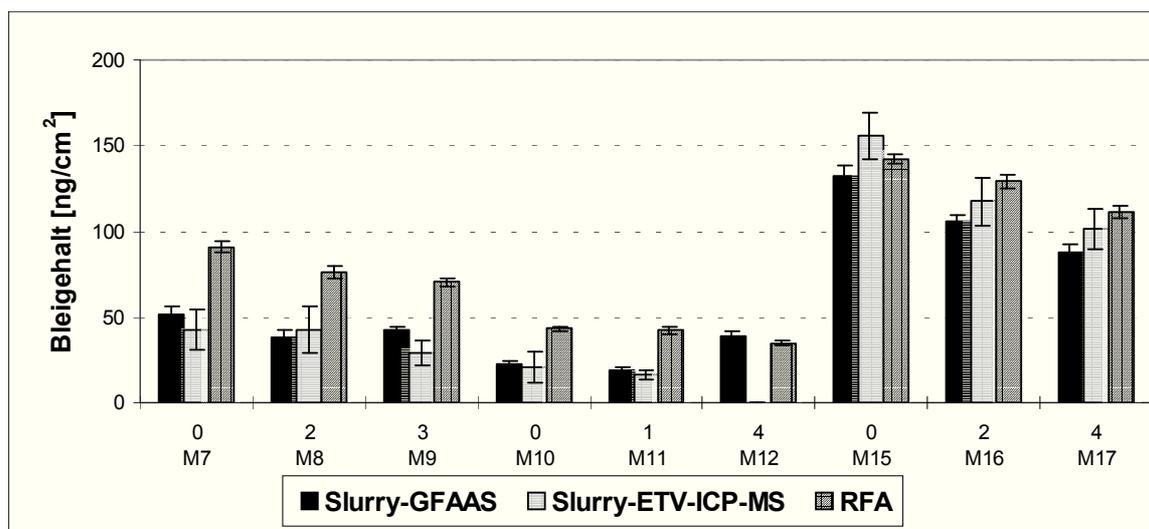


Abb. 7.4 : Methodenvergleich bei Blei auf Cellulosenitratfiltern. Auf der Abszisse sind über der Filterbezeichnung die jeweilig verwendeten Impaktorstufen angegeben.

Ein ähnliches Ergebnis wie die Bleibestimmungen zeigen die Cadmiumanalysen. Aufgrund zu geringer Gehalte konnten hier keine RFA-Daten gewonnen werden, so dass in Abb. 7.5 und 7.6 die Resultate der Slurry-Technik und die Aufschlußwerte gezeigt sind.

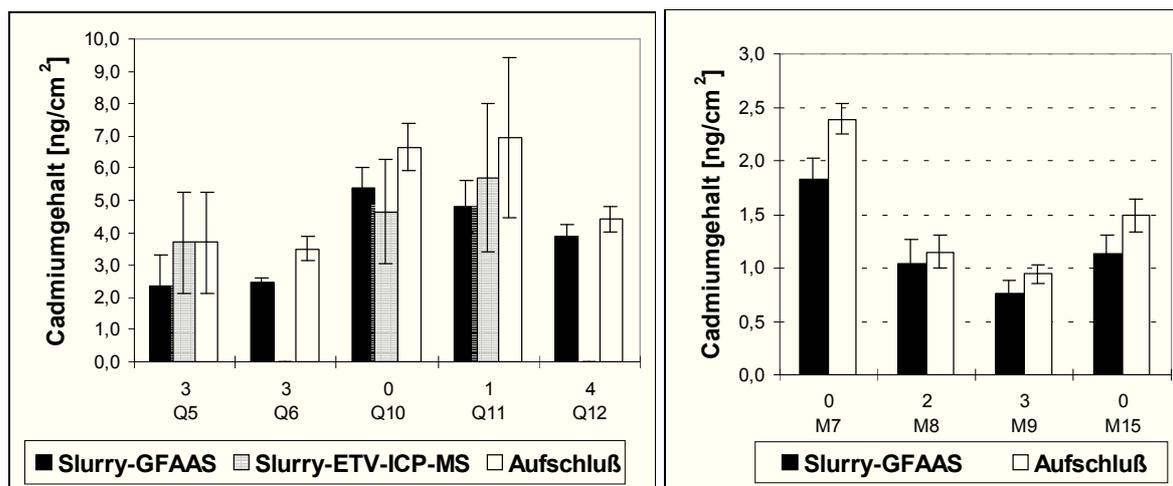


Abb. 7.5 und 7.6 : Methodenvergleich bei Cadmium auf Quarz- (links) und Cellulosenitratfiltern (rechts). Auf der Abszisse sind über der Filterbezeichnung die jeweilig verwendeten Impaktorstufen angegeben.

Die Slurry-Werte der GFAAS und der ETV-ICP-MS stimmen gut überein, die Aufschlußdaten zeigen dagegen leicht erhöhte Gehalte, die oft jedoch innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Wie später noch gezeigt wird, ist jedoch eine Cadmium-Kontamination während der Aufschlüsse nicht sicher auszuschließen. Eine signifikante Differenz der Ergebnisse der beiden Filterarten war nicht zu beobachten, ebenfalls keine Abhängigkeit von der Belegung.

Cadmium und Blei sind leichtflüchtig im Graphitrohr und weisen beide einen hohen Extraktionsgrad nach der Ultrabeschallung auf. Als schwerflüchtige Elemente mit weitaus niedrigeren Extraktionsgraden wurden Mangan und Kupfer ausgewählt. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.7 bis Abb. 7.9 dargestellt. Auch hier ist eine sehr gute Übereinstimmung der verschiedenen Methoden festzustellen.

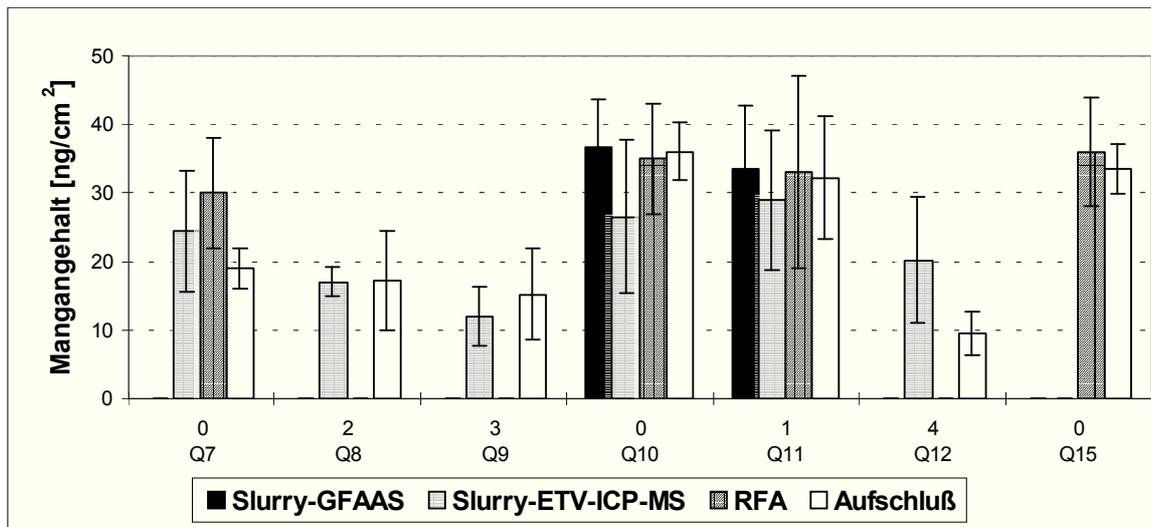


Abb. 7.7 : Methodenvergleich bei Mangan auf Quarzfaserfiltern. Auf der Abszisse sind über der Filterbezeichnung die jeweilig verwendeten Impaktorstufen angegeben.

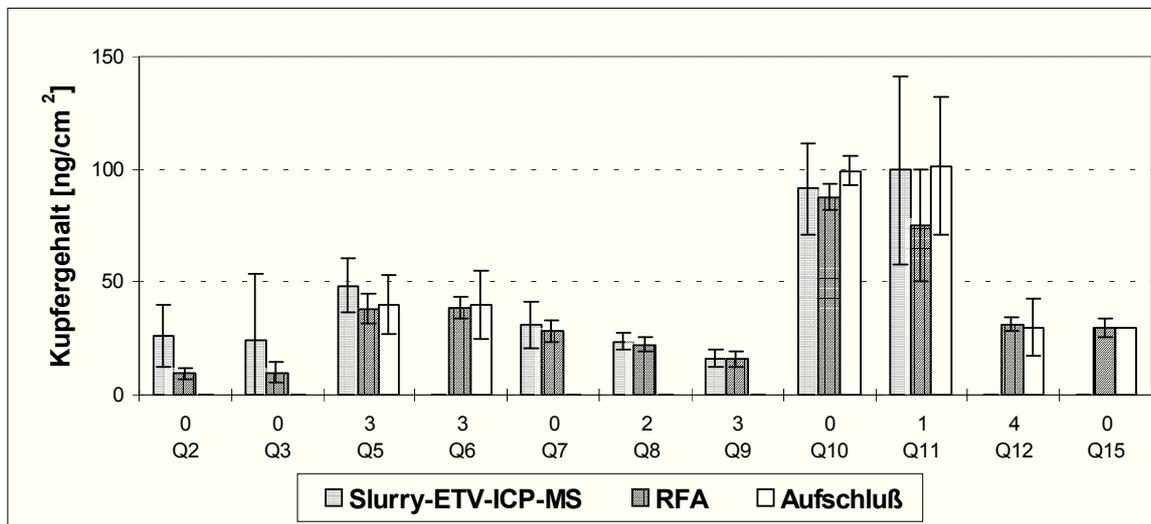


Abb. 7.8 : Methodenvergleich bei Kupfer auf Quarzfaserfiltern. Auf der Abszisse sind über der Filterbezeichnung die jeweilig verwendeten Impaktorstufen angegeben.

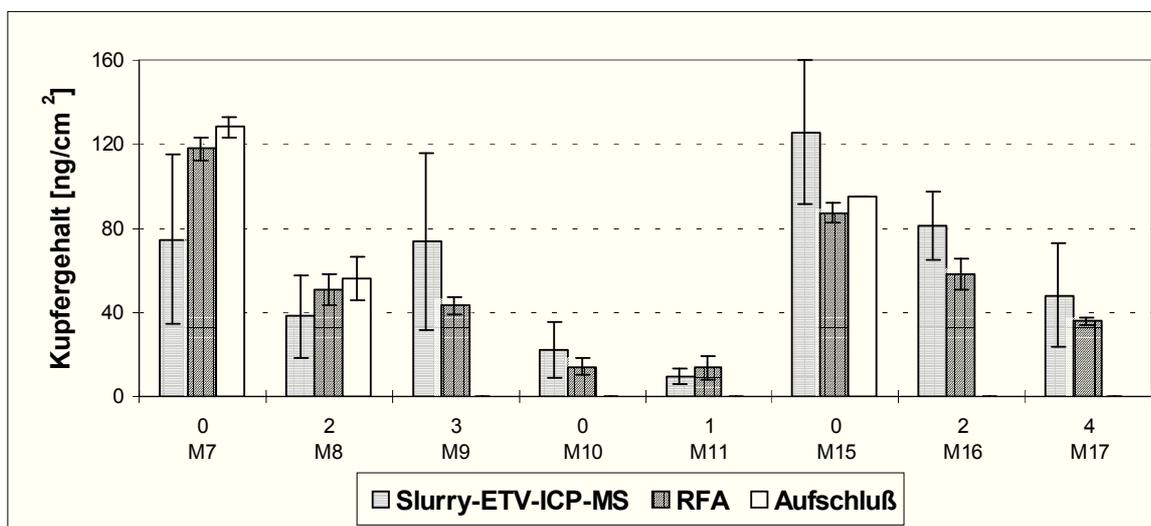


Abb. 7.9 : Methodenvergleich bei Kupfer auf Cellulosenitratfiltern. Auf der Abszisse sind über der Filterbezeichnung die jeweilig verwendeten Impaktorstufen angegeben.

Die Bestimmungsgrenze bei der Kupferbestimmung mittels RFA liegt bei 12-15 ng/cm², was um den Faktor 3-5 über den Bestimmungsgrenzen von Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS liegt. Gleiches gilt für die Manganbestimmung, wobei die RFA Werte oberhalb 13 ng/cm² quantitativ bestimmen kann. Dieses ist an den hohen RFA-Standardabweichungen in Abb. 7.7 zu erkennen.

7.1.5.3. Homogenität der Elementbelegung im Methodenvergleich

Für die Slurry-Technik mit ausgestanzten Teilfilterstücken ist eine repräsentative Auswahl dieser Teilstücke notwendig, um eine richtige Aussage über den Gesamtanalytgehalt auf dem Filter und somit in dem beprobten Gasvolumen machen zu können. Mit Slurry-GFAAS oder/und Slurry-ETV-ICP-MS sowie RFA und ICP-OES-Messung der Aufschlußlösungen standen sehr unterschiedliche Untersuchungsmethoden zur Verfügung. In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen elementweise gegenübergestellt. Als Beispiel werden die Ergebnisse für die Analyte Blei (Feinstaubelement, GFAAS-leichtflüchtig), Mangan (Grobstaubelement, GFAAS-schwerflüchtig) und Kupfer (Fein- und Grobstaubelement, GFAAS-mittelschwerflüchtig) in Abb. 7.10 bis Abb. 7.15 gezeigt.

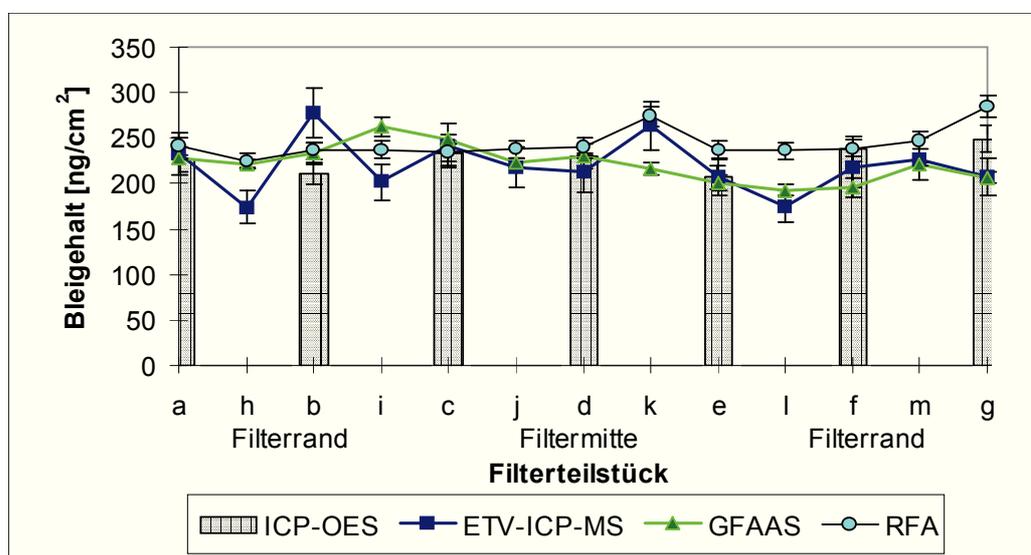


Abb. 7.10 : Methodenvergleich zur Überprüfung der Filterhomogenität am Beispiel des Bleis auf Quarzfaserfilter Q10, ohne Impaktor

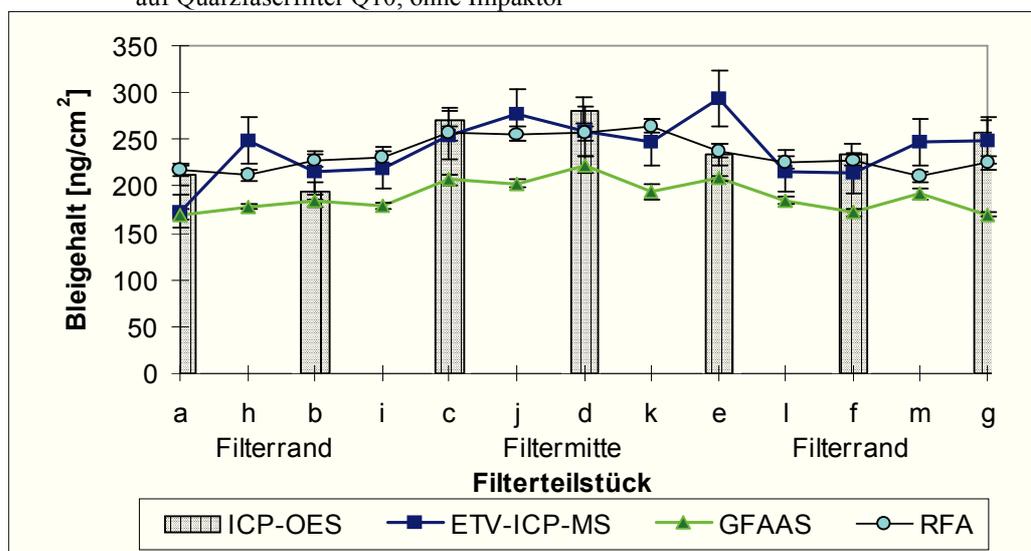


Abb. 7.11 : Methodenvergleich zur Überprüfung der Filterhomogenität am Beispiel des Bleis auf Quarzfaserfilter Q11, mit Impaktor (Stufe 1)

Unabhängig vom Element konnte bei den Filtern ohne Impaktor eine relativ homogene Analytverteilung erreicht werden. Alle Elemente zeigen dagegen bei der Verwendung der ersten Impaktorstufe ein ausgeprägtes Maximum in der Filtermitte, das schon von HAUPT (1994) beschrieben wurde. Die größten Unterschiede zwischen Filtermitte und Filterrand zeigen die im Grobstaub vorliegenden Elemente Mangan (61 %) und Kupfer (64 %). Bei Blei beträgt der Unterschied der Filterbelegungen immerhin noch 24 %. Mit Verringerung der Korngrößen, die sich auf dem Filter sammeln, d.h. mit Verwendung von höheren Impaktorstufen nimmt die Differenz zwischen Filtermitte und Filterrand stark ab und ist bei Verwendung von Impaktorstufe 4 nicht mehr nachweisbar.

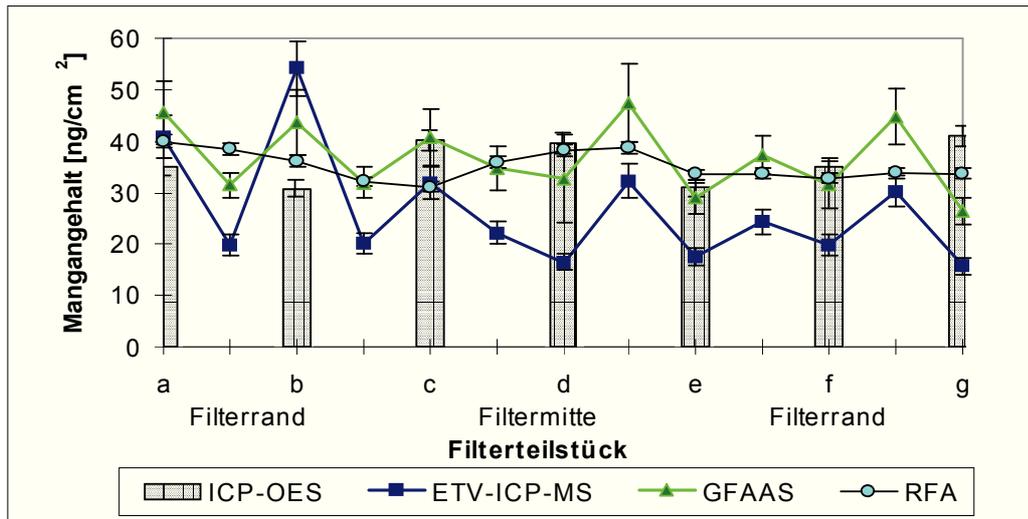


Abb. 7.12 : Methodenvergleich zur Überprüfung der Filterhomogenität am Beispiel des Mangans auf Quarzfaserfilter Q10, ohne Impaktor

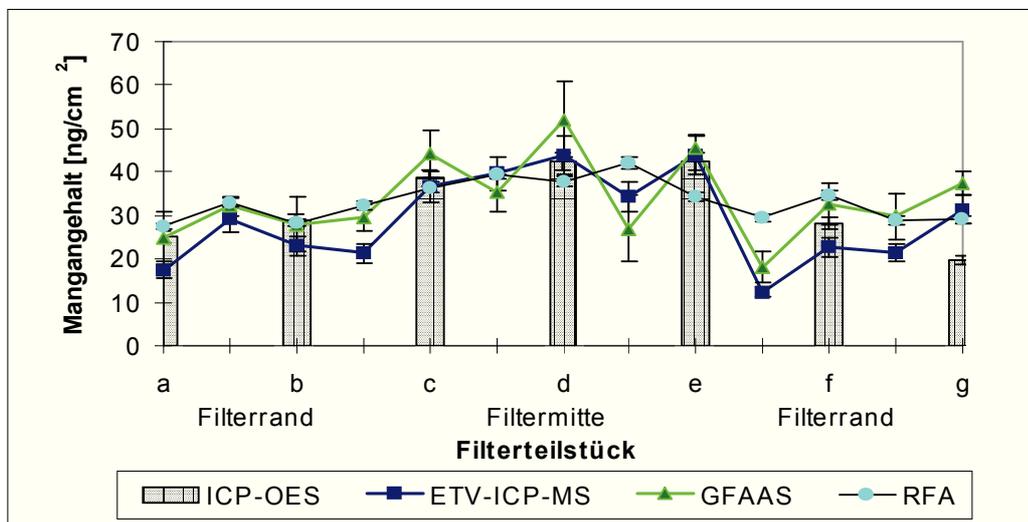


Abb. 7.13 : Methodenvergleich zur Überprüfung der Filterhomogenität am Beispiel des Mangans auf Quarzfaserfilter Q11, mit Impaktor (Stufe 1)

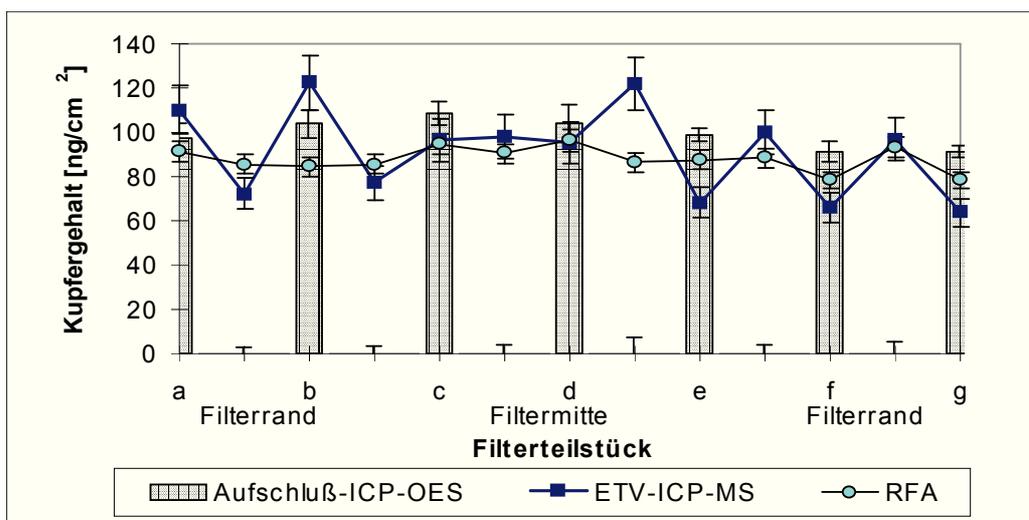


Abb. 7.14 : Methodenvergleich zur Überprüfung der Filterhomogenität am Beispiel des Kupfers auf Quarzfaserfilter Q10, ohne Impaktor

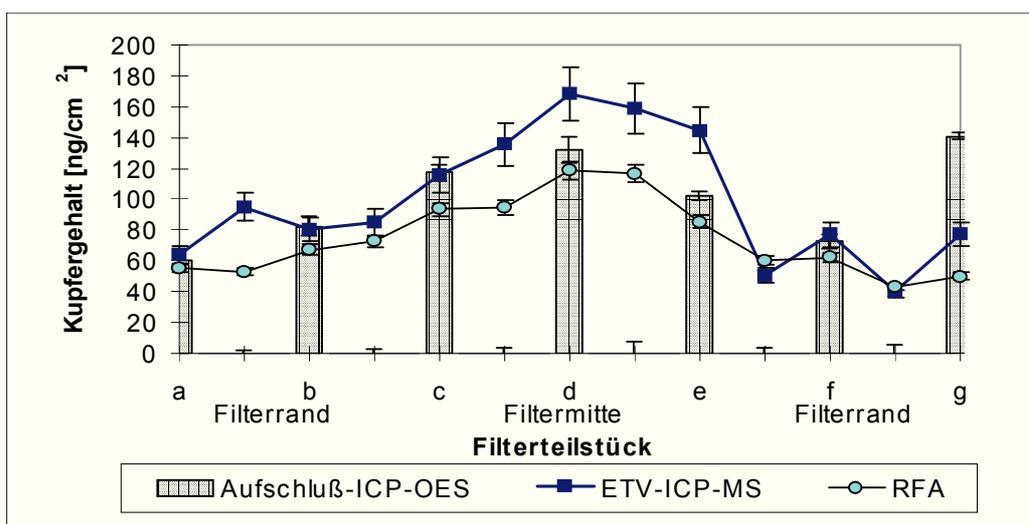


Abb. 7.15 : Methodenvergleich zur Überprüfung der Filterhomogenität am Beispiel des Kupfers auf Quarzfaserfilter Q11, mit Impaktor (Stufe 1)

Am Beispiel der Bleibelegung auf den Quarzfaserfiltern Q6 (Impaktorstufe 3) und Q11 (Impaktorstufe 1) wird auch die Problematik von Aufschlußmethoden deutlich. In Abb. 7.16 ist statt der bisher gezeigten Diagramme die Flächenbelegung der Filter dreidimensional dargestellt.

Die Ergebnisse der Aufschlüsse, die aufgrund des hohen Arbeitsaufwandes bei der Herstellung der Aufschlußlösungen aus wesentlich weniger Punkten berechnet wurde, zeigen die größten Schwankungen und die höchsten Werte der drei Methoden im Vergleich. Sowohl die Slurry-GFAAS-Flächen als auch die RFA-Flächen zeigen, abgesehen von der besseren örtlichen Auflösung, eine deutlich kleinere Schwankungsbandbreite, wobei für die Oberfläche bei der Slurry-GFAAS etwa doppelt so viele Meßpunkte als Berechnungsgrundlage vorhanden sind gegenüber der RFA. Die schlechten Aufschlußwerte sind zwar bei den hier vorgestellten Untersuchungen nicht die Regel, aber dies zeigt, dass auch der oft als Referenzmethode verstandene Aufschluß seine Grenzen und Fehler hat, die hauptsächlich im Bereich Kontamination und Elementverluste liegen. Gerade hier setzen die Vorteile der Feststoffmethoden an.

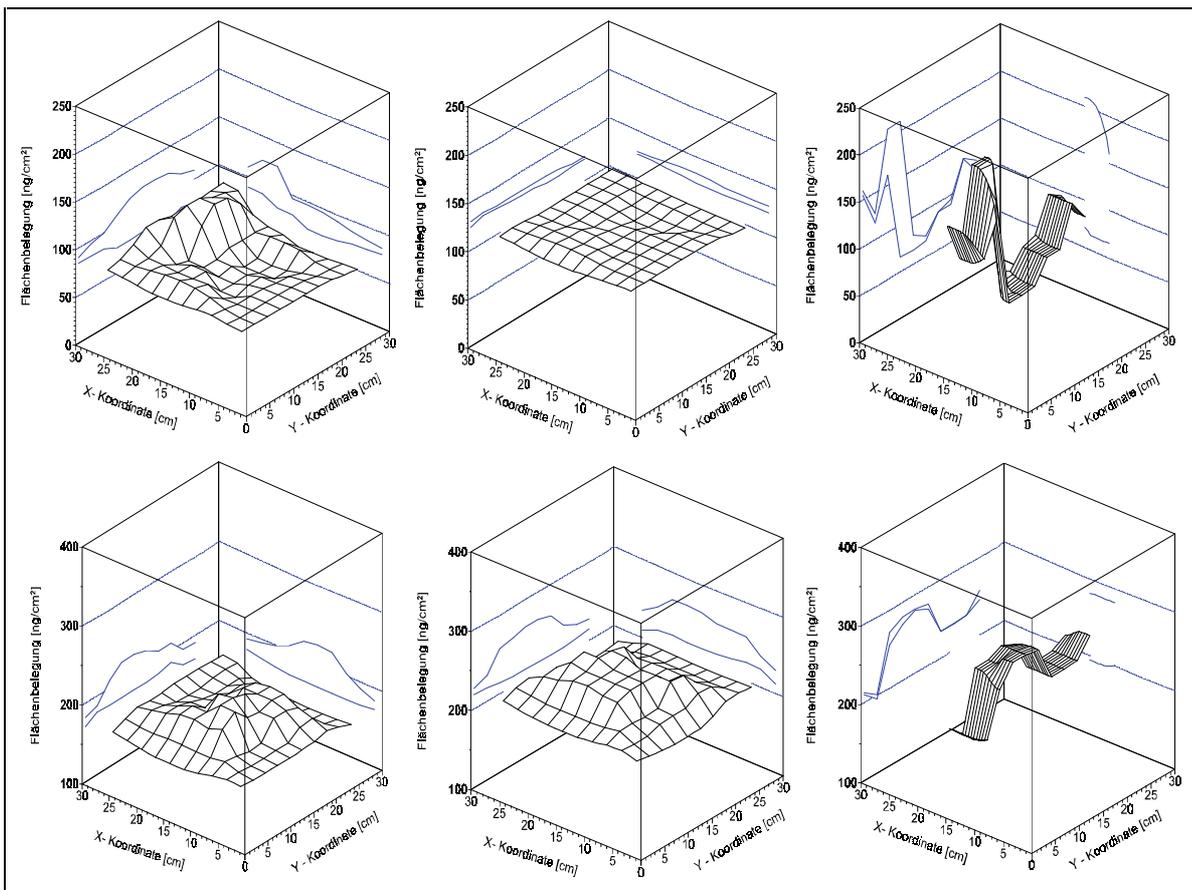


Abb. 7.16 : Belegungshomogenität bei Blei auf Quarzfaserfilter Q6 (oben) und Q11 (unten).
Links : Slurry-GFAAS, Mitte : RFA, Rechts : Aufschluß-ICP-OES

Um eine repräsentative Probenahme für die Slurry-Aerosoluntersuchungen zu erleichtern, kann an dieser Stelle nur eine Probenahme ohne Vorschaltung von Impaktoren oder die Verwendung von Impaktorstufen ≥ 4 gefordert werden. Da bei letzterem jedoch die Menge des auf dem Filter gesammelten Aerosol stark reduziert ist, ist dies nur bei sehr nachweisstarken Methoden und/oder hohen Analytkonzentrationen im Aerosol praktikabel. Wie die Ergebnisse zeigen, ist die Größe der Abnahme der Elementkonzentration zu Rand hin vom Analyt selbst abhängig, eine Abnahme ist jedoch bei allen untersuchten Elementen zu verzeichnen. Die Cadmiumbelegung scheint dagegen besonderen Bedingungen zu unterliegen, wie später gezeigt wird.

7.1.5.4. Besondere Bedingungen der Probenahme auf der Insel Helgoland

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Elementverteilungen von Blei, Chrom, Mangan und Nickel auf Filtern, die ohne Impaktor eine Woche lang mit Helgoländer Aerosol belegt wurden, vorgestellt. Wie aus den vorhergehenden Abschnitten hervorgeht, ist eine homogene Elementverteilung auf dem Filter am besten ohne vorgeschalteten Impaktor zu realisieren. Es werden eine Übersicht über alle analysierten Filter sowie einige typische Beispiele der jeweiligen Analytverteilung grafisch dargestellt und besprochen. Das Element Cadmium wird gesondert im darauffolgenden Abschnitt behandelt. In Tab. 7-4 sind einige Daten zur Filterbelegung zusammengefaßt.

Tab. 7-4 : Optischer Schwärzungsgrad, Staubbelegung und Gehalte verschiedener Matrixhauptbestandteile (* 100%= schwarz belegter Filter, 0% = unbelegter Filter)

Filter Nr.	Staub [mg]	Schwärzungsgrad [%]*	Natrium [ng/cm ²]	Magnesium [ng/cm ²]	Chlorid [ng/cm ²]	Sulfat [ng/cm ²]	Nitrat [ng/cm ²]
153	173,7	45	97349	13858	11092	14365	10081
152	257,4	30	62983	10570	63114	63719	61482
151	130,4	20	42618	6794	45898	32315	18687
150	566,9	30	231209	32333	415998	111706	40277
148	435,4	50	158188	20329	184026	120715	95436
143	525,9	70	169263	21151	194616	215636	113455
139	289,8	40	138558	15768	187975	70875	33800
138	261,9	30	110512	13061	125546	72742	44132
137	862,1	90	295627	36716	343039	275294	249184
111	565,5	100	158118	19713	141599	201043	93564
104	547,3	20	242923	31565	443838	105877	16277
77	584,7	90	212860	28613	287386	141415	39091
50	310,1	10	105422	12768	108442	117665	21596
17	700,5	100	52763	7993	5869	326360	230084

Wie man daraus entnehmen kann, korreliert oder kreuzkorreliert der optisch erkennbare Schwärzungsgrad nicht signifikant mit der chemischen Zusammensetzung oder dem Gesamtstaubgehalt. Dies bedeutet jedoch, dass für Elementbestimmungen bei matrixabhängigen Analysemethoden keine Matrixkorrekturmaßnahmen aufgrund der optischen Belegung stattfinden darf. Vielmehr bedarf es einer eventuell auch halbquantitativ durchgeführten Voranalyse, wie sie z.B. mit der Slurry-ETV-ICP-MS problemlos möglich ist. Anschließend können dann der Matrix angepaßte Parameter ausgewählt und für die quantitative Analyse verwendet werden.

Abb. 7.17 und Abb. 7.18 auf den nächsten Seiten zeigen eine Übersicht über die Analysenergebnisse der Elemente Blei, Chrom, Mangan und Nickel mittels Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS im Vergleich zu den Aufschlußwerten, die mittels ICP-OES gewonnen wurden. Die Daten sind als Verhältnisse der Ergebnisse der Feststoffmethoden zu den Ergebnissen der Aufschlußmethode dargestellt.

Die Werte der drei Methoden liegen in guter Übereinstimmung miteinander bei fast allen untersuchten Elementen und Filterproben.

Blei zeigt eine gute Übereinstimmung bei fast allen untersuchten Filtern (Abb. 7.17). Dieses Ergebnis zeigt, dass eine Bleibestimmung selbst nach mehrjähriger Lagerung der Filter noch erfolgen kann : Filter Nr. 50 wurde Ende Juni 1987 mit Aerosol belegt, Filter Nr. 150 dagegen im März 1990. Bei Filter Nr. 17, belegt im Oktober 1986, wurden 37% des Aufschlußwertes gefunden. Es sind in der Abb. 7.17 bei den Filtern 148, 138, 77 und 137 starke Schwankungen zu erkennen, die auf Inhomogenitäten der Bleiverteilung auf den Filtern zurückzuführen sind. Daher kann eine repräsentative Aussage über den Bleigehalt erst nach der Analyse von mindestens 10 Teilfiltern (vgl. Filter 50, 104, 150) mit ausreichender Richtigkeit erfolgen.

Abb. 7.17 zeigt die Ergebnisse der Slurry-Analysen des Elementes **Chrom** auf verschiedenen HVS-Filtern. Während die Nachweisgrenzen der Aufschluß-ICP-OES bei Chrom und einwöchiger Probenahme bei ca. 5-10 ng/cm² liegen, ist die Slurry-GFAAS in der Lage, Belegungen von 1 ng/cm² (mit 1 Filterteilstück 0,785 cm², 10 µL Probenaliquot) qualitativ nachzuweisen. Die Werte, die mit den Slurry-Methoden gewonnen wurden, liegen 20-100% über den Aufschlußwerten. Dieses Ergebnis ähnelt dem der Chromanalysen in Hafensediment (Kapitel 5.6), wobei die Werte der „üblichen“ Aufschlußmetho-

den nur ca. 65-80% des Chroms wiederfanden, das die Feststoffmethoden Slurry-GFAAS, RFA und INAA ermittelten. Schon 1985 machte ROSOPULO auf Elementverluste von Chrom und den Alkalimetallen bei Königswasserauszügen aufmerksam. Besonders offene Aufschlüsse mit chlorhaltigen Säuren sind anfällig für Chromverluste durch leichtflüchtiges Chromylchlorid. Da auch die Slurry-ETV-ICP-MS ähnliche Werte wie die Slurry-GFAAS liefert, ist sie also in die oben genannten Feststoffmethoden einzureihen, die die „richtigen“ Chromanalysen liefern kann.

Auch die **Mangan**werte der drei Methoden (Abb. 7.18) korrelieren gut. Lediglich bei sehr hohen Belegungen von über 400 ng/cm² verzeichnet die Slurry-GFAAS deutliche Minderbefunde, die jedoch gut reproduzierbar waren. Somit kommen als Ursachen entweder die Analyse einer zu geringen Anzahl von Teilproben (Inhomogenität), Fehlbestimmung der Aufschlußlösung oder eine Reduktion des Mangangehaltes aufgrund längerer Lagerung in Frage. Der letzte Punkt scheidet aufgrund der anderen Filterergebnisse aus, da - unter gleichen Lagerungsbedingungen - z.B. Filter Nr. 104 ca. zwei Jahre älter ist als die Filterprobe Nr. 184. Eine weitere Untersuchungsreihe zeigte, dass der Grund der Minderbefunde tatsächlich auf eine inhomogene Verteilung und somit eine nicht-repräsentative Auswahl der beiden Teilproben bei der ersten Untersuchung erfolgte. Der Methodenvergleich Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS zeigt eine Mittelwertäquivalenz, wobei die Werte der ETV-ICP-MS stärkere Schwankungen innerhalb der Filter aufweisen.

Die **Nickel**werte haben eine nicht so gute Korrelation mit beiden Slurry-Methoden. Die Schwankungen sind auch größer und erreichen Werte von 0,2 bis über 8. Die umfangreicheren Untersuchungen der Filter Nr. 104 und 50 zeigen jedoch, dass die dort festgestellten, wesentlich höheren Nickel-Gehalte nicht auf zufällige Inhomogenitäten im Filter zurückzuführen sind. Durchgängig über die gesamten Filter wurden Nickelgehalte mit Faktoren 3-8 über den Aufschlußwerten ermittelt, wobei mit der Slurry-GFAAS und der Slurry-ETV-ICP-MS keine signifikanten Unterschiede zwischen den jeweiligen Mittelwerten auftraten.

In der Abb. 7.19 sind die Ergebnisse der beiden Feststoffmethoden den Aufschlußwerten gegenübergestellt. Während bei Elementen wie Nickel, Blei, Zink, Kobalt und Mangan die Werte der drei Untersuchungsmethoden eine gute Übereinstimmung zeigen, sind die Unterschiede bei Cadmium, Kupfer, Chrom und auch Arsen recht groß. Auffällig dabei ist jedoch, dass die Werte der beiden Slurry-Methoden bis auf Arsen immer dicht zusammenliegen, während der Aufschlußwert leicht bis stark davon abweicht. Bei Kupfer und Chrom sind erhöhte Werte mit der Slurry-Technik zu verzeichnen, während Cadmium in den Aufschlußlösungen stark angereichert war. Obwohl alle drei Methoden nicht zerstörungsfrei arbeiten und somit jeweils verschiedene Teilfilter untersucht wurden, muß für die extremen Abweichungen bei Kupfer und Cadmium eine andere Erklärung gesucht werden. Bei Cadmium existieren starke Inhomogenitäten der Filterbelegung (s. nächster Abschnitt). Dennoch kann der Aufschluß eines Viertel-Filters Nr. 150 nicht zu einer 3fach höheren Flächenbelegung mit Cadmium führen, so dass in diesem Beispiel wie auch in den meisten untersuchten Helgoländer-Wochenproben von einer Cadmium-Kontamination während des Aufschlusses ausgegangen werden muß. Geklärt ist jedoch noch nicht die Frage, inwieweit der auf den Filtern gesammelte Staub sich zeitlich verändert, so dass bei einer mehrjährigen Archivierung nicht unbedingt mit einem konstanten Elementgehalt gerechnet werden kann. Dies gilt aber nicht für alle Elemente. Viele Analyte sind zeitlich sehr stabil, wie die Ergebnisse der Abb. 7.17 und Abb. 7.18 belegen.

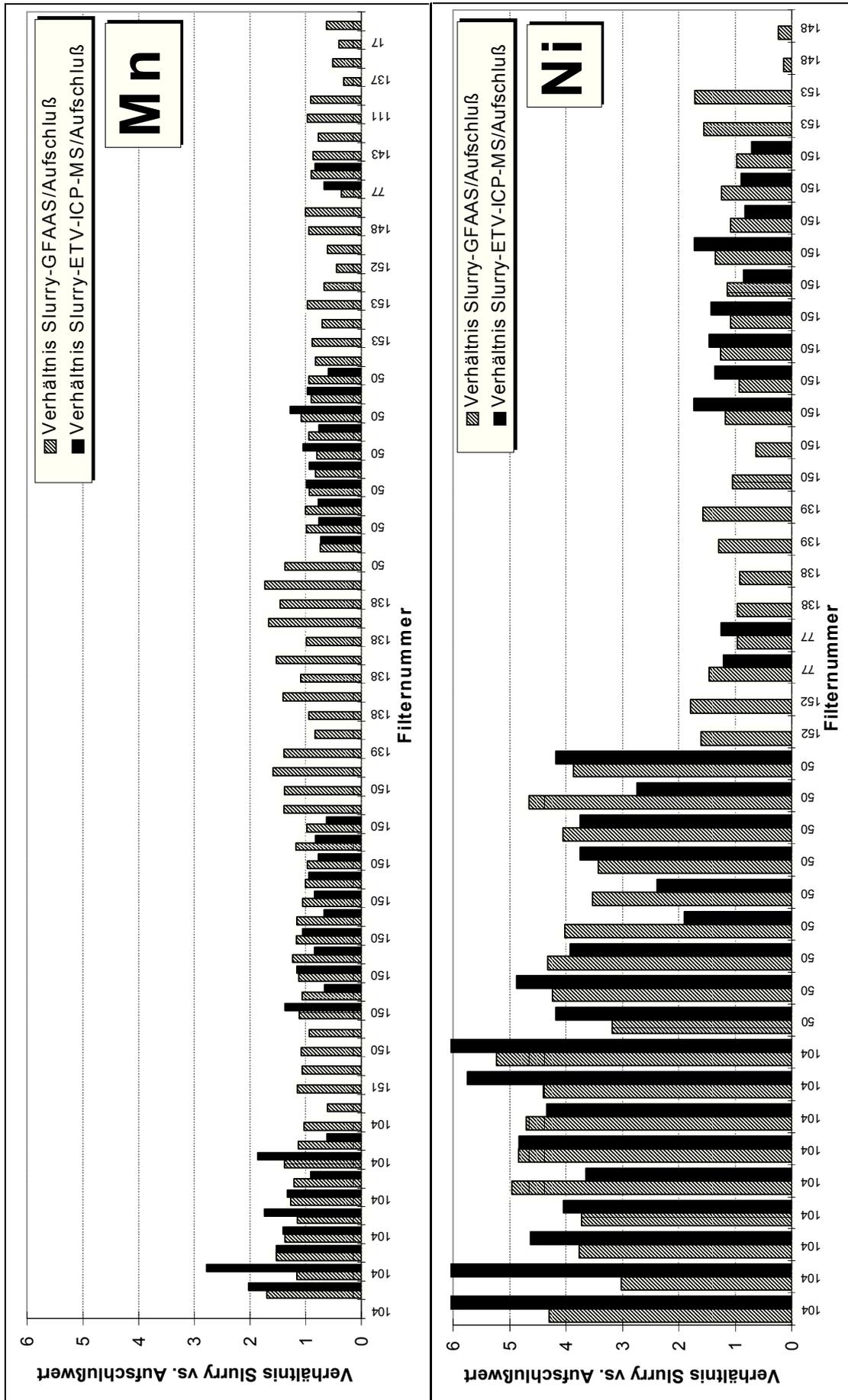


Abb. 7.18 : Übersicht der Analysen von Helgoland-HVS-Filtern mit verschiedenen Untersuchungsmethoden, b : Mangan und Nickel

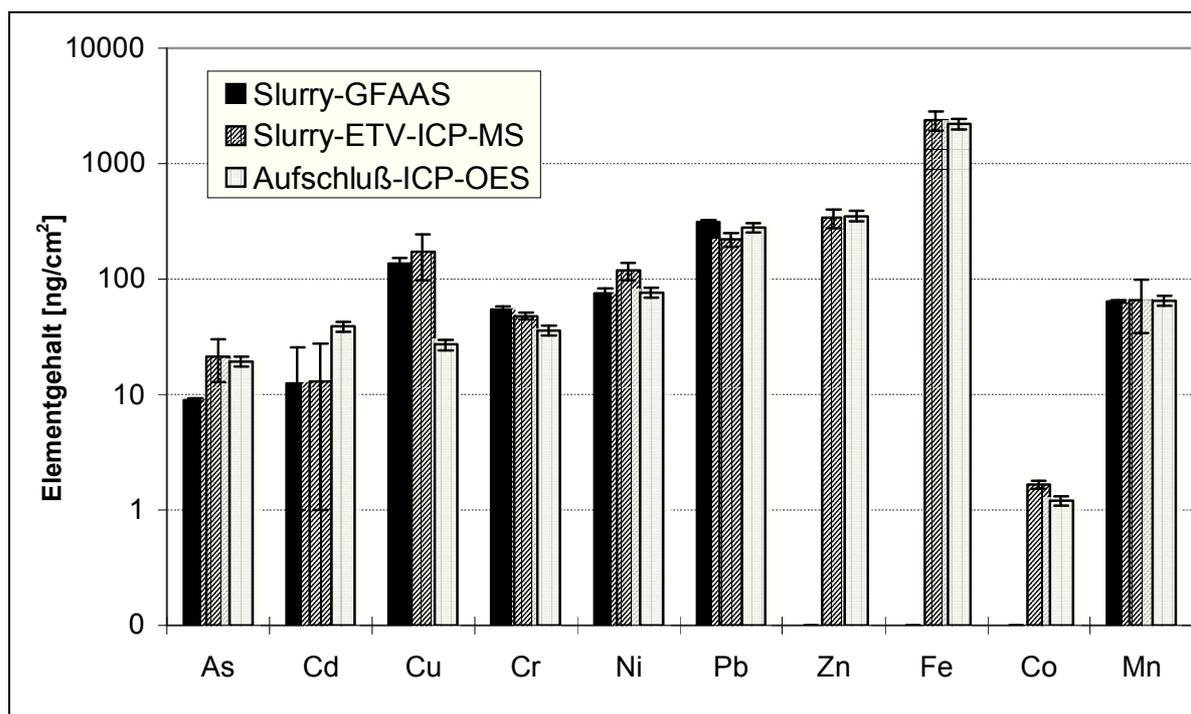


Abb. 7.19: Elementgehalte bei HVS-Filter 150 (Helgoland) im Methodenvergleich (Überblick über 5 Dekaden)

7.1.6. Die Homogenitätsproblematik am Beispiel des Cadmiums

Anthropogene Emissionsquellen für Cadmium sind nach HEINTZ und REINHARDT (1991) zu über 80% die Kohleverbrennung sowie die Eisen-, Stahl- und Zementproduktion. Anthropogenes Cadmium wird durch Hochtemperaturprozesse wie Hochöfen, Metallgewinnung, Verbrennungsprozesse u.a. oberflächlich an entstehende Partikel gebunden und liegt als Cd (Schmelzpunkt : 767°C), CdS, oxidiert auch als CdSO₄, CdO (Sublimationspunkt 1559°C), Cd(OH)₂ und in Mischoxiden mit Zink und Kupfer vor (HLAVAY, 1996). Eine weitere Quelle ist auch die Müllverbrennung, zumal in der Zukunft mit einem vermehrten Verbrennungsvolumen gerechnet werden muß, um knappen Deponieraum einzusparen. Auch schwermetallbelasteter Klärschlamm, der auf landwirtschaftlich genutzte Flächen ausgebracht wird und dann entweder abgespült oder durch Erosion auch in die Atmosphäre gelangt, ist eine weitere mögliche Quelle. Cadmium und Blei sind in kontaminierten Gebieten, z.B. in Großstädten mit hoher Verkehrsdichte oder in Gebieten mit Kohle- und Müllverbrennung sowie Metallindustrie hauptsächlich an lungengängige Partikel <2,5 µm gebunden (MILACIC et al., 1994). Nach FERGUSSON (1990) und HLAVAY et al. (1996) beträgt die Cadmium-Konzentration in der Luft 1-300 ng/m³, wobei große Unterschiede am jeweiligen Ort zu beobachten sind. Daraus schließend kommen also mehrere Entstehungswege für Cadmium im Aerosol zustande.

Die Inhomogenität der Cadmiumverteilung auf mit Luftaerosol belegten Filtermaterialien ist schon länger bekannt (z.B. SCHOTHORST et al., 1987). Es wurden teilweise erhebliche und stark unregelmäßig schwankende Cadmiumbelegungen beobachtet. KRIEWS (1992) fand als Standardabweichung bei Cadmium auf HVS-Filtern von Helgoland bzw. Westerhever Werte von 106 bzw. 77 % (!) des jeweiligen Mittelwertes. Vermutlich waren bei diesen Untersuchungen auch starke Kontaminationen beteiligt, denn es wurden bei Aufschluß eines ganzen oder halben Filters z.T. stark erhöhte Cadmiumkonzentrationen von über 8 ng/m³ ermittelt, welches vier bis zehnfach über dem zu erwartenden Betrag liegt.

Ein Beispiel der inhomogenen Verteilung von Cadmium auf dem HVS-Filter 104 (Helgoland-Aerosol, Wochenprobe, gesammelt auf einem Quarzfaserfilter) zeigt Abb. 7.20, in der die aus 17 Teilfilterergebnissen interpolierte Flächenbelegung dargestellt ist. Die Interpolation wurde möglichst nahe an den Meßwerten durchgeführt, um keine Fehldarstellung der grafischen Information zu erhalten. In der lin-

ken Teilgrafik ist die Flächenbelegung gezeigt, die mit der Slurry-GFAAS ermittelt wurde, rechts die der Slurry-ETV-ICP-MS. Beide Slurry-Methoden zeigen untereinander einen parallelen Verlauf in Gestalt und Höhe der Oberfläche, die zu einer Seite stark ansteigt (bis zu 70 ng/cm^2), während die „Grundfläche“ bei einem Wert von $4\text{-}7 \text{ ng/cm}^2$ liegt. Die Mittelwerte der Slurry-GFAAS über den Gesamtfilter ($17,1 \text{ ng/cm}^2$) und des Aufschlusses ($13,3 \text{ ng/cm}^2$), dessen Mittelwert ist durch den Pfeil an der rechten Ordinate dargestellt, unterscheiden sich nicht viel voneinander, d.h. durch einen Aufschluß, der mit der fast 9fachen Filterfläche durchgeführt wurde, werden solche örtlichen Inhomogenitäten nicht mehr aufgelöst.

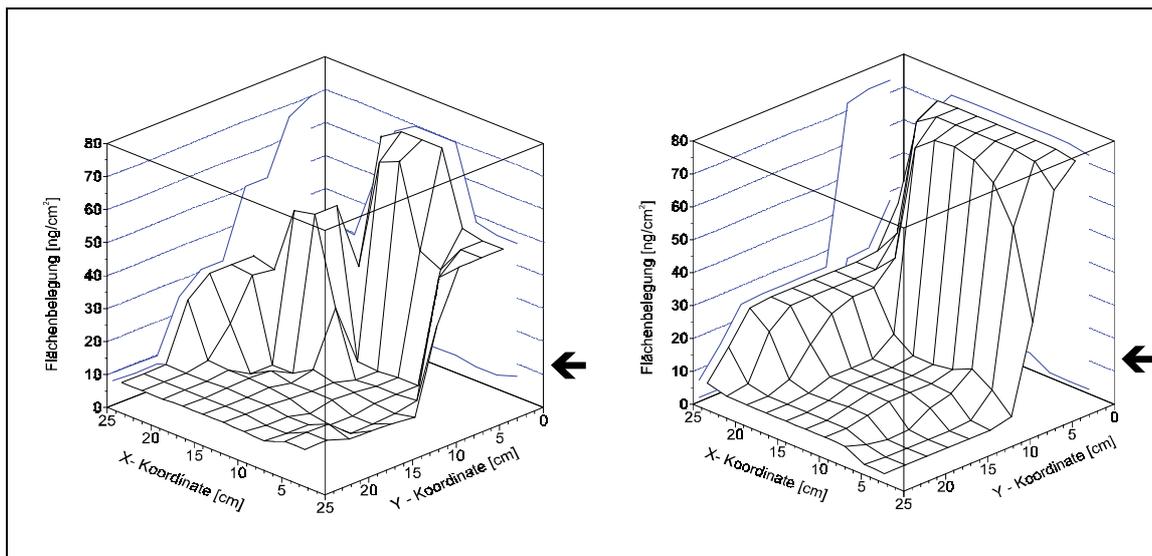


Abb. 7.20 : Verteilung von Cadmium auf HVS-Filter 104 (Helgoland-Aerosol). Links: Slurry-GFAAS, rechts Slurry-ETV-ICP-MS. Der Pfeil an der Ordinate zeigt den Aufschlußwert ($13,3 \text{ ng/cm}^2$).

Abb. 7.21 zeigt eine Übersicht über die Verteilung von Cadmium in Hamburger Luftstaub, welche durch den Maximal- den Minimalwert und den Median dargestellt wird. Besonders große Inhomogenitäten sind bei Verwendung der Impaktorstufen 0 (keine Impaktorschaltung) und 1 auf den Quarzfaserfiltern zu beobachten. Die Analytverteilung auf den Membranfiltern ist dagegen relativ homogen bis

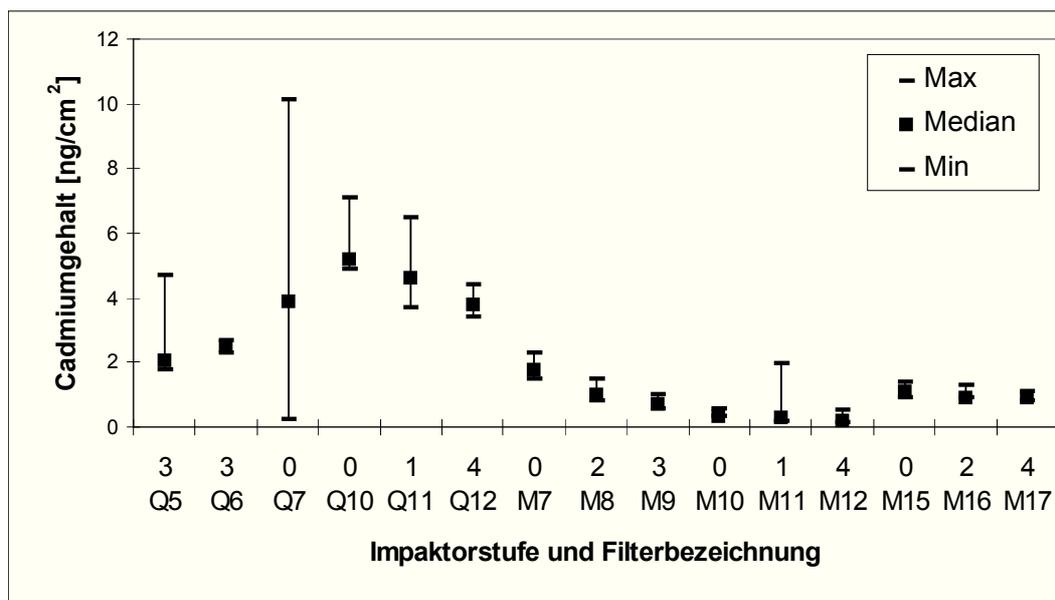


Abb. 7.21 : Cadmiumverteilung auf Quarzfaser (Q) und Cellulosenitratfiltern (M) bei Anwendung verschiedener Impaktorstufen in der Übersicht (Slurry-GFAAS-Werte)

auf Filter M11 mit Impaktorstufe 1. Selbst die eventuell mit Grobstaubpartikeln belegten Filter ohne Impaktor, die eine inhomogene Verteilung erwarten lassen, sind in dem hier untersuchten Probenkollektiv gleichmäßig belegt. Die Ergebnisse des vorigen Kapitels forderten entweder die Probenahme ohne Impaktor oder mit einer Stufe >3 für eine gleichmäßige Filterbelegung. Bei Cadmium muß diese Forderung noch weiter eingeschränkt werden, da ohne Impaktor starke Inhomogenitäten auftreten können, durch die eine repräsentative Teilfilterprobenahme für die Slurry-Technik kaum möglich ist. Leider wird die Probenmasse durch Verwendung von Impaktoren >4 stark erniedrigt, so dass entweder die Nachweisgrenzen der Bestimmungsmethoden nicht ausreichen oder die zeitliche Auflösung der Probenahme vergrößert werden muß. Auch der Aufschluß von einem viertel oder halben Filter muß nicht repräsentativ sein, da die Verteilung auf dem Filter ungleichmäßig verlaufen kann.

HLAVAY et al. (1996) gibt die Menge von an die immobilen Fraktionen gebundenem Cadmium mit 82-94 % an. 6-16 % sind mit Ammoniumacetat extrahierbar. KERSTEN et al. (1991) stellten eine Löslichkeit von 81 % des Cadmiums von marinen Aerosolen in Meerwasser fest. Nach eigenen Extraktionsversuchen mit 1%iger HNO₃ unter Ultraschallbehandlung ergab sich eine Löslichkeit von Cadmium aus Luftstaubaerosolen von 95-100%. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass ein Großteil des löslichen Cadmiums schon 1-2 Stunden nach Benetzung mit dem Suspensionsmittel (1%iger HNO₃) auch ohne Ultraschall freigesetzt wird. Der Meßfehler der Slurry-Bestimmungen liegt daher unter 5 %, so dass sich die Inhomogenität der Cadmiumverteilung auf die Filterbelegung beschränkt.

Ähnlich wie in Sedimenten gibt es bei Aerosolpartikeln verschiedene Fraktionen, an denen Schwermetalle adsorptiv gebunden oder in silikatische Strukturen eingebaut sind. Mittels gestaffelter Auslaugprozesse („leaching“) können die jeweiligen Fraktionsgehalte ermittelt werden. Die drei Hauptaufenthaltssorte bei Cadmium sind a) die mobile Fraktion (in Ammoniumacetat oder MgCl₂ löslich) b) an die Carbonatfraktion gebundenes Cd und c) das an Eisen- und Manganoxide gebundene Cd (nach HLAVAY, 1996).

Es spricht einiges dafür, dass das Cadmium sowohl an Grobstaub- als auch an Feinstaubpartikeln inhomogen verteilt ist. Eine ungenügende Grobstaubabtrennung (z.B. durch Verwendung von Impaktoren der Stufe 1 und 2 (evtl. 3) hat eine starke Inhomogenität der Analysenergebnisse zur Folge, da einige größere Partikel verstärkt mit Cadmium (und anderen Schwermetallen) behaftet sein können. Wird der Grobstaub vollständig abgetrennt (bei Verwendung von Impaktorstufe 4), sind die Grobstaubnuggets ausgeschaltet, dennoch werden - jetzt allerdings bei deutlich weniger Proben - weiterhin Extremwerte beobachtet. Daher wird auch bei Abtrennung der groben Partikel z.B. für die Erstellung und Zertifizierung von Referenzfiltern auf dem Weg über „Realfilter“ schwierig bleiben. Versuche mit artifiziell hergestellten Filter, die auch reproduzierbar herzustellen sind, scheinen zumindest bei Problemelementen wie Cadmium die erfolversprechendere Methode zu sein (HAUPT, 1997). Eine interessante Möglichkeit der Problemlösung könnte sich auch durch die Identifizierung von einzelnen Partikeln und deren Zuordnung ergeben (VAN MALDEREN et al., 1996).

7.1.7. Zusammenfassung und Bewertung

Mit den hier vorgestellten Ergebnissen wird ein Beleg für die Routinefähigkeit der verwendeten Feststoffmethoden, Slurry-GFAAS, Slurry-ETV-ICP-MS und RFA, bei der Analyse von aerosol-belegten Filtermaterialien gegeben, die den Aufschlußverfahren in der Schnelligkeit und Einfachheit der Probenvorbereitung überlegen sind. Ein zusätzlicher Vorteil sind die niedrigen Nachweisgrenzen von Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS. Durch die öfters festgestellten inhomogenen Verteilungen der Analytverbindungen auf dem belegten Filter ist es jedoch bei der Anwendung der Slurry-Technik mit 0,785 cm² großen Teilfiltern (oder ähnlich geringen Partialflächen des Gesamtfilters) notwendig, eine größere Anzahl von Proben zu untersuchen, um eine bessere Richtigkeit der Analytbelegungen zu erhalten bzw. eine höhere Repräsentanz der Analysenergebnisse zu gewährleisten. Da die Probenvorbe-

reitung jedoch sehr schnell und unproblematisch durchgeführt werden kann, ist trotz dieses Mehraufwandes an zu untersuchenden Proben der zeitliche Aufwand für einen Gesamtfilter deutlich geringer. Zusätzlich kann man so eine Aussage über die Analytverteilung auf der Filterfläche machen. Durch die schnelle Untersuchungsmöglichkeit der Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS sind die großen Probenaufkommen, die sich z.B. bei zeitlich hochaufgelösten Probenahme für Quellenanalysen oder für die Untersuchung von Transportvorgängen in der bodennahen Grenzschicht (KRIEWS, 1991) ergeben, leichter zu bewältigen, wenn es sich nur um die Analytik der mit den angewandten Methoden zu erfassenden Elementen handelt. Für weitergehende Untersuchungen, z.B. Anionenbestimmung oder bestimmte, nicht erfaßbare Analyte (schwerflüchtig im Graphitrohrföfen wie Zr, Ta u.a.), bei denen andere Probenvorbereitungen nötig sind, müssen im Einzelfall die Kapazitäten und der Zeitbedarf abgewogen werden.

Als problematisch hat sich auch der offene Aufschluß herausgestellt. Sollen die Kontaminationen und Elementverluste überschaubar bleiben, muß unbedingt unter kontrollierbaren Reinraumbedingungen gearbeitet werden. Ein mikrowellenunterstützter Druckaufschluß ist hier sicherlich besser geeignet, was von STEINHOFF (1993, 1998) und WIEBERNEIT (1995) untersucht wurde.

Abschließend kann bemerkt werden, dass die hier vorgestellten Methoden nicht nur für die Charakterisierung von Luftstaub-Aerosolen, sondern für alle Arten von Untersuchungen dienen können, die an belegten Filtermaterialien notwendig sind. So ist ein Einsatz der Analysetechnik mit Slurries von gestanzten Teilfiltern zum Beispiel auch in der Überwachung der Schadstoff- bzw. Staubbelastung in Räumen bzw. von Personen in entsprechend gefährdeten Bereichen (Werkshallen, Produktionsorte u.a.; HEBISCH et al., 1997) oder bei der Untersuchung von Schwebstoffen in Gewässern durchführbar (HOENIG et al., 1989).

7.2. Elementanalytik in Sedimentproben

Die Untersuchung von Sedimenten und Böden ist ein weiterer wichtiger Punkt in den Meßprogrammen der Umweltbehörden und Auftragslabors, und auch in der internationalen Forschung hat dieses sehr umfangreiche Themengebiet nicht an Bedeutung verloren, wie die 1995 in Hamburg durchgeführte Konferenz „Heavy Metals in the Environment“ zeigt, die damit seit zwanzig Jahren durchgeführt wird.

Besonders Gewässersedimente stellen eine Senke für Schwermetalle anthropogenen Ursprungs dar. Durch den mikrobiellen Abbau von organischen Substanzen herrscht im Bereich der Sedimente ein Sauerstoffmangel, der zu einer jahrelangen Fixierung der Schwermetalle als schwerlösliche Sulfide, Carbonate oder Phosphate führt (BERNER, 1981). Durch mechanische Aufwirbelung des Sedimentes durch Baggerarbeiten, Strömungsturbulenzen oder Lebewesen im Sediment können die Schwermetalle wieder in großen Mengen freigesetzt werden (MÜLLER, 1979) und zu ökotoxischen Problemen führen. Auch ein oxidatives Milieu führt zu einer Verschiebung bei Cd, Cu, Pb und Zn in Richtung labilerer Bindungsformen. Dabei ist jedoch eine Bewertung der Sedimentqualität eines Gewässers nicht allein aufgrund chemisch-physikalischer Daten, sondern nur unter zusätzlicher Berücksichtigung von biologischen Parametern möglich (HADELER, 1995). Durch Beprobung des Sedimentes bis in Tiefen von zwei Metern oder mehr ist es möglich, sowohl Aussagen über die geogene Hintergrundbelastung zu erhalten als auch die zeitliche Abfolge der Sedimentverschmutzung zu beobachten und somit aus den Sünden der Vergangenheit für die Zukunft zu lernen. Am Beispiel des Rheins besprachen STIGLIANI et al. (1995) die „industrielle Ökologie“.

Bei der toxikologischen Bewertung von Wasserläufen, Seen und ähnlichem wird man vor das folgende Problem gestellt : die Probenahme, die ja meist stichprobenartig gezogene Einzelproben hervorbringt, erfaßt durch ihre zeitliche Kürze immer nur den augenblicklichen Zustand der gerade in das Probengefaß eindringenden Wassermassen. Da aber gerade Fließgewässer - durch nichtstationäre Einleitungen oder Regenereignisse - starken zeitlichen Schwankungen unterliegen, können sich die Ergebnisse von

mehreren Proben des gleichen Probenahmeortes um mehrere Größenordnungen unterscheiden (vgl. Gewässergütebericht HH, 1994). Eine Möglichkeit der sinnvollen, weil multivariaten Auswertung der Analysenergebnisse von Fließgewässern stellen GEIß und EINAX (1992) vor. Diese Problematik läßt

sich durch die Beprobung von Sedimenten umgehen, deren Schadstoffgehalte nicht solchen starken Schwankungen ausgesetzt sind. SCHORER et al. (1994) untersuchten diese zeitliche Analytdynamik in Flußsedimenten und fanden die größten Schwankungen von 150-250 mg/kg bei Zn und 40-270 mg/kg bei Pb. Der Untersuchungszeitraum betrug ein halbes Jahr. Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus der Untersuchung der Sedimente durch die meistens sehr viel höheren Elementgehalte im Gegensatz zum Fließ- oder Stehgewässer, da über die Kette Wasser-Schwebstoff-Sediment eine Anreicherung im Sediment erfolgt.

Wie Untersuchungen von SCHORER et al. (1994) gezeigt haben, ist jedoch auch der Sedimentkörper Konzentrationsschwankungen unterworfen, die mit durchschnittlich 50 - 80%igen Änderungen jedoch weit moderater ausfallen als die im Wasser selbst. Als Ursache für die zeitliche Veränderung des Sedimentes konnten hydrologische Prozesse wie Regenereignisse, Sielüberläufe u.a. festgestellt werden, wobei Korngrößeneffekte ausgeschlossen wurden. Wie KRAFT et al. (1996) bei statistischen Untersuchungen an Ufersediment festgestellt haben, ist bei der Sedimentanalytik die Probenahme entscheidend für die Homogenität und somit die Repräsentanz der Probe. Sie empfehlen, in einem möglichst großen Bereich Teilproben zu entnehmen und aus der Mischung die eigentliche Teilprobe für die Analyse zu ziehen.

Zur Probenvorbereitung für die Slurry-Untersuchungen wurden die Proben getrocknet und gesiebt. Bei Verwendung von naßchemischen Aufschlußmethoden zur Probenvorbereitung müssen die Sedimentproben unter Umständen vorher noch gemahlen werden, um damit geringere mittlere Korngrößen zu erzeugen, die dann möglichst vollständig aufgeschlossen werden sollen. Beispielsweise mahlten GASPARICS et al. (1997) ihre Sedimentproben auf unter 150 µm, 97% davon unter 63 µm. Dennoch waren selbst bei einem HNO₃-Mikrowellenaufschluß Minderbefunde von Nickel, Chrom und Barium zu verzeichnen (siehe dazu auch Kapitel 5.6 : Ringversuchsprobe „Hamburger Hafenschlick“). Auch der nach DIN 38 402 Teil 7 empfohlene Königswasserauszug kann Minderbefunde einiger Metalle nach sich ziehen.

Zur Untersuchung von Sedimenten wird oft der Korngrößenanteil von unter 63 µm (Schluff) oder in neuerer Zeit teilweise auch von unter 20 µm verwendet. Gerade in den Fraktionen geringerer Korngrößen befinden sich die dort akkumulierten Schwermetalle in hohen Konzentrationen (MÜLLER, 1981), die zum größten Teil als Festkörper (als oxidische, carbonatische oder hydroxidische Präzipitate oder Copräzipitate, oder an die Oberfläche von Ton oder Humussubstanzen adsorbiert) in die feinkörnige Fraktion der Sedimente gelangen (MICHELS, 1982). Die Adsorption von z.B. Cadmium folgt dabei der Langmuir-Adsorptionsisotherme und sinkt mit fallendem pH-Wert im Bereich von pH=3-10 (LEE et al., 1996). Unter Beachtung der Adsorbens „Organik“, Eisen-, Aluminium- und Manganoxide konnten die Cadmiumkonzentrationen im Feststoff und in der Lösung vorhergesagt werden.

Die größeren Fraktionen dürfen bei der Betrachtung der Gesamtbelastung jedoch nicht ausgeschlossen werden, da sich dort trotz niedrigerer Konzentrationen ein nicht zu vernachlässigender Absolutbetrag der Schwermetallbelastung ergibt, wenn der sandige Anteil an der Gesamtprobe mengenmäßig stark überwiegt. Auch sind einige Schwermetalle bei weitem nicht nur an Partikel <63 oder <20 µm gebunden, sondern sind in ebenso hohen Konzentrationen auch in größeren Partikelfraktionen zu finden.

Übliche Verfahren der Sedimentanalytik bedienen sich häufig des oxidativen Aufschlusses z.B. mit HNO₃-H₂O₂ (BUBB et al., 1996) oder mit verschiedenen Mischungen von Mineralsäuren. Dabei wird in neuerer Zeit immer häufiger der Mikrowellendruckaufschluß angewendet : LIU et al. (1996) bestimmten Chrom in marinem Sedimentreferenzmaterial mit einer HF-HClO₄-HNO₃-Mischung, DEMESMAY et al. (1997) verwendeten HCl und HNO₃ für die Durchführung der Arsenspeziation in See-

sedimentproben. Eine genauere Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Sedimenten und Schwebstoffen kann durch die sequentielle Extraktion erfolgen. Durch den Einsatz unterschiedlicher Extraktionsmittel werden jeweils spezifisch gebundene Schwermetallanteile erfaßt. So werden durch den Einsatz von Elektrolyten wie $MgCl_2$ ionisch und adsorptiv gebundene Metallanteile extrahiert, während der Einsatz von Mineralsäuren wie HNO_3 auch amorphe und kristalline Hydroxide und organische Komplexe zerstört. Eine Übersicht über die Wirkung von Extraktionsmitteln auf die Mobilisierung von Schwermetallen zeigt Tab. 7-5.

Tab. 7-5 : Mobilisierung von Schwermetallen mit unterschiedlichen Extraktionsmitteln. Bedeutung der Symbole : ●: löslich, ●: teilweise löslich, ○ : wenig löslich (nach SCHWEDT, 1996).

Extraktionsmittel	Bindungstyp						
	Ionenaustausch	Oberflächenadsorption	Präzipitat: Carbonate, Sulfide, Hydroxide	Copräzipitat : amorphe Hydroxide	organische Komplexe	Okklusion: kristalline Hydroxide	mineralische Kristallgitter
Elektrolyte	●	○					
Essigsäure Puffer	●	●	○	○			
Essigsäure reduzierend	●	●	○	○			
Oxalsäure Puffer	●	●	●	●			
verdünnte Mineralsäure	●	●	●	●	●	●	
Säureaufschluß + HF	●	●	●	●	●	●	●
Königswasser	●	●	●	●	●	●	○
alk. Schmelzaufschluß	●	●	●	●	●	●	●
alk. Lösung				○	●		
Komplexbildner EDTA/DTPA	●	●	○	●	●	○	
Zitronensäure (heiß)	●	●	●	●	●	●	

Aufgrund der Möglichkeit der sequentiellen Extraktion der unterschiedlichen Metallspezies sind auch Trennmethode wie z.B. die HPLC (High-performance liquid chromatographie, NOWACK et al., 1996) für die Sedimentanalytik von Interesse.

Neuere Anwendungen der selektiven Extraktion finden sich bei THØRRING et al. (1995), der sich mit der Speziation von Arsen in Böden befaßt, bei URASA et al. (1996), die über eine Ionenchromatographie(IC)-DCP-OES-Kopplung Metallspeziation durchführten, und bei BÓDOG et al. (1997), die die Bindungsformen von verschiedenen Schwermetallen in Fluß- und Seesedimenten untersuchten. MARIN et al. (1997) testeten die Reproduzierbarkeit des von dem BCR (Bureau Commune de Référence) empfohlenen Extraktionsschemas mittels ICP-MS bei interner Standardisierung und erreichten element- und matrixabhängige RSD's von 1% (Cr) bis 30% (Th). Eine gute Übersicht über die Löslichkeit und Bindungsformen von Spurenmetallen in anaeroben Sedimenten gibt WALLMANN (1992), der sich auch mit dem Gleichgewicht Sorption/Präzipitation auseinandersetzte.

Eine weitere interessante Möglichkeit der Sedimentanalytik ist die Untersuchung der Schwermetallsorption mittels Mikroautoradiographie, bei der über eine Lokalisierung markierter Spurenelemente deren Verbleib im einzelnen festgestellt werden kann. Wichtige Ergebnisse dieser Untersuchungen waren folgende : a) Von den anorganischen Bestandteilen adsorbieren Quarzteilchen praktisch keine Schwermetalle, Tonminerale dagegen sehr stark. b) Von Mikroorganismen wird bevorzugt Quecksilber

aufgenommen, die inkorporierte Quantität hängt von der Art der Organismen ab und wird durch größere Mengen Huminsäuren stark vermindert (GLÜCK-MACHOLT et al., 1988). Durch die Verwendung von Ultraschall versuchten AKCAY et al. (1989) Strontium aus einem Flußsediment zu extrahieren, was aufgrund der unterschiedlichen Bindungsarten des Strontiums jedoch zu Minderbefunden führte. Erste Anwendungen der Ultraschall-Slurry-GFAAS zur Elementbestimmung in Sedimenten wurden von EPSTEIN et al. (1989) durchgeführt, die auch Vergleiche mit der Vortex-Homogenisierung anstellten und erste statistische Auswertungen betrieben. Andere Autoren folgten unter Anwendung anderer Slurry-Homogenisierungsmethoden und der Erweiterung der Untersuchungsobjekte auf Schwebstoffe (HOENIG et al., 1989). Weitere erfolgreiche Schwermetallbestimmungen in Sedimenten mit Ultraschall-Slurry-GFAAS wurden von VAN DEN AKKER et al. (1992) durchgeführt. Da die Autoren jedoch einen für die Leistung der verwendeten Ultraschallsonde zu großen Ansatz von 700 mg Sediment in 1 L Suspensionsflüssigkeit untersuchen wollten, war die Erzeugung einer homogenen Suspension nicht immer möglich, was die Ergebnisse dort jedoch nicht merkbar beeinflusste. SANDOVAL et al. (1992) untersuchten eine Reihe von Probenvorbereitungs- und Analysemethoden für die Blei- und Cadmiumbestimmung in Sedimenten mit GFAAS. Sie beurteilten eine Homogenisierung mittels Ultraschall als Methode der Wahl. KLEMM et al. (1995) bestimmten unterschiedliche Metalle in verschiedenen Boden- und Sedimentproben mittels US-Slurry-GFAAS, wobei durch einen vorgeschalteten Mahlvorgang eine Korngröße von 63 µm nicht überschritten wurde. BERMEJO-BARRERA et al. (1997) bestimmten Zinn in marinem Sedimentreferenzmaterial mittels Slurry-GFAAS, die Slurries wurden jedoch separat homogenisiert.

Durch Ultraschall werden die meisten Partikelagglomerate getrennt (GRÄBE et al., 1994), so dass die tatsächlich im Autosamplergefäß vorliegenden Teilchengrößen oft nicht mit den durch Trocken- oder Naßsiegung getrennten Fraktionen übereinstimmen, sondern sich zu kleineren Partikelgrößen hin verschieben. Dies erklärt die gute Präzision und damit die guten Homogenisierungseigenschaften bei Verwendung einer Ultraschalleinheit.

7.2.1. Probenahme und Probencharakterisierung

Probenahme und Aufbereitung

Für die Sedimentproben wurden zwei prinzipiell verschiedene Probenahmetechniken angewendet, mit denen auch Proben aus verschiedenen Bereichen der Elbe, Alster und Nebenflüssen der Alster entnommen wurden.

A) Es wurde mit einem selbstangefertigten Probenahmegerät aus Polyethylen im Juli 1995 Ufersedimentproben aus ausgewählten Standorten der Alster und ihrer Nebenflüsse entnommen. Die Probenahme konnte bis zu einer Entfernung vom Ufer von ca. 180 cm durchgeführt werden, das Sediment wurde bis zu einer Tiefe von maximal 10 cm entnommen. Es wurden nach Möglichkeit 3 oder mehr Teilproben verwendet. Diese wurden mechanisch homogenisiert und aus dem Gemisch der zu untersuchende Anteil entnommen.

Die Proben wurden bei 50°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dadurch der Wassergehalt bestimmt. Anschließend wurde eine Korngrößenfraktionierung per Siebung (40 µm-, 63 µm- und 125 µm-Siebe) durchgeführt. Danach fand die Einwaage der Fraktionen in die Probengefäße für GFAAS und die eigentliche Messung mittels Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS statt.

B) Vom Amt für Umweltuntersuchungen der Umweltbehörde Hamburg (im folgenden mit UB abgekürzt) standen Sedimentproben der Alster und ihrer Nebenflüsse zur Verfügung, die im Oktober und November 1994 mit einem Edelstahl-Schlammgreifer oder bei kleineren Gewässern vom Ufer aus mit einer langstieligen Kelle entnommen wurden. Es wurde das Sediment bis zu einer Tiefe von 5 bis maximal 20 cm (Schlammgreifer) bzw. maximal 10 cm (Kelle) beprobt. Die Proben lagen teils in ihrer ursprünglichen Form, teils als gefriergetrocknetes Material vor (Probenlagerung erfolgte im Kühlraum).

Alle Proben außer den gefriergetrockneten wurden bei 50°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dadurch der Wassergehalt bestimmt. Anschließend wurde eine Korngrößenfraktionierung per Siebung (40 µm-, 63 µm- und 125 µm-Siebe) durchgeführt. Danach fand die Einwaage der Fraktionen in die Probengefäße für GFAAS und die eigentliche Messung mittels Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS statt.

Die Aufbereitung im Amt für Umweltuntersuchungen der Umweltbehörde Hamburg bestand aus einer nassen Siebung (63 µm-Sieb) und einem anschließenden Königswasserauszug mit anschließender spektrometrischer Bestimmung mittels ICP-OES oder AAS.

C) Die untersuchten Hafensedimentproben wurden freundlicherweise von R. Wohnout (1996) zur Verfügung gestellt. Die Sedimente wurden wie bei B) gewonnen und lagen noch in ihrer ursprünglichen Form vor.

Die Proben wurden bei 50°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dadurch der Wassergehalt bestimmt. Anschließend wurde eine Korngrößenfraktionierung per Siebung (40 µm-, 63 µm- und 125 µm-Siebe) durchgeführt. Danach fand die Einwaage der Fraktionen in die Probengefäße für GFAAS und die eigentliche Messung mittels Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS statt.

Probenahmeorte und Probencharakterisierung

Tab. 7-6 zeigt die Probenahmeorte aller Sedimentproben sowie eine kurze Charakterisierung der Proben der Ufersediment-Entnahme.

7.2.2. Sediment der Alster und Nebenflüsse (Flußmittensediment)

Die Ergebnisse des Methodenvergleichs von Slurry-GFAAS und Aufschluß-ICP-OES/AAS an ausgewählten Alstersedimenten, die von der Umweltbehörde Hamburg aus den jeweiligen Gewässermitten entnommen wurden, zeigen die folgenden Abbildungen 7.22 bis 7.27. Trotz Schwierigkeiten der Gewinnung einer repräsentativen Teilprobe aus den z.T. im Urzustand (feucht) eingelagerten Proben der UB Hamburg stimmten fast alle hier untersuchten Elementgehalte der Slurry-GFAAS in den jeweils entsprechenden Fraktionen gut überein mit den als Richtwerte angenommenen Resultaten der Umweltbehörde. Leider gibt es zu diesen Richtwerten keine Angabe über die Standardabweichung. Die Werte der UB wurden aus der Partikelfraktion <63 µm gewonnen. Beim Ergebnisvergleich ist daher der Mittelwert der Slurry-GFAAS-Bestimmung der Fraktionen <63 µm (in der Grafik <40 µm und 40-63 µm) zu verwenden. Dies ist aufgrund der unterschiedlichen gewichtsmäßigen Verteilung der Fraktionen jedoch nur ein ungefährer Wert.

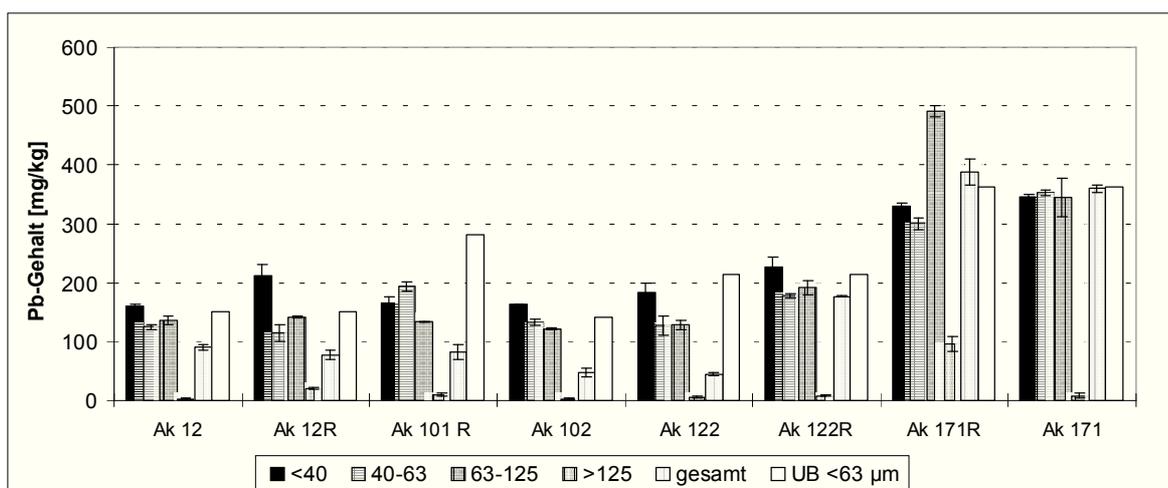


Abb. 7.22 : Bleigehalte verschiedener Korngrößenfraktionen (Alstersediment)

Tab. 7-6 : Übersicht über die untersuchten Proben aus Hamburger Gewässersedimenten (R = Rückstellprobe, * = UB-Daten von 1995 vorhanden, ¹ = kein Wassergehalt, da gefriergetrocknet)

Probenbezeichnung	UB-Bezeichnung	Datum der Probenahme	Ort der Probenahme (Gewässer, Straße)	Wassertiefe [cm]	Sedimenttiefe [cm]	Wassergehalt [%]
Be 4	Be 4	22.8.94	Bille, Möörkenweg		5-20	26,6
Be 61	Be 61	22.8.94	Bille, oberh. Serrahnwehr		5-20	17,9
Wan 1	Wan 1	23.3.94	Wandse, unterhalb Mönchsteich		5-20	13,5
BA MM	Ben 5	22.7.95	Berner Au, Meiendorfer Mühlenweg	30	1-9	10,7
Muc 4	Muc 4	6.10.94	Mühlenau, oberhalb Möhlenort		5-20	12,4
BA Ph	Ben 6	22.7.95	Berner Au, Pulverhofsweg	60	5	10,9
Wan Son	Wan 4	22.7.95	Wandse, Sonnenweg	20	3	5,1
Muc 0	Muc 0	6.10.94	Mühlenau, oberhalb Farnholdstraße		5-20	24,0
Fak Risp	Fak 1	22.7.95	Fangdiekgraben, nördl. Rispenweg	2-5	2	7,7
Fak 2	Fak 2	6.10.94	Fangdiekgraben, vor Mühlenau		5-20	16,9
Wan Nor	Wan 7	22.7.95*	Wandse, Nordmarkstraße	50-60	5	12,5
Dug	Dug 1	22.7.95	Düngelau, Kronsaalsweg	5-10	6	11,7
Muc 5	Muc 5	6.10.94	Mühlenau, Am Kapitelbuschweg		5-20	11,5
Muc 1	Muc 5	22.7.95	Mühlenau, Am Kapitelbuschweg	20	5	10,6
Dug 6	Dug 6	6.10.94	Düngelau, unterhalb Olloweg		5-20	10,0
Muc 2	Muc 2	22.7.95	Mühlenau, Steinwiesenweg	50	5	11,9
Kok 2	Kok 2	6.10.94	Kollau, Niendorfer Gehege		5-20	15,8
Kok 2	Kok 2	22.7.95	Kollau, Niendorfer Gehege	50	5	11,5
Muc 6	Muc 6	6.10.94	Mühlenau, vor Einmündung i.d. Kollau		5-20	14,6
Sas		22.7.95	Saselbek, Waldweg	40	10	11,1
Brüg	Amj 8	22.7.95*	Ammersbek, Brügkamp	50	5	20,4
Ak Wulks	Ae 1	22.7.95*	Alster, Wulksfelder Schleuse	50-80	8	11,3
Ak Reye	Ae 2	22.7.95*	Alster, Reye	50	5	11,0
Ak Trönd	Ae 7	22.7.95*	Alster, Tröndelstieg	50-80	10	16,9
Ak Mühl	Ae 8	22.7.95*	Alster, Mühlenteich/Struckholdt	50	4	10,9
Ak 101 R	Ak 101 R	15.11.94	Alster, unterhalb Sengelmanbrücke		5-20	- ¹
Ak 102	Ak 102	15.11.94	Alster, oberh. Deelbögebrücke		5-20	20,5
Ak 12	Ak 12	15.11.94	Alster, Winterhuder Brücke		5-20	24,3
Ak 12 R	Ak 12 R	15.11.94	Alster, Winterhuder Brücke		5-20	- ¹
Ak 12	Ak 12	22.7.95*	Alster, Hayns-Park, unterh. Tarpenbek	30	3-5	10,2
Ak 122	Ak 122	15.11.94	Alster, oberh. Krugkoppelbrücke		5-20	31,4
Ak 122 R	Ak 122 R	15.11.94	Alster, oberh. Krugkoppelbrücke		5-20	- ¹
Ak 171	Ak 171	15.11.94	Alster, Mundsburger Kanal		5-20	31,3
Ak 171 R	Ak 171 R	15.11.94	Alster, Mundsburger Kanal		5-20	- ¹
PA 2	-	5.7.95	Außenalster, Anleger Atlantic Hotel		5-20	32,9
PA 3	Au 162	5.7.95	Außenalster, vor Rabenstraße		5-20	36,1
PH 1	Mf 11	15.5.95	Moorfleeter Kanal		5-20	21,8
PH 3		15.5.95	Hovekanal		5-20	15,0
PH 8	Vh 10	15.5.95	Harburger Binnenhafen Mitte		5-20	25,4
PH 10	Trh 1	15.5.95	Travehafen		5-20	22,4

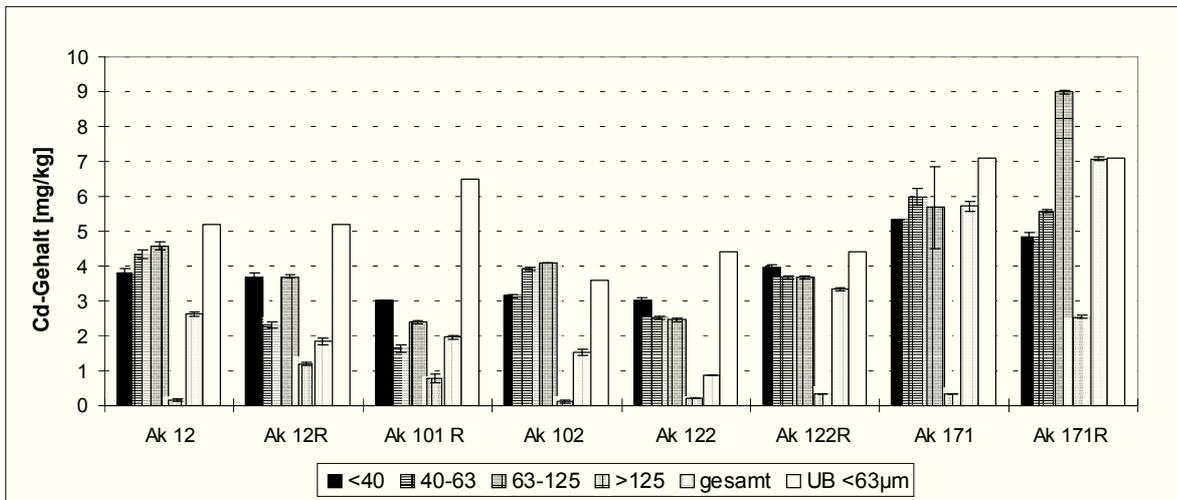


Abb. 7.23 : Cadmiumgehalte verschiedener Korngrößenfraktionen (Alstersediment)

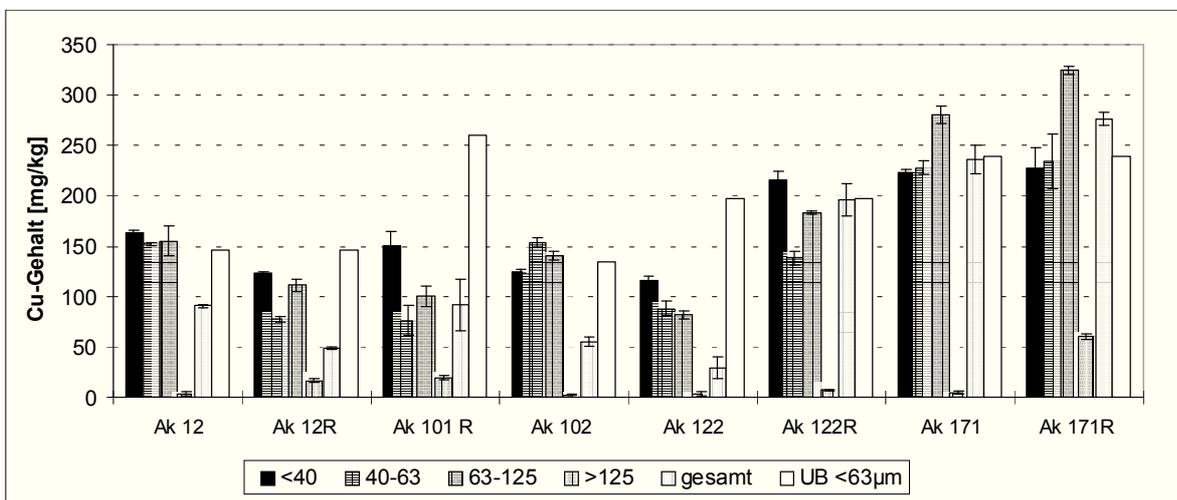


Abb. 7.24 : Kupfergehalte verschiedener Korngrößenfraktionen (Alstersediment)

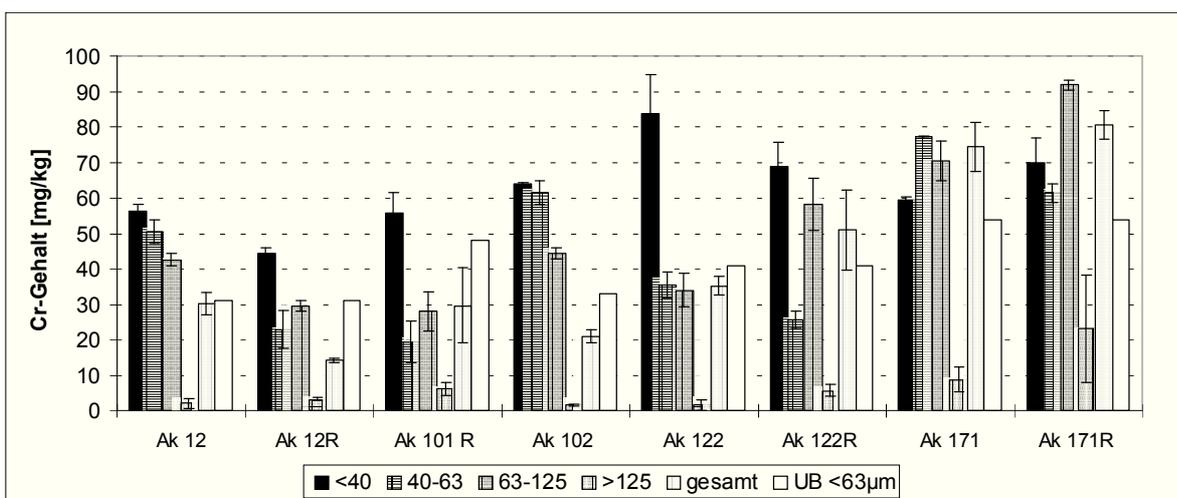


Abb. 7.25 : Chromgehalte verschiedener Korngrößenfraktionen (Alstersediment)

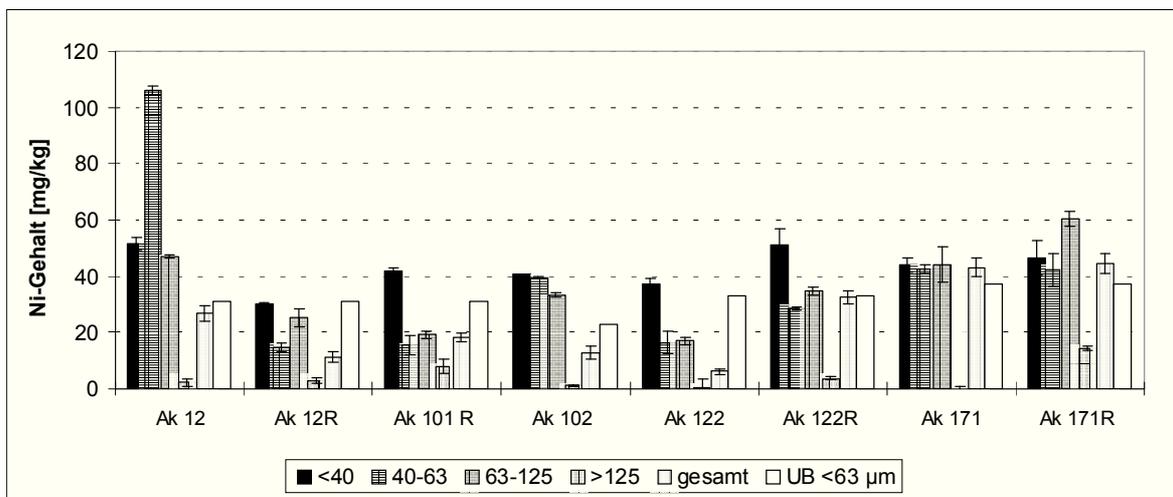


Abb. 7.26 : Nickelgehalte verschiedener Korngrößenfraktionen (Alstersediment)

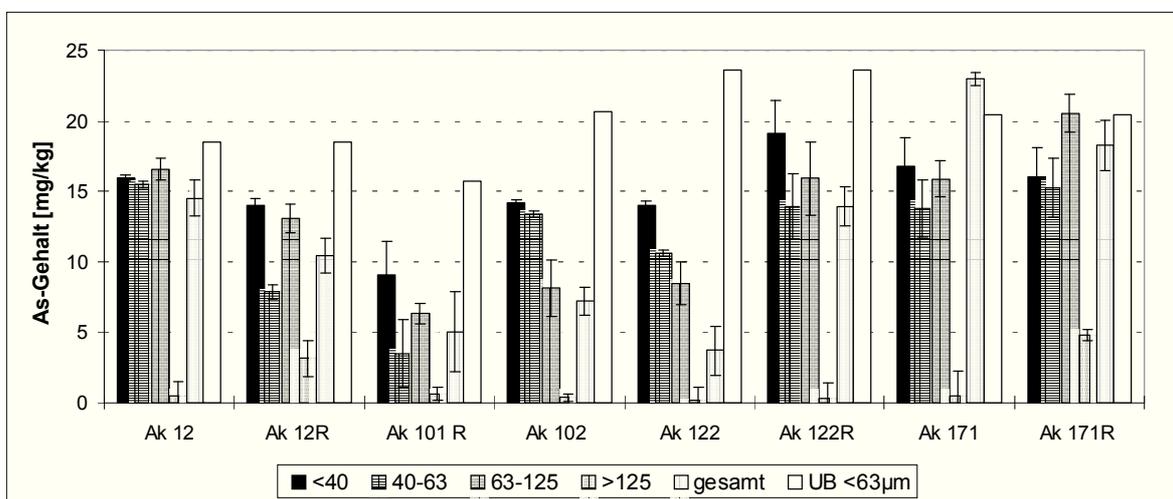


Abb. 7.27 : Arsengehalte verschiedener Korngrößenfraktionen (Alstersediment)

Die Problematik der Probenhomogenität zeigen z.B. die Ergebnisse der Kupferbestimmung in den Proben Ak 122 und Ak 122R. Die „R“-Proben sind sogenannte Rückstellproben, die gefriergetrocknet für eventuelle Nachanalysen eingelagert werden. Da beide Teilproben aus dem gleichen Probenmaterial entnommen sind, sollten die Analysenergebnisse nahezu identisch sein. Dieser „Idealzustand“ wird z.B. beim Kupfer in den Proben Ak 171 und Ak 171R erreicht, die vergleichbare Resultate aufweisen. Die Fehlerbalken der Slurry-GFAAS-Ergebnisse spiegeln die Reproduzierbarkeit der Messung mit der jeweils vorliegenden Probensuspension wider, machen hier jedoch keine Aussage über die Homogenität der Gesamtprobe. Die Werte der unterschiedlichen Korngrößenfraktionen zeigen, dass alle untersuchten Schadstoffelemente nicht nur in den feinsten Fraktionen konzentriert vorliegen. Dort sind sie häufig nur leicht angereichert, es konnte oft eine fast gleichmäßige Elementverteilung über die Partikelgrößen beobachtet werden. Nur die Fraktion >125 µm beinhaltet keine oder nur geringe Schadelementgehalte. Das bedeutet für die absoluten Metallgehalte, dass die Partikelgrößenfraktionen 40-125 µm in großem Maße zur Gesamtschadstoffbelastung eines Sedimentes beitragen.

Diese Beobachtung soll durch ein typisches Beispiel aus dem untersuchten Probenkollektiv belegt werden. Tab. 7-7 zeigt die berechneten Gesamtgehalte an Arsen in den einzelnen Fraktionen sowie den Anteil an der Gesamtprobe. Die weitaus größte As-Menge mit über 60 % des Gesamtarsens ist in der Fraktion 63-125 µm enthalten. Die restlichen 40 % liegen hier fast gleichverteilt in den Fraktionen 40-

63 µm und <40 µm vor. Die grobe >125 µm-Fraktion trägt demgegenüber nur zu 2 % zum Gesamtgehalt bei. Jedoch scheint nicht immer eine ähnliche Analytverteilung vorzuliegen, wie in den in dieser

Arbeit untersuchten Proben. SHIBER (1980) fand beispielsweise in marinen Sedimenten die größten Pb-, Zn- und Mn-Gehalte in den feinsten und groben Partikeln, während die dazwischenliegenden Fraktionen allgemein geringere Gehalte aufwiesen.

Tab. 7-7: Typische Analytverteilung in unterschiedlichen Fraktionen am Beispiel von Arsen im Alstersediment Ak 12

	<40 µm	40-63 µm	63-125 µm	>125 µm	Gesamtprobe
As-Gehalt [mg/kg]	15,96	15,5	16,56	0,5	14,51
Massenanteil [%]	9,95	12,46	34,87	42,72	100
Relativer As-Anteil der jeweiligen Fraktion [%]	16,70	20,31	60,74	2,25	100

7.2.3. Sediment der Alster und Nebenflüsse (Ufersediment)

Verschiebt sich die Probenahme in den Uferbereich, so kann eine Verschiebung der mittleren Partikelgröße zu höheren Werten erwartet werden, was sich auch bestätigte. Durch die relativ zum Ufer schnelle Strömungsgeschwindigkeit in der Mitte des Flusses findet der Transport von Schwebstoffen und anderen leichten Partikeln überwiegend in diesem Bereich statt, während die ruhigere Uferzone weniger feine Partikel aufweist. Abb. 7.28 zeigt eine Übersicht über die Korngrößenverteilung der untersuchten Sedimentproben.

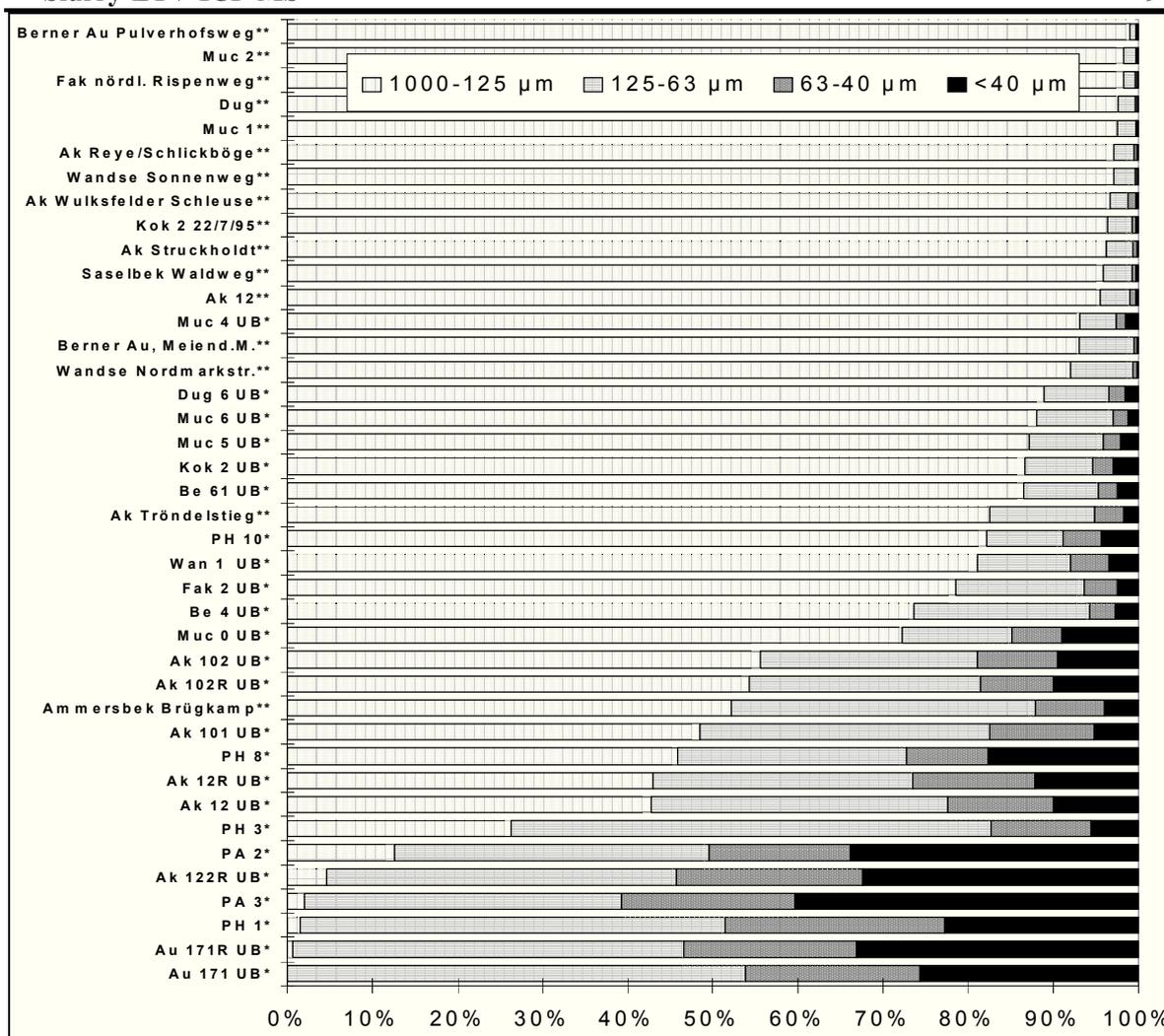


Abb. 7.28 : Korngrößenverteilung der untersuchten Hamburger Fluß- und Hafensedimentproben (*=Flußmittensediment, **=Ufersediment, Probenbezeichnungen s. auch Tab. 7-6)

Durch den hohen Grobanteil (von > 2 mm bis 125 µm) sollte - entsprechend Tab. 7-7 - von einer Verringerung der Schadstoffbelastung im Uferbereich (bezogen auf die Gesamtprobe in mg/kg) ausgegangen werden. Gleichzeitig ist das Ufersediment nicht so großen Konzentrationsschwankungen unterworfen wie das Sediment der Flußmitte und somit besser geeignet für eine Langzeitüberwachung. Die Grundvoraussetzung aller Sedimentanalysen, nicht nur bei Ufersedimentproben, ist nach KRAFT et al. (1996) jedoch immer eine repräsentative Probenahme.

Unter den gleichen Analyseparametern wie für die Elementbestimmung in Aerosolen konnten mit der ETV-ICP-MS nur bedingt richtige Ergebnisse für die Analyse von Sedimentslurries erreicht werden. ⁶³Cu bzw. ⁶⁵Cu, ⁶⁰Ni und ⁶⁴Zn bzw. ⁶⁶Zn werden durch die Argide von Natrium und Magnesium sowie von Calcium-Sauerstoff-Molekülonen gestört. Die Interferenz polyatomarer Ca-Spezies auf Nickel untersuchten TEMPLETON et al. (1994) in Serum- und Urinproben. Da besonders die Alkali- und Erdalkalielemente im Sediment in hohen Konzentrationen vorliegen, sind die Analysenergebnisse von Kupfer, Nickel und Zink um den Faktor 1,5 bis 8 größer als die erwarteten Werte. Auch von GRÉGOIRE et al. (1992) wurden bei der ETV-ICP-MS größere nicht-spektrale Interferenzen beobachtet als in der PN-ICP-MS.

Zur Bewertung der Analysenergebnisse ist in Tab. 7-8 eine Übersicht über die Hintergrundbelastung, Zielvorgaben des Umweltbundesamtes und ein Bewertungsschema für Sedimente in Anlehnung an MÜLLER (1979, 1981) dargestellt. Die Obergrenzen der I-sed-Klassen 1-5 ist jeweils das 2ⁿ-fache der

Hintergrundbelastung (n=I-sed). Als Hintergrundbezugsgröße wird oft der Tongesteinstandard von TU-REKIAN und WEDEPOHL (1961) verwendet. Ein Vergleich mit anderen anthropogen nicht beeinflussten Gesteinen zeigte weitgehende Übereinstimmung bis auf Ni und Cu, die in reinem Tongestein in höheren Gehalten vorliegen als in Mischsedimenten.

Tab. 7-8 : Hintergrundbelastung, Zielvorgaben und Bewertungsschema für Sedimente (Werte in mg/kg TS)

	I-sed 0	I-sed 1	I-sed 2	I-sed 3	I-sed 4	I-sed 5	I-sed 6	Zielvorgaben UBA
Arsen	<20	21-40	41-80	81-160	161-320	321-640	>640	-
Blei	<30	31-60	61-120	121-240	241-480	481-960	>960	100
Cadmium	<0,45	0,46-0,9	0,91-1,8	1,81-3,6	3,7-7,2	7,3-14,4	>14,4	1,2
Chrom	<30	31-60	61-120	121-240	241-480	481-960	>960	100
Kupfer	<30	31-60	61-120	121-240	241-480	481-960	>960	60
Nickel	<30	31-60	61-120	121-240	241-480	481-960	>960	50
Zink	<140	141-280	281-560	561-1120	1121-2240	2241-4480	>4480	200

Abb. 7.29 zeigt eine Übersicht der Ergebnisse der Ufersedimentuntersuchungen mittels Slurry-GFAAS. Die Grafik läßt schnell Schwerpunkte erkennen. Die Belastungsschwerpunkte sind oft elementspezifisch. Das Hafengebiet weist hohe Werte von As, Cr und Cu auf, während Blei dort nicht in sehr hohen Konzentrationen vorkommen. Cadmium ist nur im Harburger Binnenhafen stark erhöht. Die Sedimente der Mühlenau und der Düngelau im Westen Hamburgs sind mit den genannten Elementen außer As sehr stark kontaminiert. Chrom findet sich außerdem vermehrt in der unteren Berner Au.

Eine ausführliche Behandlung der Berner Au, die in die Wandse mündet und somit in die Alster fließt, besonders unter biologisch relevanten Gesichtspunkten, hat der B.U.N.D. Deutschland (1993) herausgegeben.

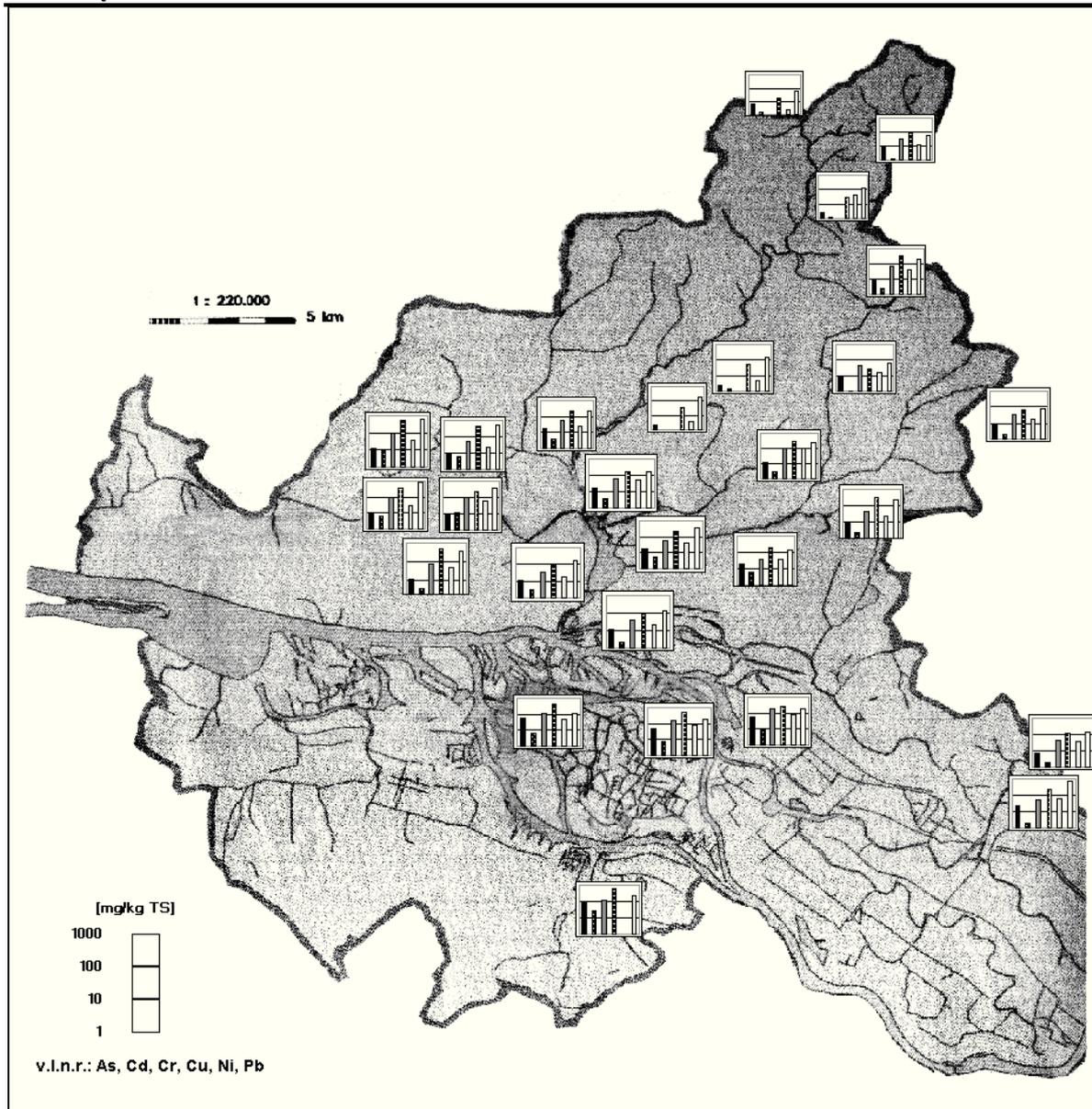


Abb. 7.29 : Schwermetallbelastung von Hamburger Gewässersediment (logarithmische Übersicht)

Mit den schnell zu generierenden Daten mittels Slurry-Techniken ist, wie gezeigt, ein sehr viel größeres Probenkollektiv zu bewältigen als mit Aufschlußverfahren. Damit kann auch der Fehler der nicht repräsentativen Probenahme verringert werden, indem mehrere Teilproben untersucht werden.

7.2.4. Sediment aus Hamburger Hafengewässern

Um eine Einschätzung der Leistungsfähigkeit der Feststoffmethoden zu erhalten, wurden Hamburger Hafen- und Alstersedimentproben untersucht, die z.T. erheblich mit Metallen und sichtbar mit organischen Stoffen (Öl u.a.) belastet waren. Die Proben, die mit einem Schlammgreifer aus Edelstahl von R. Wohnout (1996) entnommen und freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden, sind in Tab. 7-9 näher beschrieben. Besonders die Probe H8 wies einen hohen organischen Anteil auf.

Tab. 7-9 : Übersicht über die untersuchten Hafensedimentproben

Probenbezeichnung	Probenbezeichnung UB	Probenahmeort
A2 (Alster)	-	Anleger Hotel Atlantic
A3 (Alster)	Au 162	Außenalster, vor Rabenstraße
H1 (Hafen)	Mf 11	Moorfleeter Kanal
H3 (Hafen)	-	Hovekanal
H8 (Hafen)	Vh 10	Harburger Binnenhafen
H10 (Hafen)	Trh 1	Travehafen

Die Tab. 7-10 zeigt die Ergebnisse der Slurry-Analysen mittels GFAAS und ETV-ICP-MS im Vergleich zu den Aufschlußdaten (Mikrowellenaufschluß mit anschließender ICP-OES oder GFAAS-Bestimmung). Eine Probe ist in jeweils 6 Zeilen unterteilt, wovon die ersten drei die Ergebnisse der Korngrößenfraktion <63 µm oder <40 µm (falls UB-Daten nur mit <20 µm vorliegen) und die letzten drei Zeilen die Ergebnisse der Gesamtprobe - entweder berechnet (nur bei H10 ETV) oder gemessen - darstellen. Sämtliche Ergebnisse dieser Bestimmungen wurden gegen eine wäßrige Kalibration erzielt, es wurden weder Modifier noch interne Standards verwendet. Der Vergleich zeigt, dass die Gehalte der einzelnen Analyte von allen Methoden in den gleichen Größenordnungen gefunden werden. Mit der ETV-ICP-MS lassen sich auch Nebenbestandteile wie Mn, Zn oder Fe zusammen mit den Spurenelementen bestimmen. Bei den Ergebnissen der ölbelasteten Probe H8 liefert die ETV jedoch viel zu hohe Werte bei den Elementen Cu, Mn, Ni, Pb und Zn. Die weniger matrixabhängige Slurry-GFAAS lieferte, auch bei wäßriger Kalibration, jedoch ähnliche Ergebnisse wie die Aufschlußmethoden.

Tab. 7-10: Ergebnisse der Hafen- und Alstersedimentproben (*Probe A1 (Außenalster, Einmündung Mundsburger

Kanal) als UB-Referenzprobe zum Vergleich mit den Proben A2 und A3; alle Werte in mg/kg TS)

Probe	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
A2 <63 GF	12,5	3,2	51,7	158,9	-	179,1	200,5	-
A2 <63 ETV	24,3	4,0	103	225	1436,4	53	339	525
A1 <63 UB*	20,4	7,1	54	240	1530	37	363	1360
A2 ges GF	8,6	2,0	36,7	98,8	-	21,7	123,3	-
A2 ges ETV	-	2,6	64	166	598,2	39	294	256
A1 ges UB*	19,9	6,5	53	227	1430	34	330	1260
A3 <63 GF	15,4	4,0	42,6	156,9	-	26,6	165,4	-
A3 <63 ETV	-	2,4	73	197	-	38	380	1169
A3 <63 UB	-	-	-	-	-	-	-	-
A3 ges GF	22,5	5,0	53,8	185,0	-	30,2	285,5	-
A3 ges ETV	9,0	5,6	85,0	197,0	161,0	38,0	378,0	1170,0
A3 ges UB	-	-	-	-	-	-	-	-
H1 <40 GF	58,3	9,6	189,6	250,8	-	80,0	169,6	-
H1 <40 ETV	26,1	6,6	212,5	260,3	1333,8	135,0	169,8	1553,7
H1 <20 UB	71,7	13,2	142	685	2180	56,2	546	1490
H1 ges GF	37,1	3,9	105,8	113,5	-	38,6	67,1	-
H1 ges ETV	16,1	4,1	124,9	138	462,2	52	101,5	717,8
H1 ges UB	57,6	7,3	70,3	430	1610	39,8	211	788
H3 <63 GF	20,1	2,0	49,5	97,8	-	38,3	50,8	-
H3 <63 ETV	17,3	3,3	44	78,5	1519,6	36,6	55,5	841,1
H3 <63 UB	-	-	-	-	-	-	-	-
H3 ges GF	12,3	2,5	27,9	61,5	-	24,6	41,1	-
H3 ges ETV	1,7	1,0	20,7	40,2	433,1	11,3	26,1	119,4

Fortsetzung Tab. 7-10

Probe	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
H3 ges UB	-	-	-	-	-	-	-	-
H8 <40 GF	91	24,3	116,2	613,6	-	-	226,1	-
H8 <40 ETV	153,9	22	224,6	3045,6	1692	308	1821,4	10024
H8 <20 UB	140	29,1	137	614	679	81,6	1300	4440
H8 ges GF	55,2	11,7	82,3	493,3	-	-	145,0	-
H8 ges ETV	74,6	10,5	55,9	2111	658,3	91,7	1269,3	5297
H8 ges UB	59	11,6	61,4	251	467	45,5	610	1860
H10 <40 GF	52,7	6,3	106,8	446,1	-	44,7	123,8	-
H10 <40 ETV	76,2	7,4	226	574,7	691,5	121,7	388	2251,9
H10 <20 UB	109	14,6	186	450	1620	76,5	300	1790
H10 ges GF	41,4	4,3	70,8	286,8	-	38,5	84,1	-
H10 ges ETV	30,6	1,6	63,4	238,5	429,2	51,9	117,5	734
H10 ges UB	28,4	3,9	42,5	138	466	27	84	456

7.2.5. Korngrößenabhängigkeit der Analytverteilung

Aufgrund der pro Gewichtseinheit größeren Oberfläche der kleineren Partikel ist deren Adsorptionsfähigkeit ebenfalls wesentlich erhöht und somit ein Anstieg der Schwermetallgehalte in den unteren Partikelgrößenklassen zu erwarten, wie schon oft veröffentlicht wurde (MÜLLER, 1981, MICHELS, 1982 u.a.). Dieses Ergebnis konnte bestätigt werden, es traf auf alle untersuchten Elemente und fast alle Proben uneingeschränkt zu. Der Konzentrationsanstieg in den kleinen Partikeln ist für Proben mit hohen Anteilen an grobkörnigen Fraktionen wesentlich geringer oder nicht mehr erkennbar. Dies ist z.B. der Fall bei den untersuchten Ufersedimenten, bei denen für sehr viele Proben gewichtsmäßig nicht die kleineren Partikelfraktionen dominierend sind. Ob in diesen Fällen, die bei der in dieser Arbeit durchgeführten Ufersedimentprobenahme häufig auftraten, der Gehalt der Fraktion <40 µm noch aussagekräftig für die toxikologische Bewertung des Untersuchungsmaterials ist, kann anhand einer Auswertung des Datenkollektivs „Ufersediment“ im Vergleich zum Kollektiv „Flußmittensediment“ beurteilt werden. In Tab. 7-11 ist dieser Vergleich zusammengefaßt.

Tab. 7-11 : Vergleich der Schadstoffanteile in unterschiedlichen Partikelfraktionen (*U=Ufersediment, M=Sediment aus der Flußmitte)

Probe*	Anteil <40 µm [%]	Anteil 40-63 µm [%]	Anteil 63-125 µm [%]	Anteil >125 µm [%]
As (U)	10,6	5,0	11,0	73,4
As (M)	21,5	13,4	36,0	29,1
Cd (U)	10,0	5,9	16,8	67,3
Cd (M)	19,2	14,4	39,2	27,2
Cr (U)	12,6	7,6	15,5	64,2
Cr (M)	25,5	14,7	37,0	22,8
Cu (U)	6,5	9,6	16,3	67,6
Cu (M)	22,3	14,8	39,0	24,0
Ni (U)	8,4	8,7	12,6	70,3
Ni (M)	24,4	15,6	34,8	25,1
Pb (U)	9,2	7,0	14,4	69,3
Pb (M)	22,0	15,2	38,6	24,2

Die Tabelle, die die jeweiligen Mittelwerte aller untersuchten Proben beinhaltet, zeigt den oben beschriebenen Sachverhalt deutlich. Unabhängig vom Analytelement sind die prozentualen Anteile der Metalle im Ufersediment mindestens um den Faktor zwei geringer (für die Partikelgrößenfraktionen bis 125 µm). Aufgrund des hohen Anteils der großen Partikel im Ufersediment befinden sich die größten Analytanteile in der Fraktion 125 µm-1 mm. Aber auch im Flußmittensediment dürfen für die Gesamtbelastung die Fraktionen >63 µm nicht ignoriert werden, da dort im Mittel ca. 60% des Gesamtmetallgehaltes zu finden ist.

7.2.6. Zusammenfassung und Bewertung

Die verwendeten Feststoffmethoden Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS bieten die Möglichkeit, schnell und unkompliziert viele Proben zu analysieren, was besonders in der Sedimentanalytik und anderen Bereichen wichtig ist, in denen das Probenmaterial starke Inhomogenitäten aufweisen kann. Mit der ETV-ICP-MS ist dabei auch die Bestimmung von Nebenbestandteilen zusätzlich zu den Spurenelementen möglich. Wegen der höheren Matrixempfindlichkeit sollten mit der ETV-ICP-MS nur solche Proben analysiert werden, bei denen der Einfluß der Matrix bekannt, ohne Einfluß auf das Resultat oder durch eine entsprechende Kalibration zu bewältigen ist.

Mit den schnell zu generierenden Daten mittels Slurry-Techniken ist ein sehr viel größeres Probenkollektiv zu bewältigen als mit Aufschlußverfahren. Damit kann auch der Fehler der nicht repräsentativen Probenahme verringert werden, indem mehrere Teilproben untersucht werden.

Insgesamt bietet sich entsprechend den Ergebnissen der Aerosolproben eine gute Möglichkeit, den Aufschluß zu umgehen und Elementgehalte in Feststoffproben mittels Slurry-Technik richtig und über mehrere Größenordnungen (ETV) zu bestimmen.

7.3. Thalliumanalysen mit der Slurry-Zeeman-GFAAS

7.3.1. Problemstellung

Thallium ist ein hoch ökotoxisches Schwermetall, das erst in den siebziger Jahren, als in Lengerich/Nordrhein-Westfalen hohe Konzentrationen durch Emission aus einem Zementwerk auftraten und zu Vergiftungen bei Pflanzen und Tieren führten, zunehmendes Interesse erlangt hat (SPERLING, 1982, KLEINHORST, 1980). Es gibt viele Möglichkeiten der Thalliumbestimmung, wobei Thallium in der AAS eher als problematisch zu untersuchendes Element gilt. Jedoch gibt es eine steigende Zahl von Veröffentlichungen, die sich mit der Thalliumbestimmung in verschiedensten Matrices befassen: Thallium in Cadmium und Blei untersuchten FAZAKAS et al. (1983), Thalliumanalysen in Kobalt- und Nickellegierungen wurden von KUJIRAI et al. (1979) durchgeführt, BERGER (1982) bestimmte Thallium in verschiedenen umweltrelevanten Proben. LOCHER und RECHENBERG (1982) untersuchten Thallium in Zementwerkproben, LUKASZEWSKI und ZENBRZUSKI (1992) umgingen Interferenzen bei der Thalliumbestimmung in Böden mit der DPASV durch Abtrennung mittels Fließinjektion und EDTA, wobei sie zuvor einen Druckaufschluß der Proben durchführten. POHL (1993) untersuchte den Effekt von NaCl, KCl und CaCl₂ auf die Tl-Bestimmung in Flugaschestandards. IVANOVA et al. (1994) bestimmten Thallium, Arsen und Cadmium in Böden und Sedimenten mit der FAAS nach simultaner Extraktion mit Carbodithioaten. ASAMI et al. (1996) wiesen Thallium nach Extraktion in Böden nach und NIXON et al. (1996) verwendeten die ICP-MS für klinische Routineuntersuchungen von Vollblut und Urin auf Thallium. Auch die Feststoff-GFAAS eignet sich zur Thalliumbestimmung z.B. in Nickellegierungen (IRWIN, 1990), in Kohle und Flugasche (BRADSHAW et al., 1989), in anorganischen Proben eines Zementwerkes (ESSER, 1986), in hochreinem Gallium (HILTENKAMP, 1988), in Böden und Sediment (LOPEZGARCIA et al., 1996). Störende Elemente bei der AAS-Bestimmung von Thallium, die zu Minderbefunden führen, sind Calcium, Eisen, Magnesium und Phosphor (SAGER, 1996). Die Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) verwendeten ORESHKIN et al. (1995) zur Thallium-

bestimmung in Wässern und Schwebstoffen.

Eine kleine Literaturübersicht zur Thalliumbestimmung mittels Atomabsorptionsspektrometrie findet sich bei KERL (1994).

Wegen der starken Toxizität des Thalliums und der Fähigkeit, sich bei bestimmten technischen Verfahren im Produktionsprozeß anzureichern, ist die Analyse von sehr geringen Konzentrationen wichtig geworden, die selbst mit der empfindlichen Atomabsorptionsspektrometrie kaum erreicht werden können. Zusätzlich ist auch die Thalliumbestimmung in Proben mit einem hohen, bei der Messung störenden Matrixgehalt eine Herausforderung für spektrometrische Methoden. Thalliumkonzentrationen im ng/L-Bereich oder unterhalb von 0,1 µg/g sind nur nach Anreicherung bestimmbar, wobei zeitgleich mit der Anreicherung eine Matrixabtrennung erfolgen kann (KERL, 1994). Diese Konzentrationsbereiche sind mit der Slurry-GFAAS jedoch nicht erreichbar, dennoch ist die Bestimmungsgrenze des Thalliums mit dieser Methode beachtlich, wenn man den teilweise extrem hohen Matrixanteil der untersuchten Proben berücksichtigt. Für eine Routineeinsatzfähigkeit der Slurry-GFAAS, z.B. zur Untersuchung von Bodenproben, sollten jedoch Thalliumgehalte von 0,1-0,5 mg/kg sicher bestimmt werden können. (Ein Erlaß des baden-württembergischen Ministeriums für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten (1980) gibt als tolerierbare Obergrenze 1 mg/kg Boden an, Anbau von gewissen Gemüsesorten sollte nach diesem Erlaß nicht auf Böden mit Thalliumgehalten über 5 mg/kg durchgeführt werden.)

In dieser Arbeit wurden Standardreferenzmaterialien und reale Proben aus einem Zementwerk untersucht, wobei ein Konzentrationsbereich von 0,1 bis 60 µg Thallium je Gramm Feststoff abgedeckt wurde. Die Proben wurden an zwei Zeeman-GFAAS-Systemen analysiert, am Zeeman/3030 mit inverser transversaler Zeeman-Untergrundkorrektur und longitudinaler Heizung sowie am 4100ZL mit inverser longitudinaler Zeeman-Untergrundkorrektur und transversaler Heizung, beide Geräte von der Fa. Perkin-Elmer.

7.3.2. Ergebnisse der Untersuchungen von Flugasche und Zementproben

Die Thalliumanalysen von Flugaschestandard NBS 1633a (Thalliumgehalt : 5,7±0,2 µg/g) mit der Slurry-GFAAS dienten zur Methodenentwicklung und -überprüfung. Die am besten geeigneten Bedingungen wurden durch Verwendung von Pyroplattformrohren und 25 µg Palladium als Modifier erreicht.

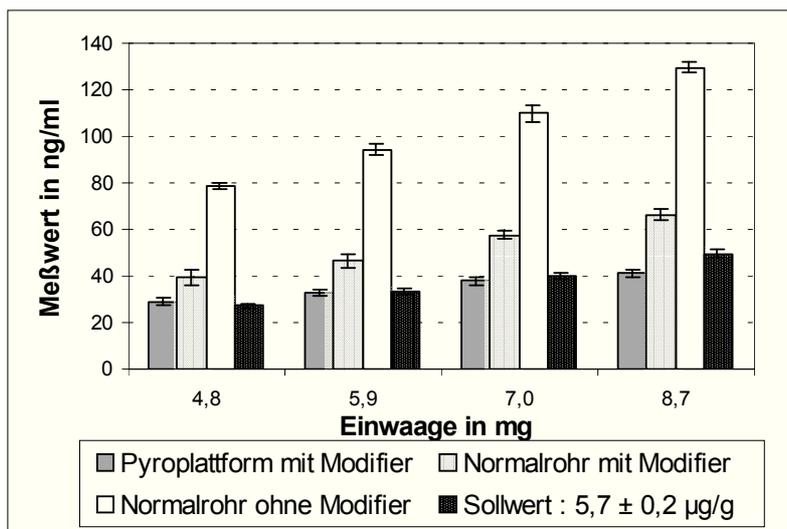


Abb. 7.30 : Ergebnisse der Methodenoptimierung am Zeeman/ 3030 mit Flugasche-Standard NBS 1633a. Modifier : 11 µg Pd

Die Meßergebnisse des festen Standardreferenzmaterials NBS 1633a gegen wäßrige Standards hingen stark von den verwendeten Bedingungen ab. Ein Beispiel dafür zeigt Abb. 7.30, die die Analysenergebnisse bei verschiedenen Rohrtypen, Einwaagen und Modifiereinsatz am Zeeman/3030 darstellt.

Die verwendeten optimierten Ofenprogramme an beiden verwendeten Geräten sind in Tab. 7-12 zusammengefaßt.

Tab. 7-12 : Übersicht über die verwendeten Bedingungen zur Thalliumbestimmung mit der Slurry-GFAAS, *Standardpyrrohr für 4100ZL mit integrierter Plattform

	PE Zeeman/3030	PE 4100ZL
Trocknung		
Temp.[°C]/ramp time [s]/hold time [s]/Gasstrom [mL/min]	140/10/30/300	130/20/20/250
Veraschung		
Temp.[°C]/ramp time [s]/hold time [s]/Gasstrom [mL/min]	1000/10/10/300	500/10/10/250
Atomisierung		
Temp.[°C]/ramp time [s]/hold time [s]/Gasstrom [mL/min]	2000/0/4/0	1800/0/3/0
Ausheizen		
Temp.[°C]/ramp time [s]/hold time [s]/Gasstrom [mL/min]	2650/1/2/300	2400/1/2/250
Probenvolumen [μL]		
Modifier/Modifiervolumen [μL]	Pd 2,5 g·L ⁻¹ /10	Pd 2,5 g·L ⁻¹ /10
Rohrtyp	Pyroplattform	Pyroplattform*
Wellenlänge [nm]	276,8	276,8
Lampentyp	EDL	EDL, moduliert
Spaltbreite [nm]	0,7	0,7
Kalibrationslösungen [$\mu\text{g/L}$]	50/100/150/200	50/100/150

Die Ergebnisse mit der optimierten Methode am Zeeman/3030 (inverser transversaler Zeeman-Effekt)

zeigt Abb. 7.31. Der Einwaagebereich wurde dabei von 0,8 bis fast 26 mg pro Milliliter maximal ausgeschöpft, wobei jedoch keine Einwaageabhängigkeit der Ergebnisse zu erkennen ist, wie sie oftmals bei Einwaagen jenseits von 10 mg/mL beobachtet werden (RICHTER, 1992). Das Ausbleiben dieser besonders für anorganische Proben charakteristischen Abweichung ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die hohe Flüchtigkeit des Thalliums, das zumal adsorptiv auf den Flugaschepartikeln gebunden ist, sowie auf die geringen Korngrößen des Referenzmaterials NBS 1633a zurückzuführen.

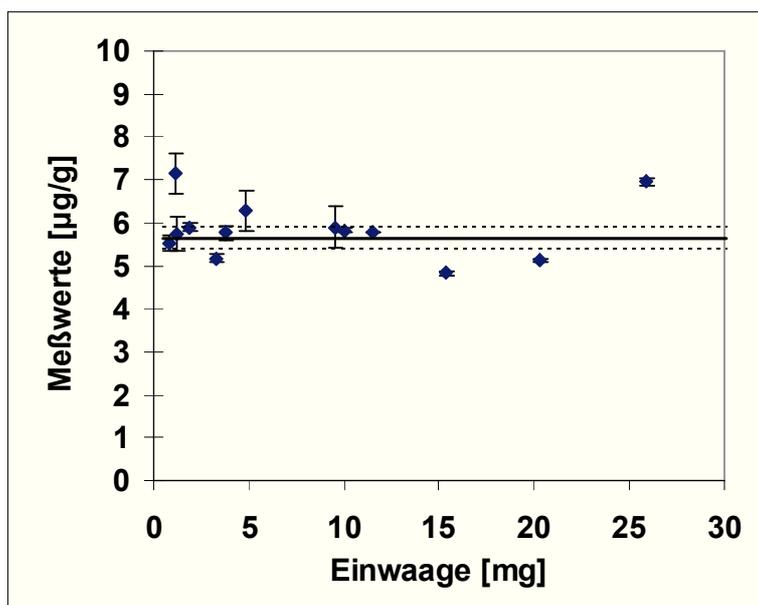


Abb. 7.31 : Thalliumbestimmung mittels Slurry-GFAAS in Flugasche-standard NBS 1633a (Gehalt $5,7 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$ Tl) bei Einwaagen von 0,8 bis 25,9 mg/mL mit dem Zeeman/3030

Es wurden Proben aus unterschiedlichen Bereichen eines Zementwerkes mit der Slurry-GFAAS auf Thallium untersucht. Je nach Probenahmeort unterschieden sich bei den Proben die grob angegebenen Gehalte an Thallium, wie in Tab. 7-13 zu sehen ist. Die Richtwerte wurden durch einen offenen HNO_3/HF -Aufschluß gewonnen.

Tab. 7-13 : Zementproben für die Thalliumanalysen mittels Slurry-GFAAS.

¹ Perkin-Elmer 4100 ZL

² Perkin-Elmer Zeeman/3030

Probenbezeichnung	Thallium-Richtkonzentration [mg/kg]	Slurry-GFAAS-Wert ¹ [mg/kg]	Slurry-GFAAS-Wert ² [mg/kg]	Aufschluß-GFAAS-Wert nach (KERL) [mg/kg]
EGR (Elektrogasreinigungsanlage)	50 - 60	51,9 ± 6,5	49,5 ± 2,8	53,9
ZGS (Zwischengasstaub)	1 - 5	3,45 ± 0,25	2,65 ± 0,7	3,4
AGG (Aufgabegut)	0,1 - 1	0,55 ± 0,09	-	0,32

Während die Nachweisstärke und die Untergrundkompensation des transversalen Zeeman-Systems Zeeman/3030 nicht zur Bestimmung der Probe mit dem niedrigsten Thalliumgehalt (AGG) geeignet ist, wird mit dem transversal geheizten Ofen des 4100ZL sogar der hohe Untergrund kompensiert, der durch Einwaagen von 20 bis 40 mg/mL hervorgerufen wird.

7.3.3. Verfahrenskenngrößen

Die relativen **Nachweisgrenzen** der Thalliumbestimmung mit der GFAAS liegen bei 0,8-6 µg/L oder 16-120 pg absolut. Diese Werte gelten für mit einer Pipettierung ohne Anreicherung durchgeführte Messungen von wäßrigen Tl-Standardlösungen (KERL, 1994) auf dem 4100ZL bzw. dem PE 5000 mit Untergrundkompensation über Kontinuumsstrahlung. Beim transversalen Zeeman-Gerät liegt die Nachweisgrenze bei 2 µg/L oder 40 pg absolut.

Mit Slurry-GFAAS liegt trotz des hohen Matrixanteils der Proben die relative **Bestimmungsgrenze** für das Flugasche-SRM NBS 1633a bei 3,1 µg/L (20 µL-Aliquot) oder 16 pg absolut. Die relative Bestimmungsgrenze für die Zementprobe „AGG (Aufgabegut)“ beträgt 3,8 µg/L (20 µL-Aliquot) oder 19 pg absolut. Diese Werte sind aus der Funktion Einwaage vs. Meßwert abgeschätzt und erlauben daher eine realistische Bewertung der Bestimmungsgrenzen, da die realen Meßwerte eher im Sinne einer Normalverteilung streuen als die Blindwerte (FUNK, 1985), woraus üblicherweise die Nachweisgrenzen/Bestimmungsgrenzen berechnet werden.

Anreicherungsverfahren, wie z.B. die Verwendung von Kationenaustauschern sind der Slurry-GFAAS in der Nachweisgrenze nur dann weitaus überlegen, wenn der Matrixanteil der Proben gering ist. Aufgrund des hohen Matrixanteils in den Zementproben konnte KERL (1994) wegen Überlastung der verwendeten Kationenaustauscher nur eine Anreicherung um den Faktor 3 erreichen. Bei Mineralwasserproben konnten jedoch Tl-Bestimmungen im untersten ng/L-Bereich erfolgreich durchgeführt werden.

7.3.4. Zusammenfassung und Bewertung

Die Slurry-GFAAS (mit inverser longitudinaler Zeeman-Untergrundkompensation) ist eine schnelle und gute Methode zur Thalliumbestimmung in den untersuchten Feststoffproben. Bei den verwendeten Zementproben und dem Flugasche-SRM NBS 1633a konnte Thallium in Konzentrationen von 60 µg/g bis 0,1 µg/g richtig gegen wäßrige Standardlösungen bestimmt werden. Trotz des hohen Matrixgehaltes der Zementproben (u.a. Ca, Fe) und der Flugasche (SiO₂) konnten Feststoffkonzentrationen bis 40 mg/mL (4 Gew.%) problemlos bestimmt werden.

7.4. Untersuchungen zur Elementanalytik in Papiersorten

7.4.1. Problemstellung

Als Quelle für Schwermetalle in Papieren können in Frage kommen nach BRECHTEL (1997)

- Faserstoffe (Zellstoff, Holzstoff, Altpapier),
- Füllstoffe und Streichpigmente (z.B. China-Clays, CaCO₃-Mineralien u.s.w.),
- Fabrikationshilfsstoffe,
- Frischwasser
- und Druckfarben.

Während die vier ersten Quellen bei der Papiererzeugung die größte Rolle spielen, ist der letzte Punkt besonders wichtig für das Papierrecycling.

Allgemeine Untersuchungsmethoden für Papier- und Zellstoff und deren Inhaltsstoffe können z.B. bei SCHWALBE (1920) oder BROWNING (1969) nachgelesen werden. Hierbei kommen zur Probenvorbereitung u.a. Extraktion, Mahlen, Schneidmahlen und Mischen zur Anwendung. Die **Elementanalytik** in Papier- und anderen Zellstoffmatrizes ist mit konventionellen Methoden nur dann befriedigend durchzuführen, wenn die Probe vollständig in Lösung gebracht werden kann. Hierfür ist jedoch besonders bei etwas festeren oder stärkeren Papiersorten ein Aufschluß sehr langwierig (oft mehrere Tage), wobei mit steigender Dauer ebenfalls die Wahrscheinlichkeit einer Kontamination - besonders bei offenen Aufschlüssen - oder von Elementverlusten wächst. Hier kann die Feststoffanalyse mittels Slurry-Technik eine Möglichkeit bieten, die Proben schnell und nachweisstark zu untersuchen. Natürlich sind bei der Frage nach der Qualität einer bestimmten Papiersorte oftmals Elemente und Verbindungen interessant, die im Prozent- oder Promillebereich vorkommen. Dann sind weniger empfindliche Methoden besser geeignet als die GFAAS, obwohl auch hier wieder die Frage nach der Aufschlußmethode vor der eigentlichen Messung steht. Eine weitere Möglichkeit besteht aber in einigen Fällen durch die Verwendung der Slurry-ETV-ICP-MS, die einen größeren Arbeitsbereich als die GFAAS aufweist. Bei speziellen Papiersorten sind jedoch auch kleinste Metallgehalte von Bedeutung : bei Fotopapieren, Filterpapieren, Verpackungsmaterialien auf Zellstoffbasis und elektrisch leitenden Papieren (BROWNING, 1969). Hier kann die Slurry-GFAAS eine Möglichkeit bieten, interessierende Spurenelemente wie Kupfer, Eisen, Barium, Chrom und Mangan aufschlußfrei zu untersuchen. So werden z.B. Fotopapiere mit Bariumsulfat „barytisiert“, um das Eindringen der fotografischen Emulsionen in das Papier zu verhindern (SOLBRIG, 1956).

Da die „wahren“ Analytgehalte der hier untersuchten Papierproben nicht bekannt waren und kein entsprechendes Standardreferenzmaterial zur Verfügung stand, kann an dieser Stelle keine Aussage über die Richtigkeit der verwendeten Analysemethoden gemacht werden. Der hier vorgestellte Methodenvergleich zeigt vielmehr die Möglichkeiten und Grenzen der verwendeten „neuen“ Feststoffverfahren gegenüber der Aufschlußtechnik auf.

7.4.2. Untersuchungsmaterial und Probenvorbereitung

Untersuchungsobjekte waren sechs verschiedene (Photo)archivpapierproben, die freundlicherweise von Dr. F.-B. Meyberg vom Institut für Angewandte Analytik GmbH zur Verfügung gestellt wurden. Die weißen und grauen Proben hatten Stärken von 0,5 bis 1,4 mm und waren gekennzeichnet als gepuffert oder ungepuffert. (Bei der Papierfabrikation wird oft aus verschiedenen Gründen saures Aluminiumsulfat zugefügt. Die Säure führt jedoch u.a. zu einem verstärkten Celluloseabbau und beeinflusst auch das Trocknungsverhalten von Tinten. Daher muß bei Verwendung des Materials als Foto-, Filter-, Indikator-, Offset- oder Nahrungsmittelpapier der pH-Wert möglichst neutral sein, was man durch Zugabe

von CaCO₃ oder anderen Alkalien erreichen kann. Die Puffereigenschaft hatte jedoch keine Auswirkungen auf die Ergebnisse bei den hier durchgeführten Untersuchungen.)

Die Papier und Kartonproben wurden mehrmals zerrissen, und eine 10minütige Zerkleinerung in einer Achatkugelmühle ergab das Ausgangsmaterial für die Slurry-Untersuchungen.

In Tab. 7-14 ist eine Übersicht über das Probenmaterial in der ursprünglichen Form und nach der Zerkleinerung gezeigt (lichtmikroskopische Auswertung).

Aufgrund von starker elektrostatischer Aufladung der Papierfasern konnte die Einwaage nicht direkt in das Autosamplergefäß erfolgen. Gute Erfahrungen wurden mit der Einwaage in aus Aluminiumfolie hergestellte Behältnisse gemacht, die vor und während des Wägevorganges geerdet wurden.

Tab. 7-14 : Ergebnis der mikroskopischen Auswertung der gemahlene Papierproben

Probennummer	501-1	501-2	501-3
Beschreibung	Photoarchivkarton, weiß, ungepuffert, 0,5 mm stark	Schachtelkarton, grau, ungepuffert, 300 g/m ² , 0,5 mm stark	Photoarchivkarton, weiß, ungepuffert, 0,5 mm stark
nach Zerkleinerung	-überwiegend < 50 µm -vereinzelt längere Fasern (20 x max.600 µm) -Reste max. 200x200µm	-überwiegend < 20 µm -vereinzelt längere Fasern (20 x max.1000 µm) -Reste max. 200x200µm	-überwiegend < 125 µm -vereinzelt längere Fasern (20 x max.600 µm) -Reste max. 200x200µm
Probennummer	541-1	541-2	541-3
Beschreibung	Archivkarton, grau/weiß, 1,4 mm stark	Archivkarton, grau, 300 g/m ² , 0,5 mm stark	Archivkarton, weiß, 0,5 mm stark
nach Zerkleinerung	-überwiegend < 100 µm -vereinzelt längere Fasern (20 x max.200 µm) -Reste max. 200x200µm	-meist < 100 µm -viele längere, dünne Fasern (10 x max.1000 µm) -Reste max. 200x200µm	-meist < 50 µm -meist kurze, dicke Fasern (20 x max.200 µm) -vereinzelt längere Fasern (max. 600 µm)

7.4.3. Ergebnisse der Untersuchungen

Als Analytelemente wurden Eisen und Kupfer gewählt. Der Chrom und Mangangehalt der untersuchten Papiersorten lag unterhalb von 7 µg/g (Cr) und zwischen 2 und 10 µg/g (Mn), wie die Untersuchungen mittels Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS übereinstimmend ergaben.

Die Eisenbestimmung wurde bei drei verschiedenen Wellenlängen durchgeführt, 248,3 nm, 302,1 nm und 252,7 nm, die eine relative Empfindlichkeit von 5,1:2,8:1 aufweisen. Die Ergebnisse bei der empfindlichsten Eisenlinie bei 248,3 nm sind sehr unterschiedlich. Nur bei den Archivkartonproben 501-2 und 501-3 lagen die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Aufschlußwerten, während die Resultate anderen Proben 200 bis 700 mg/kg davon differierten. Die Messungen bei 302,1 nm zeigten einen ähnlichen Verlauf, sie unterschieden sich jedoch „nur“ bis maximal 500 mg/kg. Die Resultate der Bestimmungen bei 252,7 nm waren 10-25% höher als die Aufschlußwerte, Konzentrationen unterhalb 300 mg/kg konnten jedoch aufgrund der geringeren Empfindlichkeit bei dieser Wellenlänge nicht mehr richtig bestimmt werden.

Die Ergebnisse der Eisen- und Kupferbestimmungen in den Papierproben sind in Abb. 7.32 und Abb. 7.33 dargestellt.

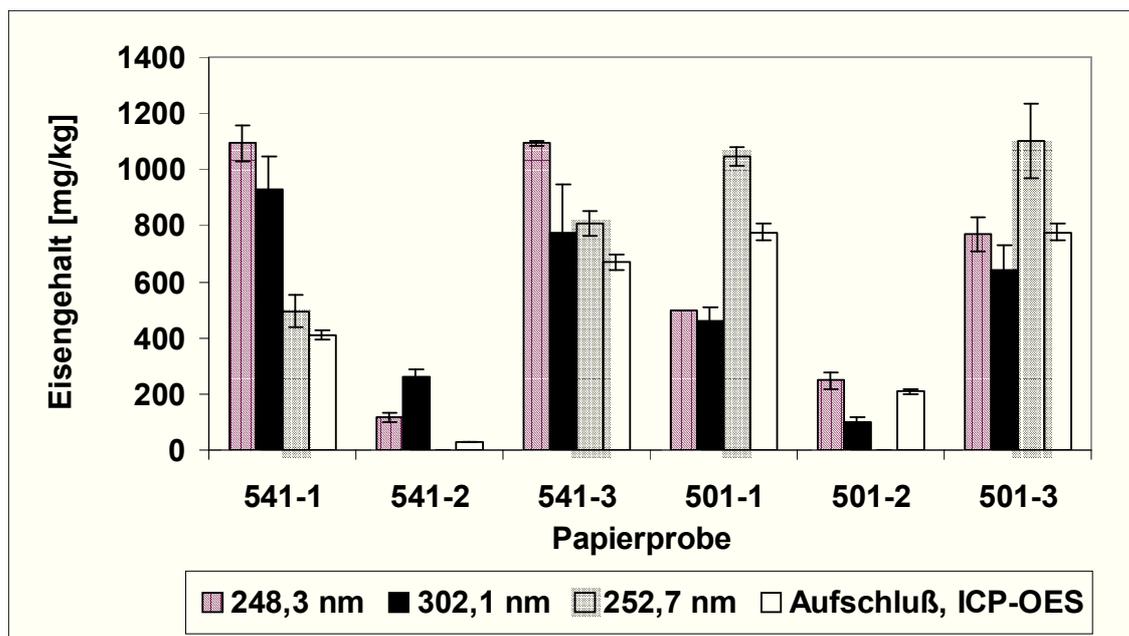


Abb. 7.32 : Ergebnisse der Eisenbestimmung in Papierproben mit der Slurry-GFAAS bei verschiedenen Wellenlängen im Vergleich zu den Aufschlußwerten (ICP-OES (MEYBERG, 1995/96))

Kupfer wurde bei der empfindlichsten Wellenlänge bei 324,7 nm bestimmt. Wie aus den Ergebnissen zu sehen ist, die in Abb. 7.33 gezeigt sind, sind die Aufschlußwerte sowohl mit der Slurry-GFAAS als auch mit der Slurry-ETV-ICP-MS über den untersuchten Gehaltsbereich von unter 5 mg/kg bis 60 mg/kg konform.

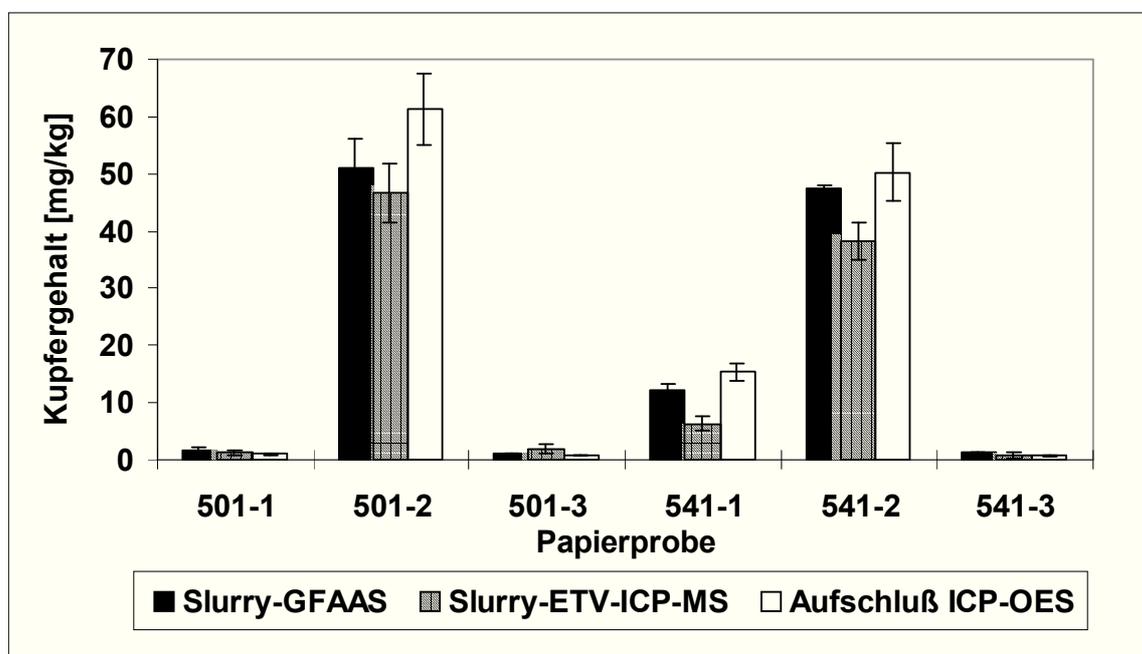


Abb. 7.33 : Ergebnisse der Kupferbestimmung in Papierproben mit der Slurry-GFAAS und der Slurry-ETV-ICP-MS im Vergleich zu den Aufschlußwerten (ICP-OES (MEYBERG, 1995/96))

7.4.4. Zusammenfassung und Bewertung

Mit der Slurry-Technik ist es möglich, auch Papierproben mit Stärken bis 1,4 mm durch ein spezielles, aber einfaches Probenvorbereitungs- und Wägeverfahren ohne langwierigen naßchemischen Aufschluß und die damit verbundenen möglichen Elementkontaminationen und -verluste auf Schwermetalle wie Eisen, Kupfer, Chrom und Mangan zu untersuchen. Die Analysenergebnisse der Slurry-GFAAS und Slurry-ETV-ICP-MS stehen in guter Übereinstimmung mit den Werten, die mit der ICP-OES mit vorhergehendem Aufschluß erzielt wurden. Es muß jedoch noch einmal betont werden, dass hier die Aufschlußwerte nur als Vergleichswerte anzusehen sind und nicht als Referenzwerte, denn die Prozedur eines Säureaufschlusses ist mit vielen Fehlermöglichkeiten (von Kontaminationen bis zu Elementverlusten) behaftet. Dies gilt besonders bei diesen Papierproben, die nur äußerst schwierig in Lösung zu bringen waren.

Gerade die Multielementfähigkeit der Slurry-ETV-ICP-MS kann die Analysendauer der Spurenelementbestimmung einer Papierprobe erheblich verkürzen. Obwohl die Methode deutlich matrixabhängiger ist als die Slurry-GFAAS und somit bei einer Kalibration gegen wäßrige Standards die Übereinstimmung mit den anderen Methoden nicht immer gut ist, kann die Slurry-ETV-ICP-MS weit mehr als nur halbquantitative Übersichtsergebnisse liefern, wie z.B. die hier vorgestellten Kupfer-Untersuchungen zeigen.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die vielseitige Anwendbarkeit der Slurry-GFAAS und der Slurry-ETV-ICP-MS zur Elementanalytik in einer Reihe von verschiedenen Matrices aufgezeigt. Die größten Vorteile dieser Feststoffmethoden sind die einfache Handhabung, die einen großen Zeitgewinn mit sich bringt, sowie die universellen Anwendungsmöglichkeiten der Slurry-Technik. Da der Großteil aller zu analysierenden Proben in fester Form anfällt, ist die kontaminationsarme oder -freie Slurry-Technik eine hervorragende Methode, um sichere, justifiable Analysendaten zu gewinnen. Durch den Einsatz der ICP-MS mit einem großen dynamischen Bereich und der Multielementfähigkeit ist die simultane Bestimmung von Haupt-, Neben- und Spurenbestandteilen möglich. Die erforderlichen Probenmengen liegen - soweit Probenhomogenität besteht - nur im Milligramm-Bereich. So lassen sich direkt mit den Feststoffproben schnell die Elementgehalte bestimmen, die zur Probencharakterisierung oder zur Aufklärung von Aufhaltsbereichen und Verteilungspfaden von Schadstoffen und deren Auswirkungen dienen.

Da die meisten Proben zur Erzielung richtiger und präziser Analysenergebnisse eine gewisse Probenvorbereitung benötigen, wurde die Kontamination bzw. der Elementverlust beim Mahlvorgang untersucht. Der Mahlvorgang sollte demnach nicht länger als fünf bis zehn Minuten andauern, wenn man auf die Bestimmung der im Mühlenmaterial enthaltenen Elemente Wert legt.

Die Slurry-GFAAS ist seit Mitte der siebziger Jahre bekannt und wurde daher für eine Vielzahl von Proben aus allen Bereichen erfolgreich eingesetzt. In dieser Arbeit wurden neue Anwendungsmöglichkeiten beschrieben. Durch die Erweiterung des Arbeitsbereiches durch Verwendung von unempfindlichen Analysewellenlängen konnten Blei und Chrom in Böden und Klärschlamm in Konzentrationbereichen von 0,1 bis über 1 mg/L richtig bestimmt werden. Da jedoch nur die Bestimmung der hohen Gehalte unempfindlicher verläuft, müssen - besonders bei refraktären Elementen - Memoryeffekte durch entsprechende Maßnahmen verhindert werden.

Die Bestimmung von Selen mittels Zeeman-GFAAS ist oft durch Fehlkompensationen gestört. Die Ursachen der Störungen wurden untersucht. Für verschiedene Standardreferenzmaterialien (Flugasche, Austerngewebe) wurden unter Einsatz eines transversal geheizten Graphitrohrofens neue Methoden entwickelt, mit der die Bestimmung von Selen mit Gehalten von bis zu 2 mg/kg möglich ist. Diese Ergebnisse zeigen, welche analytischen Möglichkeiten die Slurry-Technik bei einer richtigen Methodenentwicklung bietet.

Im Rahmen einer Auswertung eines Slurry-GFAAS-Ringversuches wurden Fehlermöglichkeiten bei Anwendung der Slurry-Technik erörtert. Schwerpunkte der erkannten Fehler waren die Probeninhomogenität und verschiedene Arbeitsparameter wie Modifiereinsatz und Temperaturprogramm. Als Ringversuchprobenmatrices wurden Sediment, Kohleflugasche, Glas, Pfirsichblätter und Hundshaileber analysiert, die jeweils als Standardreferenzmaterialien vorlagen. Der Ringversuch zeigte, dass die Slurry-GFAAS bei einer Vielzahl von sehr unterschiedlichen Matrices richtige Analysenergebnisse liefert. Der internationale Test konnte jedoch auch eindrucksvoll den großen Nutzen der Slurry-Technik für elementanalytische Fragestellungen belegen.

Die ICP-MS bietet innerhalb eines Analysenlaufes einen größeren Arbeitsbereich als die GFAAS. Die Möglichkeiten und Grenzen der ICP-MS mit elektrothermaler Verdampfung bei der Bestimmung von Feststoffproben mittels Slurry-Technik wurden beschrieben. Neben der Beschreibung und Diskussion von ETV-spezifischen Masseninterferenzen und des Nutzens des Einsatzes von Modifiern und internen Standards wurde eine Methodenoptimierung durchgeführt. Die analytischen Gütezielfern wurden bestimmt und waren mit anderen (ETV)-ICP-MS-Systemen vergleichbar. Die Richtigkeit der Analysen mit der Slurry-ETV-ICP-MS ist sehr viel stärker von der Matrix der Probe abhängig als die Slurry-GFAAS, so dass die Auswahl der richtigen Kalibrationsstandards und Arbeitsparameter entscheidend wird.

Als Beleg für die Routinetauglichkeit der Slurry-Technik mit GFAAS oder ETV-ICP-MS wurden verschiedene anwendungsorientierte Untersuchungen durchgeführt.

So sind Elementbestimmungen in Luftstaubproben, gesammelt auf verschiedenen Filtermaterialien, schnell und einfach möglich. Als Probenvorbereitung wurden Teilproben aus dem Filter ausgestanzt und anschließend direkt bestimmt. Dieses Verfahren liefert nicht nur richtige Ergebnisse, sondern kann auch zur Homogenitätsuntersuchung verwendet werden. In Abhängigkeit von vorgeschalteten Partikelabscheidern kann so die Probenahme auf die jeweilige Analysemethode hin optimiert werden.

Die Elementbestimmung in Sedimentproben aus dem Hamburger Stadtgebiet führte ebenfalls zu sehr ähnlichen Ergebnissen wie die vorgeschriebenen DIN-Aufschlußmethoden. Die durch Vermeidung des Aufschlusses gewonnene Zeit konnte für Untersuchungen unterschiedlicher Partikelgrößenfraktionen eingesetzt werden. Dabei wurde festgestellt, dass sich der Großteil der Schadstoffe (Schwer- und Halbmetalle) in einer Probe in den Fraktionen 63 µm bis 1 mm aufhält. Eine Anreicherung in den kleinsten Partikelgrößenfraktionen findet statt, jedoch machen diese gewichtsmäßig nicht immer den Hauptteil des Untersuchungsmaterials aus.

Für die Bestimmung von Thallium in Flugasche und Zementwerksproben mit der Slurry-GFAAS hat sich der transversal geheizte Graphitrohrföfen im Vergleich zum herkömmlichen longitudinal geheizten Systemen als sehr vorteilhaft herausgestellt. Es konnten Konzentrationen von unter 1 mg/kg Zementstaub richtig bestimmt werden. Damit wurde eine Möglichkeit der üblicherweise problematischen Tl-Bestimmung beschrieben, die den Aufschluß und damit Tl-Verluste vermeidet und zugleich eine empfindlichere Bestimmung von Thallium selbst in schwierigen Matrices möglich macht.

Eine für den offenen Säureaufschluß schwierige Matrix stellten Fotoarchivkartonproben dar, die mit der Slurry-GFAAS/-ETV-ICP-MS leichter zu analysieren waren. Durch ein spezielles Wägeverfahren des nach Mahlen gewonnenen Papierpulvers konnten fehlerhafte Einwaagen vermieden werden, die durch elektrostatische Aufladung der Proben verursacht sind. So konnten beispielsweise Eisen und Kupfer in dem Karton innerhalb kurzer Zeit bestimmt werden, wohingegen bei naßchemischer Aufarbeitung allein der Aufschluß Tage in Anspruch nehmen würde.

Die Zahl der sehr unterschiedlichen Materialien zeigt das große Anwendungspotential der Slurry-Methoden. In vielen Bereichen ist die Slurry-Technik bereits im Routine-Einsatz. Die Möglichkeit der direkten Feststoffanalyse unter Vermeidung der kontaminations- und elementverlust-gefährdeten Aufschlußverfahren eröffnet somit neue Möglichkeiten in vielen Bereichen der Elementanalytik. Die Koppelung der Slurry-Technik mit dem leistungsstarken Multielementdetektor ICP-MS führt zu völlig neuen, bisher nicht beschriebenen Untersuchungsmöglichkeiten mit vermindertem Zeit-, Chemikalien- und Kostenbedarf.

Summary

The present thesis presents the variability of applications for the determination of elements in many matrices with Slurry GFAAS and Slurry-ETV-ICP-MS. The most important advantages of the slurry technique are the universal application possibilities and an easy handling which saves much time. Because most of the samples were taken in solid form, the slurry technique, which reduces or avoids contamination, is an excellent technique to produce accurate and judicial analytical data. The extended dynamic range of the multielement ICP-MS-detection enables the simultaneous determination of major, minor and trace elements. The required sample amounts are only in the mg range if the sample material is homogeneous. Using directly the solid samples the determination of element concentrations can be done. This accelerates the sample characterization, the detection of pollutants and where they can be found. In addition chemical and physical changes of pollutants in the environment can be examined.

In most cases the samples need a proper sample preparation to get accurate and precise results. Therefore the contamination or lost of elements were studied during the grinding procedure using a mill. As an result the grinding should not extend five to ten minutes if elements of the mill material has to be determined too.

Since the middle of the seventies the Slurry-GFAAS is known and it has been used for the successful analysis of many different matrices. This paper describes new applications for Slurry-GFAAS. Extending the working range through the use of less sensitive analytical wavelengths it was possible to get accurate results for lead and chromium in soils and sewage sludge in concentration ranges from 0,1 to higher than 1 mg/L. But just the determination is less sensitive. Memory effects - especially for refractory elements - has to be avoided with appropriate steps.

The determination of selenium using Zeeman-GFAAS often is difficult because of insufficient compensation. These effects were investigated. For different standard reference materials (fly ash, oyster tissue) new methods were developed using the transversal heated graphite furnace. The determination of selenium was found to be possible in solids with concentrations down to 2 mg/kg. These results demonstrate the analytical potential of the Slurry technique if the right method development has been applied.

Using the results of a round robin test for Slurry-GFAAS the error possibilities were discussed. Focal point of known or newly recognized errors are the sample inhomogeneity and different operation parameters as the incorrect use of modifiers and wrong heating procedures. For the round robin test standard reference materials were analyzed consisting of sediment, coal fly ash, glass, peach leaves and dogfish liver. As an important result of the international test the Slurry-GFAAS provides accurate analytical results for many different matrices. This international test demonstrated impressively the great benefit of the Slurry technique for analytical questions.

Within one analysis the ICP-MS provides an extended working range compared to GFAAS. The possibilities and limits using ICP-MS with electrothermal vaporization have been described for slurried samples. ETV-specific mass interferences and the advantages using modifiers or internal standards have been discussed. In addition an optimization of the method has been done. The analytical figures of merit were given. They were comparable to other (ETV)-ICP-MS systems. With Slurry-ETV-ICP-MS the accuracy is more dependent of the sample matrix than with Slurry-GFAAS. Thus the right choose of calibration standards and operation parameters becomes more important for Slurry-ETV-ICP-MS.

To prove the capabilities in routine analysis, several application tests using the slurry technique with GFAAS or ETV-ICP-MS were done, discussed and documented.

The determination of elements in aerosol samples, collected on different filter materials, is possible in a quick and easy manner. As sample preparation filter parts were punched out and were analyzed directly. This method provides not only accurate results but can also be used for homogeneity tests. Using impactors the collection of the samples can be optimized according the used analytical method.

The results for the determination of elements in sediment samples from the area of Hamburg, Germany, with the Slurry technique were similar to the corresponding results using prescribed DIN digestion methods. The saved time - no digestion was necessary - could be used for the examination of different particle fractions. It was stated that the main part of the pollutants (heavy and semimetals) is fixed in the fraction 63 μm to 1 mm. The enrichment of pollutants in the smallest particle fractions has been observed, but in the question of weight often other fraction were more important.

The transversal heated graphite furnace is well suited for the determination of thallium in fly ash and cement samples in comparison to the usual longitudinal heated furnaces. Accurate results were achieved down to concentrations of 1 mg/kg cement dust. Therewith an easier determination of thallium is possible avoiding digestion and its Tl losses. This leads to a sensitive determination of thallium even in difficult matrices.

A difficult matrix for the open beaker acid digestion were photographic cardboards. The analysis with Slurry-GFAAS/-ETV-ICP-MS were much easier. The paper was milled and the powder was weighted in a special way to bypass the electrostatic problems. Iron and copper were determined in the cardboards in short times whereas the wet digestion procedure took days.

The number of very different matrices demonstrates the great application potential of the slurry methods. The slurry technique is already used for routine analysis in many fields of application. The possibility of analyzing directly the solids opens new possibilities in elemental analysis avoiding the wet digestion which may cause element losses or contaminations. The coupling of slurry technique and powerful multielement detector system ICP-MS leads to very new analytical capabilities which reduce time, chemicals and costs.

9. Literaturverzeichnis

- Akçay M., Elik A., Savasci S. : Effect of Ultrasonification on Extraction Rate and on Recovery of Strontium From River Sediment Using Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Analyst* 114 (1989) 1079
- Alkemade C.T.J., Milatz J.M.W.: A double beam method of spectral selection with flames, *J. Opt. Soc. Am.* 45 (1955) 583
- Almeida A.A., Lima J.L.F.C. : Determination of Cd, Cr, Cu, Ni and Pb in Industrial Atmospheric Particulate Matter by ETA-AAS Using Solid Samples Directly from Trapping Filters, *Atom. Spectrosc.* 6 (1995) 261
- Apfel T., Otten S. : Die Auswertung des Ringversuches „Hamburger Hafenschlick“, Institut für Phys. u. Chem. Analytik der GKSS, (1995)
- Asami T., Mizui C., Shimada T., Kubota M. : Determination of thallium in soils by flame atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 356 (1996) 348
- Baxter D.C., Frech W.: On the direct analysis of solid samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 337 (1990) 253
- Becker, S., Hirner, A.V. : Coupling of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with electrothermal vaporization (ETV), *Fresenius J. Anal. Chem.* 350 (1994) 260
- Belarra M.A., Lavilla I., Anzano J.M., Castillo J.R. : Rapid Determination of Lead by Analysis of Solid Samples Using Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectr.* 7 (1992) 1075
- Bendicho C., de Loos-Vollebregt M.T.C. : The influence of pyrolysis and matrix modifiers for analysis of glass materials by GFAAS using slurry sample introduction, *Spectrochim. Acta* 45B (1990) 679
- Bermejo-Barrera P., Barciela-Alonso C., Gonzalez-Sixto C., Bermejo-Barrera A. : Determination of tin in marine sediment slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium-magnesium nitrate as chemical modifier, *Fresenius J. Anal. Chem.* 357 (1997) 274
- Berger H. : Anwendung atomspektrometrischer Methoden - insbesondere der Graphitrohrfurnen-AAS - zur Bestimmung ökotoxischer Elemente in typischen Umweltproben, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg (1982)
- Berner R.A. : A new geochemical classification of sedimentary environment, *J. Sediment Petrol.* 51 (1981) 359
- Berryman N.G., Probst T.U. : Parameter optimization of electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for oligoelement determination in standard reference materials, *Fresenius J. Anal. Chem.* 355 (1996) 783
- Blakemore W.M., Casey H.P., Collie W.R. : Simultaneous determination of 10 elements in wastewater and bovine liver by inductively coupled plasma emission spectrometry with electrothermal vaporization, *Anal. Chem.* 56 (1984) 1376
- Bódog I., Polyák K., Hlavay J.: Determination of heavy metals in lake and river sediments by selective leaching, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 66 (1997) 79
- Boonen S., Verrept P., Moens L.J., Dams R.F. : Use of the Simplified Generalized Standard Addition Method for Calibration in Solid Sampling Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 711

Bradshaw D., Slavin W. : Rapid slurry analysis of solid coal and fly ash samples, *Spectrochim. Acta* 44B (1989) 1245

Brechtel, Papiermacher-Berufsgenossenschaft, persönl. Kommunikation, (1997)

Browning B.L. : Analysis of paper, Marcel Dekker, Inc. New York (1969)

Bubb J.M., Lester J.N. : Factors controlling the accumulation of metals within fluvial systems, *Envir. Monit. Assessment* 41 (1996) 87

Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland e.V., Landesverband Hamburg e.V. : Untersuchung der Berner Au von 1989 - 1992, 1. Auflage (1993)

Byrne J.P., Lamoureux M.M., Chakrabarti C.L., Ly T., Grégoire D.C. : Mechanisms of Chloride Interferences in Atomic Absorption Spectrometry Using a Graphite Furnace Atomizer Investigated by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Part II. Effect of Sodium Chloride Matrix and Ascorbic Acid Chemical Modifier on Manganese, *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 599

Carneiro M.C., Campos R.C., Curtius A.J. : Determination of antimony, nickel and vanadium in slurry from airborne particulate material collected on filter by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry, *Talanta* 40 (1993) 1815

Chakraborty R., Das A.K., Cervera M.L., de la Guardia M. : The Atomization of Cadmium in Graphite Furnaces, *Anal. Proc.* 32 (1995) 245

Creelius E.A. : The solubility of Coal Fly Ash and Marine Aerosols in Seawater, *Marine Chemistry* 8 (1980) 245

Dannecker W., Ulrich A. : Fortschritte bei der Anwendung der Elementanalytik auf Proben aus dem Umweltbereich, Tagungsband Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Hrsg.: B. Welz (1993) 13

Danzer K., Doerffel K., Ehrhardt H., Geissler M., Ehrlich G., Gadow P. : Investigations of the chemical homogeneity of solids, *Anal. Chim. Acta* 105 (1979) 1

Demesmay C., Ollé M. : Application of microwave digestion to the preparation of sediment samples for arsenic speciation, *Fresenius J. Anal. Chem.* 357 (1997) 1116

Dittrich K., Walther A. : Untersuchungen zur direkten Feststoffanalyse durch ETV-ICP-AES, Tagungsband Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Hrsg.: B. Welz (1993) 793

Docekalova H., Docekal B., Komarek J., Novotny I. : Determination of selenium by electrothermal atomic absorption spectrometry I. Chemical modifiers, *J. Anal. At. Spectr.* 6 (1991) 661

Durrant, S.F., Krushevska, A., Amarasiriwardena, D., Argentine, M.D., Romon Guesnier, S., Barnes, R.M. : Matrix separation by chelation to prepare biological materials for isotopic zinc analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994) 199-204

Ebdon L., Parry H.G.M. : Direct Atomic Spectrometric Analysis by Slurry Atomisation : Part 4. Determination of Selenium in Coal by Electrothermal Atomisation Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 3 (1988) 131

Ediger R.D., Beres S.A. : The role of chemical modifiers in analyte transport loss interferences with electrothermal vaporization ICP-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* 47B (1992) 907

Einax J., Geiß S., Michaelis W. : Multivariate statistical analysis of aerosol immision data - An exemplary investigation on the North Frisian island of Pellworm, *Fresenius J. Anal. Chem.* 350 (1994) 614

- Epstein M.S., Carnrick G.R., Slavin W., Miller-Ihli N. : Automated Slurry Sample Introduction for Analysis of a River Sediment by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chem.* 61 (1989) 1414.
- Erler W. : Automatisierte Bestimmung von Spurenelementen in Mehl mit Graphitrohrfurnen-AAS und Slurry-Technik, *Analysentechnische Berichte Perkin-Elmer* (1990)
- Escobar M.P., Smith B.W., Winefordner J.D. : Determination of metallo-organic species in lubricating oil by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 320 (1996) 11
- Esser P., Dürnberger R. : Determination of selenium with solid sampling and direct Zeeman-AAS Part II, *Fresenius. Z. Anal. Chem.* 328 (1987) 359
- EWG-Richtlinie über den Schutz der Umwelt und insbesondere der Böden bei der Verwendung von Klärschlamm in der Landwirtschaft, RL 86/278/EWG
- Farah K.S., Sneddon J. : Developments and Applications of Multielement Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Appl. Spectrosc. Rev.* 30 (1995) 351
- Fazakas J., Marinescu D.M. : Determination of Thallium in Cadmium and Lead by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta* 30 (1983) 857
- Fergusson J.E. : The heavy elements : chemistry, environmental impact and health effects, Pergamon Press, Oxford (1990)
- Fernández A., Fernández R., Carrión N., Loreto D., Benzo Z., Fraile R. : Metals Determination in Atmospheric Particulates by Atomic Absorption Spectrometry With Slurry Sample Introduction, *Atom. Spectrosc.* 4 (1991) 111
- Flagan R.C., Friedlander S.K. : Particle formation in pulverized coal combustion - A review, Kap.2 in D.T. Shaw (Hrsg.) „Recent Developments in Aerosol Science“, Wiley Verlag, New York (1978)
- Florián K., Haßler J. : Direkte Spektralanalyse von keramischen Pulvern : Traum oder Realität ?, *Ta-gungsband Colloquium Analytische Atomspektroskopie*, Hrsg.: B. Welz (1995) 473
- Fonseca R.W., Wolfe K.I., Holcombe J.A. : Mechanisms of vaporization for Cr using electrothermal atomization, *Spectrochim. Acta* 49B (1994) 399
- Fonseca R.W., Miller-Ihli N.J. : Analyte Transport Studies of Aqueous Solutions and Slurry Samples using Electrothermal Vaporization ICP-MS, *Appl. Spectrosc.* 49 (1995) 1403
- Fuller C.W. : Determination of trace elements in titanium(IV) oxide pigments by atomic-absorption spectrometry using an aqueous slurry technique, *Analyst* 101 (1976) 961.
- Fuller C.W., Hutton R.C., Preston B. : Comparison of flame, electrothermal and inductively coupled plasma atomisation techniques for the direct analysis of slurries, *Analyst* 106 (1981) 913.
- Funk W. (Hrsg.) : *Statistische Methoden in der Wasseranalytik*, VCH Weinheim (1985)
- Garcia I.L., Córdoba M.H. : Fast Determination of Lead in Commercial Iron Oxide Pigments by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Using a Slurry Technique, *J. Anal. At. Spectrom.* 4 (1989) 701
- Garcia-Olalla C., Robles L.C., Alemany M.T., Aller A.J. : Determination of selenium in coal fly ashes by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a cadmium-palladium chemical modifier, *Anal. Chim. Acta* 247 (1991a) 19

- Garcia-Olalla C., Robles L.C., Aller A.J. : Effect of metal chlorides, sulphates and nitrates on atomization of selenium in graphite-furnace atomic-absorption spectrometry, *Anal. Sci.* 7 (1991b) 611
- Garcia-Olalla C., Aller A.J. : Alternative mercury-palladium chemical modifier for the determination of selenium in coal fly ashes by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 259 (1992) 295
- Gasparics T., Csató I., Zárny G. : Analysis of Antarctic Marine Sediment by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission and Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry, *Microchem. Journal* 55 (1997) 56
- Geiß S., Einax J. : Möglichkeiten der Anwendung multivariat-statistischer Methoden in der Schwermetallanalytik von Fließgewässern, *Vom Wasser* 7 (1992) 201
- Gerthsen C., Kneser H.O., Vogel H. : Physik, 16. Aufl., Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (1989)
- Germani M.S., Zoller W.H. : Vapor-Phase Concentrations of Arsenic, Selenium, Bromine, Iodine and Mercury in the Stack of a Coal Fired Power Plant, *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 1079
- Gilmutdinov A. K., Staroverov A.E., Grégoire D.C., Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L. : Kinetics of release of carbon and carbon monoxide from a graphite furnace investigated by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* 49B (1994) 1007
- Glück-Macholt C., Lieser K.H. : Untersuchung der Sorption von Schwermetallen an Schwebstoffen des Rheins mit Hilfe der Mikroautoradiographie, *Vom Wasser* 70 (1988) 255
- Golloch A., Haveresch-Kock M., Fischer W.G. : Anwendung einer elektrothermischen Verdampfungseinheit zur Spurenanalytik, *GIT Fachz. Lab.* 2 (1993) 91
- Goltz M., Grégoire D.C., Chakrabarti C.L. : Characterization and Evaluation of Mo, Ta, Re and W Metal Vaporization Surfaces for Electrothermal Vaporization ICP Mass Spectrometry, *Canad. J. Appl. Spectrosc.* 41,3 (1996) 70
- Gräbe G., Frimmel F.H. : Ultraschallinduzierte Freisetzung von trinkwasserrelevanten Schwermetallen aus Sedimenten unter anaeroben Bedingungen, *Vom Wasser* 83 (1994) 243
- Gray, D.J., Wang, S., Brown, R. : Stability and sensitivity enhancement using ETV-ICP-MS, *Appl. Spectrosc.* 11 (1994) 1316
- Grégoire D.C. : Determination of platinum, palladium, ruthenium and iridium in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 3 (1988) 3309
- Grégoire D.C., Lamoureux M., Chakrabarti C.L., Al-Maawali S., Byrne J.P. : Electrothermal Vaporization for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Atomic Absorption Spectrometry: Symbiotic Analytical Techniques, *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 579
- Grégoire D.C., Sturgeon R.E. : Background spectral features in electrothermal-vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry: molecular ions resulting from the use of chemical modifiers, *Spectrochim. Acta* 48B (1993) 1347
- Grobecker K.H., Muntau H. : Spurenelementbestimmung in Rückständen in und auf organischen Filtermaterialien mit der Direkten Zeeman-Atom-Absorptions-Spektrometrie, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 728
- Gunn A.M., Millard D.L., Kirkbright G.F. : Optical emission spectrometry with inductively coupled plasma source and sample introduction with a graphite rod electrothermal vaporization device, Part I: Instrumental assembly and performance characteristics, *Analyst* 103 (1978) 1066

- Hadeler A., Calmano W., Ahlf W. : Ein integratives Beurteilungsverfahren für schwermetallbelastete Sedimente, *Vom Wasser* 85 (1995) 285
- Hamburger Liste, Verfahrensregeln Bodenbelastung mit Schwermetallen in Hamburg vom 20. März 1990 (Drucksache 13/5693 der Bürgerschaft der Freien und Hansestadt Hamburg)
- Hastings D.W., Emerson S.R., Nelson B.K. : Determination of Picogram Quantities of Vanadium in Calcite and Seawater by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass spectrometry with Electrothermal Vaporization, *Anal. Chem.* 68 (1996) 371
- Haupt O. : Einsatz eines neuartigen energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometers zur Charakterisierung von Aerosolproben, Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg (1994)
- Haupt O., Klaue B., Schäfer C., Dannecker W. : Preparation of Quartz Fibre Filter Standards for X-Ray Fluorescence Analysis of Aerosol Samples, *X-Ray Spectrometry*, 26 (1995) 267
- Haupt O., Schäfer C., Strauß S., Dannecker W. : Production of calibration standards for x-ray fluorescence analysis of aerosol particles precipitated on different filter materials, *Fresenius J. Anal. Chem.* 355 (1996) 375
- Haupt O., Linnow K., Harmel R., Schäfer C., Dannecker W. : Qualitative X-Ray Fluorescence Analysis of Emitted Aerosol Particles from Incineration Plants Sampled on Quartz Fibre Filters, *X-Ray Spectrometry*, 26 (1997) 79
- Haupt O. : Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, in Vorbereitung (1998)
- Hebisch R., Rentel K.-H. : Probennahme und Analytik von Lackaerosolen bei Arbeitsplatzmessungen, Vortrag auf der Achema (1997)
- Heintz A., Reinhardt G. : Chemie und Umwelt, 2. Auflage, Vieweg Verlag (1991)
- Heitland, P. : Studien zur Verdampfung refraktärer Partikel im induktiv gekoppelten Plasma nach pneumatischer Zerstäubung von Suspensionen unter Verwendung von Mischplasmen, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Dortmund (1996)
- Heitmann U., Sy T., Hese A., Schoknecht G. : Bestimmung von Selen in menschlichem Vollblut mit Hilfe der laserangeregten Atomfluoreszenz-Spektrometrie (LEAFS), Tagungsband Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Hrsg.: B. Welz (1993) 233
- Heller-Zeisler S., Fajgelj A., Bernasconi G., Tajani A., Zeisler R. : Examination of a procedure for the production of a simulated filter-based air particulate matter reference material, *Fresenius J. Anal. Chem.* 360 (1998) 435
- Herber R. F.M., Grobecker K.H. : A collaborative study using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 351 (1995) 577
- Hinds M.W., Jackson K.W. : Determination of Lead in Soil by Vortex Mixing Slurry-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *At. Spectrosc.* 12 (1991) 109
- Hirata T., Akagi T., Shimizu H., Masuda A. : Determination of osmium and osmium isotope ratios by micro-electrothermal-vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* 61 (1989) 2263
- Hlavay J., Polyák K., Bódog I., Molnár Á., Mészáros E. : Distribution of trace elements in filter-collected aerosol samples, *Fresenius J. Anal. Chem.* 354 (1996) 227
- Hodge V., Johnson S.R., Goldberg E.D. : Influence of atmospherically transported aerosols on surface ocean water composition, *Geoch. Journal* 12 (1978) 7

Hoening M., Regnier P., Wollast R. : Automated trace metal analysis of slurried solid samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with application to sediments and suspended matter collected in natural waters, *J. Anal. At. Spectrom.* 4 (1989) 631

Hoffmann E., persönliche Mitteilung (1995)

Hoffmann E., Lüdke C., Skole J. : Untersuchungen zur Standardisierung in der ETV-ICP-MS mit quer-geheiztem Graphitrohr, Posterabdruck CANAS (1995), auch im Tagungsband Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Hrsg.: B. Welz (1995) 157

Holleman A.F., Wiberg E. : Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter-Verlag, Berlin-New York (1985)

Hughes D.M., Chakrabarti C.L., Goltz D.M., Grégoire D.C., Sturgeon R.E., Byrne J.P. : Seawater as a multi-component physical carrier for ETV-ICP-MS, *Spectrochim. Acta* 50B (1995) 425

Hyon J.H., Lim H.B., Lim C.H. : Application of slurry sample introduction to a low-power inductively coupled plasma atomic emission spectrometer incorporating a mini-torch, *Anal. Chim. Acta* 342 (1997) 83

Hyun J.H., Lim H.B., Lim C.H. : Application of slurry sample introduction to a low-power inductively coupled plasma atomic emission spectrometer incorporating a mini-torch, *Anal. Chim. Acta* 342 (1997) 83

Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) : BCR Reference Materials 1995/1996, IRMM, European Commission, Joint Research Center

Irwin R., Mikkelsen A., Michel R.G., Dougherty J.P. : Direct solid sampling of nickel based alloys by graphite furnace atomic absorption spectrometry with aqueous calibration, *Spectrochim. Acta* 45B (1990) 903

Ivanova E., Stoimenova M., Gentcheva G. : Flame AAS determination of As, Cd and Tl in soils and sediments after their simultaneous carbodithioate extraction, *Fresenius Journ. Anal. Chem.* 348 (1994) 317

Jackson K.W., Mahmood T.M. : Atomic Absorption, Atomic Emission, and Flame Emission Spectrometry, *Anal. Chem.* 66 (1994) 252R

Jackson K.W., Chen G. : Atomic Absorption, Atomic Emission, and Flame Emission Spectrometry, *Anal. Chem.* 68 (1996) 231R

Janßen A., Brückner B., Grobecker K.-H., Kurfürst U. : Bestimmung von Blei, Chrom, Kupfer und Nickel in Polyethylen mit der direkten Zeeman-Atomabsorptionsspektrophotometrie, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 713

Jordan P., Ives J.M., Carnrick G.R., Slavin W. : Manganese Determination in Biological Materials Using Fast Automated Slurry Sampling and GFAAS, *At. Spectrosc. Vol.* 10 (1989) 165

Jubelt R. : Mineralien, Deutscher Taschenbuch Verlag, 2. Auflage (1978)

Kántor T. : Optimization of the electrothermal vaporization conditions for inductively coupled plasma excitation spectrometry: Selective volatilization versus covolatilization approaches, *Fresenius J. Anal. Chem.* 355 (1996) 606

Kerl W. : Spurenanalytik des Thalliums in Fest- und Flüssigproben mittels GF-Atomabsorptionsspektrometrie, Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg (1994)

Kersten M., Kriews M., Foerstner U. : Partitioning of trace metals released from polluted marine aerosols in coastal seawater, *Mar. Chem.* 36, Nr.1-4 (1991)

Kirkbright G.F., Snook R.D. : Volatilization of Refractory Compound Forming Elements from a Graphite Electrothermal Atomization Device for Sample Introduction into an Inductively Coupled Argon Plasma, *Anal. Chem.* 51 (1979) 1938

Kitazume E. : Thermal vaporization for one-drop sample introduction into the inductively coupled plasma, *Anal. Chem.* 55 (1983) 802

Klemm W., Bombach G. : Trace element determination in contaminated sediments and soils by ultrasonic slurry sampling and Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 353 (1995) 12

Klein H. : *Steine erzählen*, Deutscher Taschenbuch Verlag (1979)

Kleinhorst H. : Thalliumemissionen aus Zementdrehöfenanlagen - Gedanken zur Festlegung von Emissionsgrenzwerten für Thalliumverbindungen, *Staub-Reinhalt. Luft* 40 (1980) 26

Klockenkämpfer R.: Über die Repräsentanz von inhomogenen Analysenproben, *Z. Anal. Chem.* 285 (1977) 345

Kraft J., Truckenbrodt D., Einax J. : Investigation of the sampling representativity and distribution homogeneity of river sediments, *GIT Fachz. Lab.* 40 (1) (1996) 33

Krakovska E., Mackových D. : Bestimmung der hydridbildenden Elemente in Fluss-Sedimenten, Tagungsband Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Hrsg.: B. Welz (1995) 499

Krause P. : Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten der ICP-MS und der Laser-ICP-MS in der Umweltanalytik, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angewandte Analytik, Hrsg : W. Dannecker, Nr.18 (1993)

Kriews M. : Entwicklung und Erprobung eines windgerichteten High-Volume-Probenahmeverfahrens für Luftstäube unter Verwendung eines neuartigen Quarzfaserfilters, Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg (1986)

Kriews M., Bergmann J., Naumann K., Dannecker W. : Charakterisierung des Helgoländer Aerosols durch gezielte Probenahme und atomspektrometrische Multielementanalytik, Tagungsband 6. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik, Hrsg.: B. Welz (1991) 725

Kriews M. : Charakterisierung mariner Aerosole in der Deutschen Bucht sowie Prozeßstudien zum Verhalten von Schwermetallen beim Übergang Atmosphäre/Meerwasser, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angewandte Analytik, Hrsg : W. Dannecker, Nr.15 (1992)

Krivan V. : Der oftmals steinige Weg zur Richtigkeit in der Umweltanalytik, Tagungsband Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Hrsg.: B. Welz (1995) 461

Kujirai O., Takeshi K., Sudo E. : Rapid Determination of Trace Quantities of Thallium in Heat-Resisting Cobalt and Nickel Alloys by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 297 (1979) 398

Kurfürst U. : Untersuchungen über die Schwermetallanalyse in Feststoffen mit der Direkten Zeeman-Atom-Absorptionsspektroskopie, Teil I : Ein automatischer Probengeber für die Feststoffanalyse, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 314 (1983) 1-5.

Kurfürst U. : Der Nugget-Effekt und die statistische Behandlung von ET AAS Feststoffanalysendaten inhomogener Proben, Tagungsband 6. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik, Hrsg.: B. Welz (1991) 469

Kurfürst U. : Statistical treatment of ETA-AAS (electrothermal atomic-absorption spectrometry) solid sampling data of heterogeneous samples, *Pure & Appl. Chem.* 63 (1991) 1205

Laborda F., Vinuales J., Mir J.M. : Effect of nickel and palladium as chemical modifiers and influence of urine matrix on different chemical species of selenium in electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectr.* 8 (1993) 737

Lamoureux M.M., Gregoire D.C., Chakrabarti C.L., Goltz D.M. : Modification of a commercial electrothermal vaporizer for sample introduction into an inductively coupled plasma mass spectrometer. 2. Performance evaluation, *Anal. Chem.* 66 (1994) 3217

Langmyhr F.J., Stubergh J.R., Thomassen Y., Hanssen J.E., Dolezal J. : Atomic absorption spectrometric determination of Cadmium, Lead, Silver, Thallium and Zinc in silicate rocks by direct atomization from the solid state, *Anal. Chim. Acta* 71 (1974) 35

Langmyhr F.J. : Direct atomic-absorption spectrometric analysis of geological materials - a review, *Talanta* 24 (1977) 277

Lee S.-Z., Allen H.E., Huang C.P., Sparks D.L., Sanders P.F., Peijnenburg W.J.G.M. : Predicting Soil-Water Partition Coefficients for Cadmium, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 3418

Liang Y.Z., Li M., Rao Z. : Nickel and strontium nitrates as modifiers for the determination of selenium in urine by Zeeman platform graphite-furnace atomic-absorption spectrometry, *Anal. Sci.* 12 (1996) 629-633

Lindemann T. : Untersuchungen zur Erzielung homogener Luftstaubabscheidungen auf Filtern, Schwerpunktpraktikum, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg (1994), unveröffentlicht

Liu J., Sturgeon R.E., Boyko V.J., Willie S.N. : Determination of total chromium in Marine Sediment Reference Material BCSS-1, *Fresenius J. Anal. Chem.* 356 (1996) 416

Locher F.W., Rechenberg W. : Ergebnisse einer Ringanalyse zur Bestimmung von Thallium, in *Atomspektrometrische Spurenanalytik*, Hrsg. B. Welz, Verlag Chemie Weinheim (1982)

Lopezgarcia I., Sanchezmerlos M., Hernandezcordoba M. : Slurry Sampling for the Determination of Lead, Cadmium and Thallium in Soils and Sediments by Electrothermal Atomic-Absorption Spectrometry with Fast-Heating Programs, *Anal. Chim Acta* 328 (1996) 19

Lukaszewski Z., Zenbrzuski W. : Determination of thallium in soils by flow-injection/differential pulse anodic stripping voltammetry, *Talanta* 39 (1992) 221

Lüdke C., Hoffmann E., Skole J. : Comparative studies on metal determination in airborne particulates by LA-ICP-MS and furnace non-thermal excitation spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 350 (1994) 272

L'vov B.V. : The analytical use of atomic absorption spectra, *Spectrochim. Acta* 17 (1961) 761.

L'vov B.V. : Trace characterization of powders by atomic-absorption spectrometry, *Talanta* 23 (1976) 109

Majidi V., Holcombe J. A. : Error analysis for sampling of slurries : sedimentation errors, *Spectrochim. Acta* 45B (1990) 753

- Manning D.C. : Spectroscopic interferences in graphite furnace atomic-absorption spectroscopy I. Determination of selenium in an iron matrix, *At. Absorpt. Newsl.* 17 (1978) 107
- Marin B., Valladon M., Polve M., Monaco A. : Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 342 (1997) 91
- Marshall J., Franks J. : Multielement Analysis and Reduction of Spectral Interferences Using Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *Atom. Spectrosc.* 11 (1990) 177
- Martinsen I., Radziuk B., Thomassen Y. : Characterization of Spectral Interferences in Background Correction for Arsenic, Selenium and Antimony in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 3 (1988) 1013
- Massmann H. : Vergleich von Atomabsorption und Atomfluoreszenz in der Graphitküvette, *Spectrochim. Acta* 23B (1968) 215.
- Massmann H. : The origin of systematic errors in background measurements in Zeeman atomic-absorption spectrometry, *Talanta* 29 (1982) 1051
- Meiners S., Ulrich A., Völlkopf U., Brückner P., Janßen A. : ETV-ICP-MS : Eine Parameterstudie, Tagungsband 6. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik, Hrsg.: B. Welz (1991) 167
- Meyberg F.-B. : Analysebefund des Institutes für Angewandte Analytik GmbH, (1995/1996)
- Michler G. : Gehalte an Metallionen in Sedimenten südbayerischer Seen als Zivilisationsindikatoren, aus : *Atomspektrometrische Spurenanalytik*, Hrsg. B. Welz, Verlag Chemie, Weinheim (1982) 315
- Milacic R., Dolinsek F. : Determination of cadmium and Lead in aerosols in the Zasavje region in Slovenia employing slurry electrothermal atomic absorption spectrometry, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 57 (1994) 329
- Millard, D.L., Shan, H.C., Kirkbright, G.F. : Optical emission spectrometry with an IC-RF-AP source and sample introduction with a graphite rod electrothermal vaporization Device II, II. Matrix, interelement and sample transport effects, *Analyst* 105 (1980) 502
- Miller-Ihli N.J. : Slurry Sample Preparation for Simultaneous Multi-element Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 3 (1988) 73
- Miller-Ihli N.J. : A Systematic Approach to Ultrasonic Slurry GFAAS, *Atom. Spectrosc.* 13 (1992) 1
- Miller-Ihli N.J. : Slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry : a preliminary examination of results from an international collaborative study, *Spectrochim. Acta* 50B (1995) 477
- Miller-Ihli N.J. : Slurry Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry: Results from the Second Phase of an International Collaborative Study, Vordruck zur Veröffentlichung im JAAS, August (1996)
- Milton D.M.P., Hutton R.C. : Investigation into the suitability of using secondary cathode to analyse glass using glow discharge mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* 48B (1993) 39
- Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten Baden-Württemberg, Erlaß über die Schwermetallbelastung von Böden vom 1. Okt. 1980, Anhang 2 und 3
- Mohl C., Bargouth I., Dürbeck H.W. : Vergleichende Homogenitätsmessungen in biologischen Materialien mit der Feststoff- und Slurry Sampling GFAAS, Tagungsband Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Hrsg.: B. Welz (1993) 423

- Montaser A. : Potentials and Limitations of Plasma Sources, aus *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, Edit.: A. Montaser und D.W. Golightly, 2. Aufl., VCH, Weinheim (1990)
- Müller G. : Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins - Veränderungen seit 1971, *Umschau* 24 (1979) 778
- Müller G. : Sedimente als Kriterien der Wassergüte, *Umschau* 81/Heft 15 (1981) 455
- Naumann K. : Differenzierte Probenahme und Analytik von Aerosolen unter Anwendung atomspektrischer Methoden - ein Beitrag für künftige Immissionsüberwachungen, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg (1983)
- Nixon D.E., Fassel V.A., Kniseley R.N. : Inductively coupled plasma optical emission analytical spectroscopy: tantalum filament vaporization of microliter samples, *Anal. Chem.* 46 (1974) 210
- Nixon D.E., Moyer T.P. : Routine Clinical Determination of Lead, Arsenic, Cadmium, and Thallium in Urine and Whole-Blood by Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *Spectrochim. Acta* 51B (1996) 13
- Nonose N., Matsuda N., Fudagawa N., Kubota M. : Signal enhancement effect of halogen matrix in electrothermal-vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* 51B (1996) 1551
- Oreshkin V.N., Vnukovskaya G.L. : Atomic fluorescence technique for determination of thallium in sea, river, interstitial waters and suspension with direct atomization of powders and concentrates, *Okeanologiya* 35 (1995) 937
- Ortner H.M., Rohr U., Brückner P., Lehmann R., Schlemmer G., Völlkopf U., Welz B., Feucht G. : Untersuchungen zur Graphitrohrkorrosion mittels Gravimetrie und ETV-ICP-MS, Tagungsband Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Hrsg.: B. Welz (1996) 89
- Ouishi K., Yasuda K., Morishige Y., Hirokawa K. : Role of metal matrix modifier in ashing and beginning of the atomization process in graphite-furnace atomic-absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 348 (1994) 195
- Outridge, P.M., Hughes, R.J., Evans, R.D. : Determination of trace metals in teeth and bones by solution nebulization ICP-MS, *At. Spectrosc.* 1 (1996) 1
- Pakkanen T.A., Hillamo R.E., Maenhat W. : Simple Nitric Acid Dissolution Method for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Analysis of Atmospheric Aerosol Samples Collected by a Berner-type Low-pressure Impactor, *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 79
- Parent, M., Vanhoe, H., Moens, L., Dams, R. : Evaluation of a flow-injection system combined with an inductively coupled plasma mass spectrometer with thermospray nebulization for the determination of trace levels of platinum, *Anal. Chim. Acta* 320 (1996) 1
- Park C.J., Van Loon J.C., Arrowsmith P., French J.B. : Sample Analysis Using Plasma Source Mass Spectrometry with Electrothermal Sample Introduction, *Anal. Chem.* 59 (1987) 2191
- Peters G.R., Beauchemin D. : Effect of pre-evaporating the solvent on the analytical performance of inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* 48B (1993) 1481
- Piepponen S., Alanko T., Minkkinen P. : A simplified approach to the generalized standard-addition method and its application in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 191 (1986) 495
- Pohl, B. : Thallium-Bestimmung im ppb-Bereich, *LaborPraxis* 9 (1993) 44

- Richner P., Evans D., Wahrenberger C., Dietrich V. : Applications of laser ablation and electrothermal vaporization as sample introduction techniques for ICP MS, *Fresenius J. Anal. Chem.* 350 (1994) 235
- Richter U. : Einsatz der Slurry-Technik zur Untersuchung von Feststoffproben mittels Zeeman-Atomabsorptionsspektrometrie, Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg (1992)
- Richter U., Dannecker W. : Feststoffanalytik mit der Slurry-GFAAS an anorganischen Proben, Tagungsband Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Hrsg.: B. Welz (1993) 639
- Richter U., Steinhoff G., Haupt O., Dannecker W. : Slurry-Technik zur Untersuchung von Luftstaubproben mittels GFAAS und ICP-MS, Tagungsband Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Hrsg.: B. Welz (1995) 511
- Rock P.E., Tuckerman R. : A novel approach to matrix modification and background correction in the determination of selenium by GFAAS, Programm zum Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Hrsg.: B. Welz (1995) DI 10
- Rohbock E., Georgii H.-W., Perseke C. : Untersuchungen über den löslichen/unlöslichen Anteil von Schwermetallen im atmosphärischen Aerosol, in: Tagungsberichte Gesellschaft für Aerosolforschung, Duisburg (1981) 80
- Rosupolo A. : Schwermetallbestimmung direkt aus dem Feststoff und nach chemischem Aufschluß - ein Methodenvergleich, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 669
- Sager M. : Speciation of thallium in river sediments by consecutive leaching techniques, *Mikrochim. Acta* 106 (1992) 241
- Sandoval L., Herraiz J.-C., Steadman G., Mahan K.I. : Determination of Lead and Cadmium in Sediment Slurries by ETA-AAS: A Comparison of Methods for the Preparation and Analysis of Sediment Slurries, *Microchim. Acta* 108 (1992) 19
- Saxberg B.E., Kowalski B.R. : Generalized Standard Addition Method, *Anal. Chem.* 51 (1979) 1031
- Schäfer C., Haupt O., Dannecker W. : Comparison of two different approaches to calibrate an energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometer for the analysis of aerosol-loaded filters, *Fresenius J. Anal. Chem.* 355 (1996) 379
- Schäfer C. : Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, in Vorbereitung (1998)
- Schorer M., Bierl R., Symader W. : Zeitliche Veränderung von Schadstoffgehalten in Flußsedimenten Vom Wasser 83 (1994) 117
- Schothorst R.C., Géron H.M.A., Spitsbergen D., Herber R.F.M. : Determination of heavy metals on filter material by solid sampling direct Zeeman AAS, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 328 (1987) 393
- Schramel P., Schmolke W., Muntau H. : Instrumental neutron activation analysis as a means of evaluation of reference sample homogeneity, *Journal of Radioanal. Chem.* 50 (1979) 179
- Schwalbe C.G. : Die chemische Untersuchung pflanzlicher Rohstoffe und der daraus abgedehnten Zellstoffe, Verlag der Papier-Zeitung, Carl Hofmann, Berlin (1920)
- Schwedt G.: Taschenatlas der Umweltchemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York (1996)
- Sciex : Electrothermal vaporization for sample introduction in the ELAN ICP-MS, Sciex Application Note 13486A für Elan ICP-MS Elemental Analysis System, Ontario, Canada (1986)
- Schorer M., Bierl R., Symader W.: Zeitliche Veränderung von Schadstoffgehalten in Flußsedimenten, Vom Wasser 83 (1994) 117

- Selby M. : Approaches to Interference-Free Elemental Analysis With ICP-MS, *Atom. Spectrosc.* 1 (1994) 27
- Shibata N., Fudagawa N., Kubota M. : Effects of hydrogen mixed with argon carrier gas in electrothermal vaporization - inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* 47B (1992) 505
- Shibata N., Fudagawa N., Kubota M. : Oxide formation in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta* 48B (1993) 1127
- Shiber J.G. : Metal Concentrations in Marine Sediments from Lebanon, *Water Air Soil Poll.* 13 (1980) 35
- Shiowatana J., Siripinyanond A. : Rapid Determination of Cd in Flour by Electrothermal AAS Using the Slurry Technique, *At. Spectrosc.* 3 (1996) 122
- Sjöström M., Wold S., Lindberg W., Persson J.-A., Martens H. : A multivariate calibration problem in analytical chemistry solved by partial least-squares models in latent variables, *Anal. Chim. Acta* 150 (1983) 61
- Slaveykova V.I., Tsalev D.L. : Kinetic approach to the interpretation of analyte losses during the pre-atomization thermal treatment in electrothermal-atomization atomic-absorption spectrometry, *Spectrosc. Lett.* 24 (1991) 139
- Slavin W., Manning D.C. : Reduction of matrix interferences for lead determination with the L'vov platform and graphite furnace, *Anal. Chem.* 51 (1979) 261
- Solbrig H. : *Mineralische Hilfsstoffe in der Papierindustrie*, Dr. Sändig Verlag KG, Wiesbaden (1956)
- van Son M., Muntau H. : Determination by Direct Zeeman-AAS of cadmium, lead and copper in water-borne suspended matter collected on filters, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 328 (1987) 390
- Sonics & Materials, Inc. : Instruction Manual „High Intensity Ultrasonic Processor - 50-Watt Model“, (1989)
- Sparks C.M., Holcombe J., Pinkston T.L. : Particle size distribution of sample transported from an electrothermal vaporizer to an inductively coupled plasma mass spectrometer, *Spectrochim. Acta* 48B (1993) 1607
- Sparks C.M., Holcombe J.A., Pinkston T.L. : Sample retention in the transport tubing between an electrothermal vaporizer and an inductively coupled plasma mass spectrometer, *Appl. Spectrosc.* 50(1) (1996) 86
- Sperling M. : Die Bestimmung an Thallium, Blei und Cadmium in mineralischen Proben der Zementindustrie unter Anwendung der flammenlosen Atomabsorptionsspektrometrie, Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg (1982)
- Sperling M., Welz B. : Automatische Aufschlammung von pulverförmigen Proben und Dosierung von Suspensionen in der Graphitrohren-AAS, Tagungsband 5. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik, Hrsg.: B. Welz (1989) 531
- Standard Reference Material 2704 (River Sediment), NBS Certificate of Analysis, National Bureau of Standards, 1988

Steiger M. : Die anthropogenen und natürlichen Quellen urbaner und mariner Aerosole charakterisiert und quantifiziert durch Multielementanalyse und chemische Receptormodelle, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angewandte Analytik, Hrsg : W. Dannecker, Nr.11 (1991)

Steinhoff G., Haupt O., Lindemann T., Dannecker W. : Survey on Yielding Homogenous Filter Deposits of Ambient Aerosol, Posterbeitrag zum 29. Colloquium Spectroscopicum Internationale, Leipzig, Book of Abstracts, Hrsg.: GDCh (1995)

Steinhoff G. : Differenzierende Probenahme zum Aerosoltransport und chemische Untersuchungen, Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg (1994)

Steinhoff G. : Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, in Vorbereitung (1998)

Stephen S.C., Ottaway J.M., Littlejohn D. : Slurry Atomisation of foodstuffs in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 328 (1987) 346

Stigliani W.M., Anderberg S. : Industrial ecology in the Rhine basin: Reflections on past pollution and lessons learned for the future, Tagungsband International Conference Heavy Metals in the Environment, Vol. 1 (1995) 1

Stoeppler M., Kurfürst U., Grobecker K.-H. : Untersuchungen über die Schwermetallanalyse in Feststoffen mit der direkten Zeeman-Atomabsorptions-Spektroskopie, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 687

Styris D.L., Redfield D.A. : Mechanisms of Graphite Furnace Atomisation of Aluminium by Molecular Beam Sampling Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 59 (1987) 2891

Tan S.H., Horlick G. : Background Spectral Features in Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry, *Appl. Spectr.* 40 (1986) 445

Tan Y., Marshall W.D., Blais J.-S. : Slurry Preparation by High-pressure Homogenization for Cadmium, Copper and Lead Determination in Cervine Liver and Kidney by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Analyst* 121 (1996) 483

Tauber, C. : Spurenelemente in Flugaschen (Kohle-Kraftwerk-Umwelt), Verlag TÜV Rheinland GmbH, Köln (1988)

Thørring H., Steinnes E.: Speciation of Arsenic in natural surface soils in relation to vertical distribution in the soil profile, Tagungsband International Conference Heavy Metals in the Environment, Vol. 1 (1995) 402

Tikkanen M.W., Niemczyk T.M. : Modification of a commercial direct-reading inductively coupled plasma spectrometer for sample introduction by electrothermal vaporization, *Anal. Chem.* 56 (1984) 1997

Tsukahara R., Kubota M. : Some characteristics of inductively coupled plasma-mass spectrometry with sample introduction by tungsten furnace electrothermal vaporization, *Spectrochim. Acta* 45B (1990) 779

Turekian K.K., Wedepohl K.H.: *Bull. Geol. Soc. Am.* 72 (1961) 175

Ulrich A., Meiners S., Völlkopf U., Dannecker W. : ETV-ICP-MS Einzelement- oder Multielement-technik, Tagungsband 6. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik, Hrsg.: B. Welz (1991) 159

- Ulrich A., Huchulski C., Dannecker W., Völlkopf U. : Use of Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Element Determinations in Complex Matrices Such as Sandstone Samples, *Anal. Proc.* 29 (1992) 282
- Ulrich A., Dannecker W. : Multielementbestimmung in umweltrelevanten Proben mittels ETV-ICP-MS, Tagungsband Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Hrsg.: B. Welz (1993) 837
- Ulrich A. : Elektrothermische Verflüchtigungseinheit zur Analyse flüssiger und fester Stoffe mit der ICP-MS, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angewandte Analytik, Hrsg : W. Dannecker, Nr.25 (1994)
- Umweltbehörde Hamburg : Hamburger Umweltberichte 48/94 : Gewässergütebericht Hamburg (1994)
- Urasa I.T., Macha S.F. : Speciation of heavy metals in soils, sediments, and sludges using D.C. plasma atomic emission spectrometry coupled with ion chromatography, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 64 (1996) 83
- Van Malderen H., Hoornaert S., Van Grieken R. : Identification of individual aerosol particles containing Cr Pb, and Zn above the North Sea, *Enviro. Sci. Technol.* 30 (1996) 489
- Vandeginste B., Klaessens J., Kateman G. : Interactive calibration by a recursive generalized standard addition method, *Anal. Chim. Acta* 150 (1983) 71
- Vanhaecke F., Galbács G., Boonen S., Moens L., Dams R. : Use of the Ar_2^+ Signal as a Diagnostic Tool in Solid Sampling Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 1047
- Viñas P., Campillo N., Garcia I.L., Cordoba M.H. : Slurry-electrothermal atomic absorption spectrometric determination of aluminium and chromium in vegetables using hydrogen peroxide as a matrix modifier, *Talanta* 42 (1995) 527
- Völlkopf U., Paul M., Denoyer E.R. : Analysis of solid samples by ICP-mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 342 (1992) 917
- Volynskii A.B., Krivan V. : Behaviour of selenium(IV) in a transversely heated graphite atomizer for electrothermal atomic-absorption spectrometry in the presence of platinum metals as chemical modifiers, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 333
- Wallmann K. : Die Löslichkeit und die Bindungsformen von Spurenmetallen in anaeroben Sedimenten, *Vom Wasser* 78 81992) 1
- Wanner B., Richner P., Magyar B. : Verwendung von Modifiern in der ETV-ICP-MS, Tagungsband Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Hrsg.: B. Welz (1996) 143
- Wanner B., Richner P., Magyar B. : The role of modifiers in electrothermal-vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS) for the determination of boron, lanthanum and uranium, *Spectrochim. Acta* 51B (1996) 817
- Wätjen U., Kriews M., Dannecker W. : On the Status of Preparing an Aerosol Filter Reference Material for Elemental Analysis, *Nucl. Inst. and Methods in Physics Research* B49 (1990) 360
- Wätjen U., Kriews M., Dannecker W. : *Nucl. Inst. and Methods in Physics Research* B75 (1993) 257
- Welz B. : Atomabsorptionsspektrometrie, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1983)
- Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J.R. : Palladium Nitrate - Magnesium Nitrate Modifier for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Part 2. Determinatio of Arsenic, Cadmium, Copper, Manganese, Lead, Antimony, Selenium and Thallium in Water, *J. Anal. At. Spectrom.* 3 (1988) 695

- Whitby K.T. : The Physical Characteristics of Sulfur Aerosols, *Atmos. Environ.* 12 (1978) 135
- Whittaker P.G., Lind T., Williams J.G., Gray A.L. : Inductively coupled plasma mass-spectrometric determination of the [fractional] absorption of iron in normal women pregnancy, *Analyst* 114 (1989) 675
- Wieberneit N., Meyberg F.-B., Dannecker W. : Bestimmung von Elementen in Grasproben : Optimierung von Aufschlußmethoden und atomspektrometrischen Elementbestimmungen, Tagungsband Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Hrsg.: B. Welz (1993) 767
- Winefordner, J.D., Long, G.L. : Limit of Detection - A Closer Look at the IUPAC Definition, *Anal. Chem.* 55 (1983) 712A
- Wirth W., Gloxhuber C. (Hrsg.) : *Toxikologie*, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1994
- Wohnout R. : Untersuchung der Leuchtbakterientoxizität von Hamburger Gewässersedimenten, Diplomarbeit, Fachbereich Bioingenieurswesen, Fachhochschule Hamburg (1996)
- Templeton D.M., Xu S.X., Stuhne L. : Isotope-specific Analysis of Ni by ICP-MS: Applications of Stable Isotope Tracers to Biokinetic Studies, *Sci. Total Environ.* 148 (1994) 253
- Záray G., Kántor T., Hassler J., Leis F., Tölg G. : Feststoffanalytik mittels ETV-ICP-OES, Tagungsband Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Hrsg.: B. Welz (1993) 145
- Záray G., Kántor T. : Direct determination of arsenic, cadmium, lead and zinc in soils and sediments by electrothermal vaporization and inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, *Spectrochim. Acta* 50B (1995) 489

LEBENS LAUF

Persönliche Angaben

Ulf Richter geboren am 23.02.1966 in Hamburg

Schul Ausbildung

Sept. '72 - Juli '76 Grundschule Hamburg-Tonndorf und Grundschule Ammersbek
Sept. '76 - Juni '85 Kreisgymnasium Bargtheide

Abschluß : allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

Juli '85 - Sept. '86 Nachschubkompanien in Neumünster und Wentorf

Universitätsausbildung

Okt. '86 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Hamburg

Nov. '88 Abschluß der Diplomvorprüfung

Sept. '91 - Juli '92 **Diplomarbeit** im Arbeitskreis Prof. Dr. W. Dannecker im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Abt. Angewandte Analytik der Universität Hamburg

Juni '92 Diplom-Verleihung

seit Aug. '92 **Dissertation** im oben genannten Arbeitskreis

Berufliche Tätigkeiten

Nov. '91 - Aug. '92 **Studentische Hilfskraft** im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Abt. Angew. Analytik

Okt. '91 - März '92 und April '97 - Sept. '97 **Lehrbeauftragter** im Fachbereich Chemie (Chemie für Mediziner)

Sept. '92 - Dez. '97 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter** im Rahmen eines BMFT/BMBF- Forschungsprojektes „Steinzerfall und Steinkonservierung“

seit Aug. '97 **Technischer Angestellter** der Firma SPECTRO Analytical Instruments, Kleve, im Bereich Applikation