



Herausforderung

Die Bestimmung der Elemente Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl und Zn nach DIN EN ISO 15586

Lösung

Quantifizierung von Elementen mittels ZEEnit Serie im Graphitrohrofen

Zielpublikum

Staatliche und kommerzielle Umweltlabore

Quantifizierung von Elementen nach DIN EN ISO 15586 in Boden, Sediment und Wasser

Einleitung

Die stetig steigende Industrialisierung und anthropogene Einflüsse haben zu einer zunehmenden Belastung der Umwelt mit Schwermetallen geführt, was ernsthafte Bedenken hinsichtlich der Umwelt- und Gesundheitsrisiken aufkommen lässt. Angesichts dieser Herausforderung ist die genaue Analyse und Überwachung der Schwermetallkonzentrationen in verschiedenen Umweltmedien wie Wasser, Boden und Sediment von entscheidender Bedeutung.

In diesem Zusammenhang hat die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) aufgrund ihrer hohen Robustheit, Präzision und Vielseitigkeit eine wichtige Position in der Umweltanalytik eingenommen. Insbesondere die Graphitrohrofen-AAS (GF-AAS) stellt eine leistungsfähige Technik dar, die es ermöglicht, selbst geringste Konzentrationen von Schwermetallen bei minimalem Probenbedarf zuverlässig zu bestimmen. Das Ziel dieser Applikationsschrift ist es, die Anwendbarkeit der GF-AAS

für die Analyse von Schwermetallen in Wasser, Boden und Sediment aufzuzeigen.

Diese Applikationsschrift beschreibt die Bestimmung der Elemente Aluminium, Antimon, Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt, Eisen, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Selen, Silber, Tellur und Zink mittels Graphitrohrofen-Atomabsorptionsspektrometrie unter Verwendung des ZEEnit 650P.

Das Atomabsorptionsspektrometer ZEEnit 650P ist mit einem Lampenwechsler ausgestattet, der acht Positionen für Hohlkathodenlampen (HKL) aufweist. Der Graphitofen mit Zeeman-Untergrundkorrektur der dritten Generation mit seinem variablen Magnetfeld bis zu einer magnetischen Flussdichte von einem Tesla ist das ideale Messgerät für die Quantifizierung von Elementen im niedrigen $\mu\text{g/l}$ -Konzentrationsbereich und darunter. Die leistungsstarke Zeeman-Untergrundkorrektur ermöglicht es, ohne mathematische Modelle auf physikalischer Basis

auch geringe Atomabsorptionssignale zuverlässig von der Untergrundabsorption zu trennen. Dadurch werden auch schwierige Matrices im Routinebetrieb einfach analysierbar. Durch das variable Magnetfeld und die Auswertung im 3-Feldmodus können sehr empfindlich messbare Elemente wie z. B. Zink so abgeschwächt werden, dass deren Bestimmung auch unter üblichen Laborbedingungen ohne hohen Aufwand möglich ist.

Mit Hilfe des Probengebers AS-GF können vollautomatische

Verdünnungen vor der eigentlichen Messung sowie bei Überschreitung des höchsten Kalibrierstandards durchgeführt werden. Zudem können mit diesem Probengeber die für die Kalibrierfunktion nötigen Lösungen automatisch aus einem Stockstandard angesetzt werden. Eine weitere Funktion des AS-GF ist das vollautomatische Ansetzen der Lösungen für das Standardadditionsverfahren, die automatische Dosierung der Modifizierlösung sowie die Aufstockung der Probe mit bekannter Standardkonzentration.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

Referenzmaterial:

- 1640a natürliches Gewässer (NIST, National Institute of Standards & Technology)
- BCR-143R Klärschlamm mit angereichertem Boden (European Commission, Institute for Reference Materials and Measurements)
- BCR-146R Klärschlamm industrieller Herkunft (European Commission, Institute for Reference Materials and Measurements)
- BAM-U110 kontaminierter Boden (BAM, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 2006)
- PACS-2 marines Sediment (National Research Council of Canada)
- IAEA-457 marines Sediment (IAEA International Atomic Energy Agency)

Reagenzien:

- Konzentrierte HNO₃ (ca. 60 %, aufgereinigt via Subboiling-Destillation)
- Mg-Matrixmodifizier (10 g/l)
- Pd-Matrixmodifizier (10 g/l)
- Ascorbinsäure (p.a.)
- Zertifizierte Einzelelementstandards für Aluminium, Antimon, Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt, Eisen, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Selen, Silber, Tellur und Zink (Analytkonzentration je 1000 mg/l)

Probenvorbereitung

Ein Aufschluss der Proben kann nach DIN EN ISO 54321 erfolgen. In diesem Anwendungsbeispiel wurden die Feststoffproben einem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss unter Zusatz von Königswasser unterzogen. Die Einwaage des Probenmaterials betrug ca. 0,3 g und das Auffüllvolumen 50 ml. Der Überstand in den Probengefäßen wurde für die Messung verwendet. Die Probenvorbereitung nach dem Aufschluss orientiert sich an der Norm DIN EN ISO 15586. Als Verdünnungslösung diente 0,5 Vol% HNO₃. Für eine effektivere Stabilisierung von gelöstem Silber über einen längeren Zeitraum ist eine Verdünnungslösung mit 2-5 Vol% HNO₃ zu bevorzugen. Alternativ kann auch 10 Gew% HCl eingesetzt werden. Für den Analyten Antimon ist eine Verdünnungslösung mit HCl (5 Vol% HCl) zu verwenden, wenn eine längere Stabilität des gelösten Antimongehaltes garantiert werden soll. Alternativ kann für diesen Analyten bei Lösung mit HNO₃-Anteil ein Zusatz von HF oder Weinsäure in Spuren erfolgen, um die Langzeitstabilität zu verbessern.

Kalibrierung

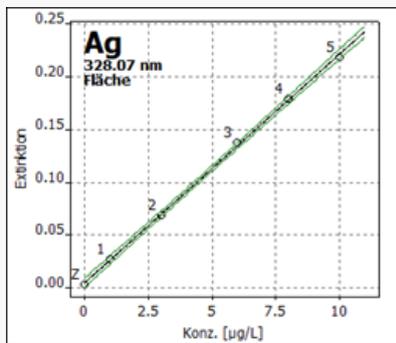
Entsprechend der Norm DIN EN ISO 15586 wurden die Kalibrierstandards in einer Lösung mit 0,5 Vol.-% HNO₃ angesetzt. Der eingesetzte Kalibrierbereich richtet sich nach den angegebenen Empfehlungen. Als Nullwert der Kalibrierung wurde eine Lösung mit 0,5 Vol.-% HNO₃ verwendet.

Tabelle 1: Eingesetzte Konzentrationen für die Kalibrierung nach DIN EN ISO 15586

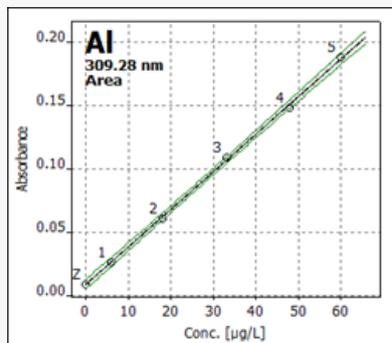
Standard	Konzentration [$\mu\text{g/l}$]									
	Ag	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo
Kal. 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Std. 1	1	6	10	0,4	6	2	3	3	1,5	6
Std. 2	3	18	30	1,2	18	6	9	9	4,5	18
Std. 3	6	33	50	2,0	30	10	15	16,5	7,5	33
Std. 4	8	48	70	2,8	42	14	21	24	10,5	48
Std. 5	10	60	100	4,0	60	20	30	30	15	60

Fortsetzung Tabelle 1: Eingesetzte Konzentrationen für die Kalibrierung nach DIN EN ISO 15586

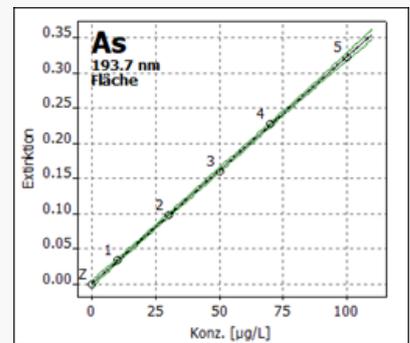
Standard	Konzentration [$\mu\text{g/l}$]					
	Ni	Pb	Sb	Se	Tl	Zn
Kal. 0	0	0	0	0	0	0
Std. 1	7	10	10	15	6	0,5
Std. 2	21	35	30	45	21	1,5
Std. 3	35	55	30	82,5	33	2,75
Std. 4	49	75	42	120	48	4
Std. 5	70	100	100	150	60	5



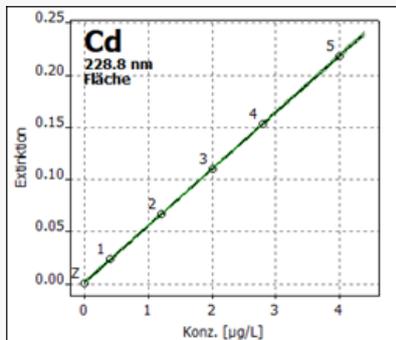
$R^2_{(adj.)}$ 0,9990 (linear), Modifier Pd/Mg



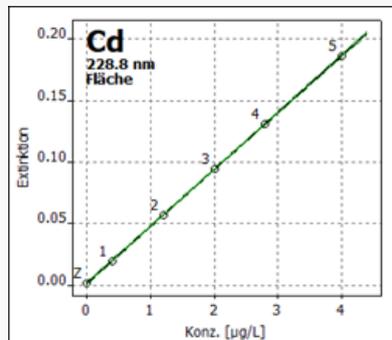
$R^2_{(adj.)}$ 0,9990 (linear), Modifier Mg



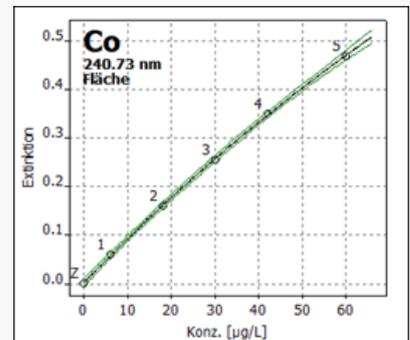
$R^2_{(adj.)}$ 0,9997 (linear), Modifier Pd/Mg



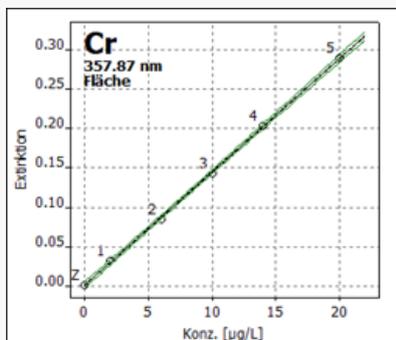
$R^2_{(adj.)}$ 0,99990 (linear), Modifier $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$



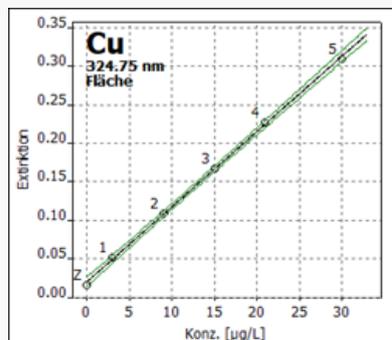
$R^2_{(adj.)}$ 0,99993 (linear), Modifier Pd/Mg



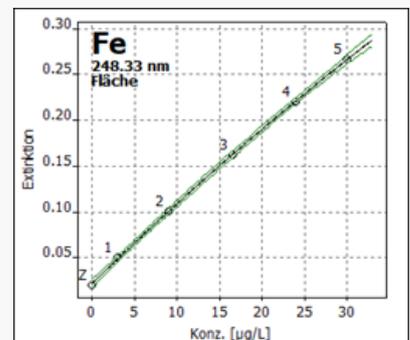
$R^2_{(adj.)}$ 0,9995 (nicht linear), Modifier Pd/Mg



$R^2_{(adj.)}$ 0,9995 (linear), Modifier Mg

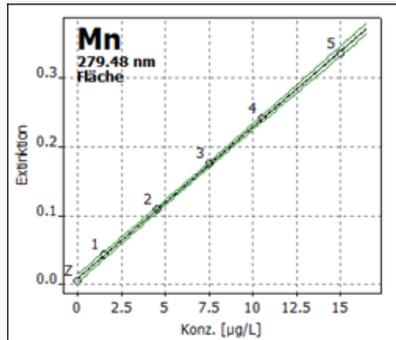


$R^2_{(adj.)}$ 0,9990 (linear), Modifier Pd/Mg

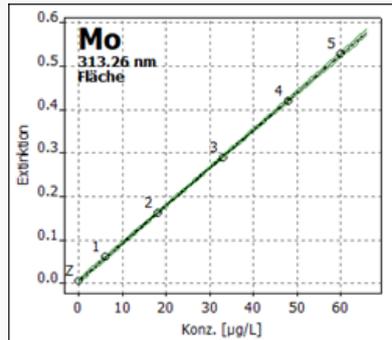


$R^2_{(adj.)}$ 0,9996 (nicht linear), Modifier Mg

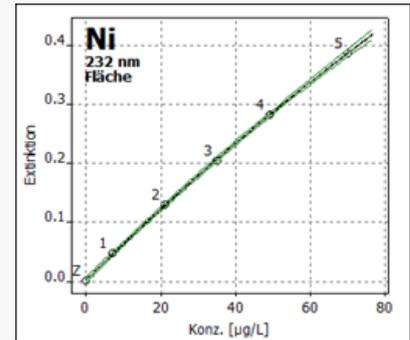
Abbildung 1: Typische Kalibrierfunktionen nach DIN EN ISO 15586



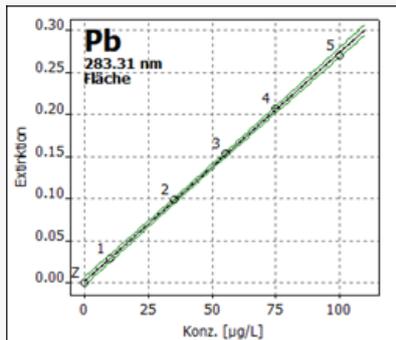
$R^2_{(adj.)}$ 0,9991 (linear), Modifier Pd/Mg



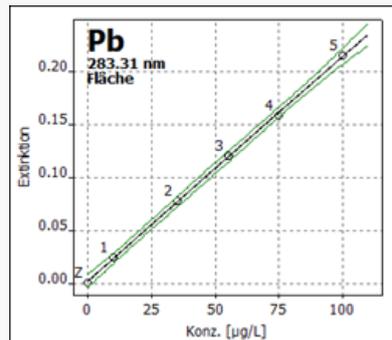
$R^2_{(adj.)}$ 0,9997 (linear), Modifier Mg



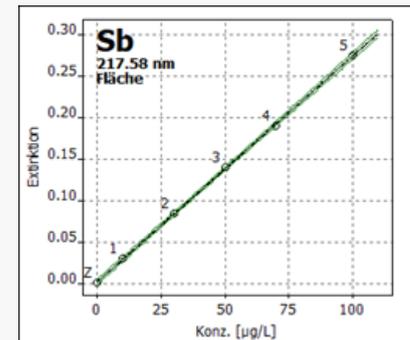
$R^2_{(adj.)}$ 0,9997 (nicht linear), Modifier Mg



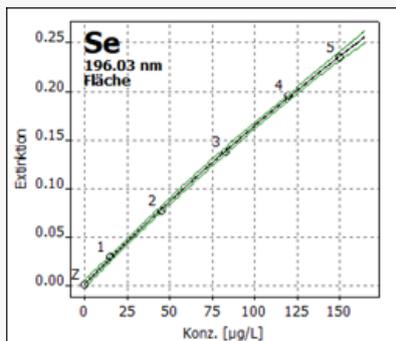
$R^2_{(adj.)}$ 0,9992 (linear), Modifier $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$



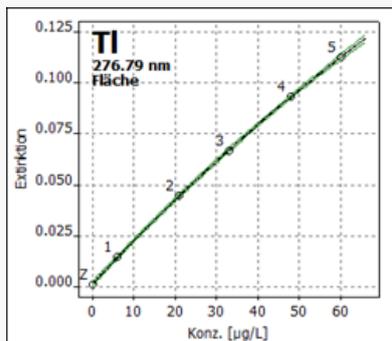
$R^2_{(adj.)}$ 0,9990 (linear), Modifier Pd/Mg



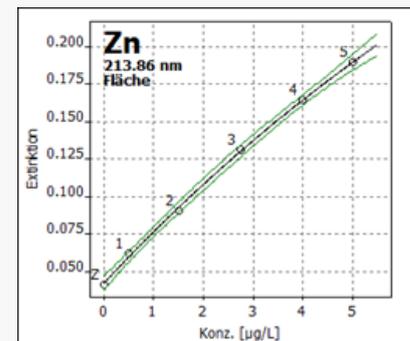
$R^2_{(adj.)}$ 0,9996 (linear), Modifier Pd/Mg



$R^2_{(adj.)}$ 0,9996 (nicht linear), Modifier Pd/Mg



$R^2_{(adj.)}$ 0,9998 (nicht linear), Modifier Pd/Mg



$R^2_{(adj.)}$ 0,9990 (nicht linear), Modifier Pd/Mg

Fortsetzung Abbildung 1: Typische Kalibrierfunktionen nach DIN EN ISO 15586

Geräteparameter

Für die Gehaltsbestimmung der Analyten in den untersuchten Proben (Boden, Sediment und Wasser) nach DIN EN ISO 15586 wurde das Atomabsorptionsspektrometer ZEE nit 650P eingesetzt. Der Probengeber AS-GF kann variable Verdünnungen der Proben oder das Ansetzen der Kalibrierlösungen, des Standardadditionsverfahrens sowie die Aufstockung der Proben automatisch durchführen. Zudem bietet diese Analysetechnik die Möglichkeit Proben, mehrfach in das Rohr zu injizieren und zwischen den Schritten einzutrocknen. Dadurch können Proben sowie Standards vor der Messung automatisch angereichert werden.

Die Gerätespezifikationen und Parameter der Messung sind in Tabelle 3 und 4 aufgeführt.

Als Matrixmodifizierer wurde Magnesiumnitrat mit einer Konzentration von 0,5 g/l Mg sowie eine Mischung aus Palladium- und Magnesiumnitrat eingesetzt (Konzentration: 1 g/l Pd und 0,5 g/l Mg). Eine weitere Variante des Matrixmodifizierers für die Analyten Cd und Pb stellt Ammoniumdihydrogenphosphat dar. In der vorgestellten Messreihe wurde eine Konzentration von 10 g/l $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ eingesetzt. Die Zuordnung der Modifizierlösungen zu den Analyten ist in Tabelle 2 hinterlegt. In der elektrothermalen AAS können leicht flüchtige Chlorverbindungen der Analyten bei Probenaufschlüssen mit HCl bzw. Königswasser zu

geringeren Signalintensitäten führen und somit kann es zu Minderbefunden bei der Kalibrierung mit HNO₃-stabilisierten Standards kommen. Durch die Reduktion des Palladiummodifiers mit Ascorbinsäure (Konzentration der Ascorbinsäurelösung: 1 g/l) kann diese Störung minimiert bis beseitigt werden. Um ein Ausfallen des Palladium(II)nitrates im Pipettierschlauch zu verhindern, wird die Trennung von Modifizierlösung und Reduktionslösung empfohlen. Diese Option kann in der Software eingestellt werden.

Tabelle 2: Allgemeine Geräteparameter

Parameter	Spezifikation
Gerätetyp	ZEEnit 650P
Rohrtyp	PIN Plattform Wandrohr für Mo
Injektionsvolumen	20 µl
Modifizier	Injiziertes Volumen 5 µL Pd/Mg: 1 g/l Pd; 0,5 g/l Mg Mg: 0,5 g/l Mg NH ₄ H ₂ PO ₄ : 10 g/l
Untergrundkorrektur	Zeeman, 2-Feldmodus Cu 1 T, weitere Elemente 0,8 T
Spüllösung	1 Vol.-% HNO ₃ , 0,05 Gew.-% Tergitol™ 9-S-15

Tabelle 3: Verwendete Spektrometer- und Lampenparameter

Element	Wellenlänge [nm]	Spalt [nm]	HKL Stromstärke [mA]
Ag	328,1	0,8	2,5
Al	309,3	0,8	4
As	193,7	0,8	5,5
Cd	228,8	0,8	2
Co	240,7	0,2	5
Cr	357,9	0,2	4
Cu	324,7	0,8	2
Fe	248,3	0,2	5
Mn	279,5	0,2	5
Mo	313,3	0,8	5
Ni	232,0	0,2	4
Pb	283,3	0,8	3
Sb	217,6	0,2	6
Se	196,0	1,2	5
Tl	276,8	0,5	4
Zn	213,8	0,8	2

Tabelle 4: Empfehlungen für Temperatur-Zeit-Programme der Messung mittels GF-AAS

Element	Temperatur- Zeit-Programm								
Ag	Step	*	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold s	Time s	Gas int. Add.	
	1		Drying	85	6	20	29.2	Max	Stop
	2		Drying	90	3	20	21.7	Max	Stop
	3		Drying	110	5	10	14.0	Max	Stop
	4		Pyrolysis	350	50	5	9.8	Max	Stop
	5		Pyrolysis	650	300	15	16.0	Max	Stop
	6		AZ*	650	0	6	6.0	Stop	Stop
	7		Atomize	1800	1450	4	4.8	Stop	Stop
	8		Clean	2450	500	4	5.3	Max	Stop
Al	Step	*	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold s	Time s	Gas int. Add.	
	1		Drying	85	6	20	29.2	Max	Stop
	2		Drying	90	3	20	21.7	Max	Stop
	3		Drying	110	5	10	14.0	Max	Stop
	4		Pyrolysis	350	50	5	9.8	Max	Stop
	5		Pyrolysis	1000	300	10	12.2	Max	Stop
	6		AZ*	1000	0	6	6.0	Stop	Stop
	7		Atomize	2500	1450	4	5.0	Stop	Stop
	8		Clean	2550	500	4	4.1	Max	Stop
As	Step	*	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold s	Time s	Gas int. Add.	
	1		Drying	85	6	20	29.2	Max	Stop
	2		Drying	90	3	20	21.7	Max	Stop
	3		Drying	110	5	10	14.0	Max	Stop
	4		Pyrolysis	350	50	5	9.8	Max	Stop
	5		Pyrolysis	1150	500	15	16.6	Max	Stop
	6		AZ*	1150	0	6	6.0	Stop	Stop
	7		Atomize	2100	1450	4	4.7	Stop	Stop
	8		Clean	2450	500	4	4.7	Max	Stop
Cd	Step	*	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold s	Time s	Gas int. Add.	
	1		Drying	85	6	20	29.2	Max	Stop
	2		Drying	90	3	20	21.7	Max	Stop
	3		Drying	110	5	10	14.0	Max	Stop
	4		Pyrolysis	350	50	5	9.8	Max	Stop
	5		Pyrolysis	550	300	15	15.7	Max	Stop
	6		AZ*	550	0	6	6.0	Stop	Stop
	7		Atomize	1450	1400	3	3.6	Stop	Stop
	8		Clean	2450	500	4	6.0	Max	Stop
	Modifizier: NH ₄ H ₂ PO ₄								
	Step	*	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold s	Time s	Gas int. Add.	
	1		Drying	85	6	20	29.2	Max	Stop
	2		Drying	90	3	20	21.7	Max	Stop
	3		Drying	110	5	10	14.0	Max	Stop
	4		Pyrolysis	350	50	5	9.8	Max	Stop
	5		Pyrolysis	600	300	15	15.8	Max	Stop
	6		AZ*	600	0	6	6.0	Stop	Stop
	7		Atomize	1650	1400	3	3.8	Stop	Stop
	8		Clean	2450	500	4	5.6	Max	Stop
	Modifizier: Pd/Mg								
Co	Step	*	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold s	Time s	Gas int. Add.	
	1		Drying	85	6	20	29.2	Max	Stop
	2		Drying	90	3	20	21.7	Max	Stop
	3		Drying	110	5	10	14.0	Max	Stop
	4		Pyrolysis	350	50	5	9.8	Max	Stop
	5		Pyrolysis	1000	300	15	17.2	Max	Stop
	6		AZ*	1000	0	6	6.0	Stop	Stop
	7		Atomize	2250	1450	5	5.9	Stop	Stop
	8		Clean	2450	500	4	4.4	Max	Stop

Fortsetzung Tabelle 4: Empfehlungen für Temperatur-Zeit-Programme der Messung mittels GF-AAS

Element	Temperature-time program								
Cr	Step	*	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold s	Time s	Gas	
	1		Drying	85	6	20	29.2	Max	Stop
	2		Drying	90	3	20	21.7	Max	Stop
	3		Drying	110	5	10	14.0	Max	Stop
	4		Pyrolysis	350	50	5	9.8	Max	Stop
	5		Pyrolysis	1050	300	10	12.3	Max	Stop
	6		AZ*	1050	0	6	6.0	Stop	Stop
	7		Atomize	2450	1500	5	5.9	Stop	Stop
	8		Clean	2550	500	4	4.2	Max	Stop
Cu	Step	*	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold s	Time s	Gas	
	1		Drying	85	6	20	29.2	Max	Stop
	2		Drying	90	3	0	1.7	Max	Stop
	3		Drying	110	5	10	14.0	Max	Stop
	4		Pyrolysis	350	50	5	9.8	Max	Stop
	5		Pyrolysis	1000	300	10	12.2	Max	Stop
	6		AZ*	1000	0	6	6.0	Stop	Stop
	7		Atomize	2100	1500	4	4.7	Stop	Stop
	8		Clean	2450	500	4	4.7	Max	Stop
Fe	Step	*	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold s	Time s	Gas	
	1		Drying	85	6	20	29.2	Max	Stop
	2		Drying	90	3	20	21.7	Max	Stop
	3		Drying	110	5	10	14.0	Max	Stop
	4		Pyrolysis	350	50	5	9.8	Max	Stop
	5		Pyrolysis	1000	300	10	12.2	Max	Stop
	6		AZ*	1000	0	6	6.0	Stop	Stop
	7		Atomize	2200	1450	4	4.8	Stop	Stop
	8		Clean	2450	500	4	4.5	Max	Stop
Mn	Step	*	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold s	Time s	Gas	
	1		Drying	85	6	20	29.2	Max	Stop
	2		Drying	90	3	20	21.7	Max	Stop
	3		Drying	110	5	10	14.0	Max	Stop
	4		Pyrolysis	350	50	5	9.8	Max	Stop
	5		Pyrolysis	950	300	10	12.0	Max	Stop
	6		AZ*	950	0	6	6.0	Stop	Stop
	7		Atomize	2100	1500	4	4.8	Stop	Stop
	8		Clean	2450	500	4	4.7	Max	Stop
Mo	Step	*	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold s	Time s	Gas	
	1		Drying	85	6	20	29.2	Max	Stop
	2		Drying	90	3	20	21.7	Max	Stop
	3		Drying	110	5	10	14.0	Max	Stop
	4		Pyrolysis	350	50	5	9.8	Max	Stop
	5		Pyrolysis	1600	1100	10	11.1	Max	Stop
	6		AZ*	1600	0	6	6.0	Stop	Stop
	7		Atomize	2600	1450	4	4.7	Stop	Stop
	8		Clean	2650	500	4	4.1	Max	Stop
Ni	Step	*	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold s	Time s	Gas	
	1		Drying	85	6	20	29.2	Max	Stop
	2		Drying	90	3	20	21.7	Max	Stop
	3		Drying	110	5	10	14.0	Max	Stop
	4		Pyrolysis	350	50	5	9.8	Max	Stop
	5		Pyrolysis	1000	300	10	12.2	Max	Stop
	6		AZ*	1000	0	6	6.0	Stop	Stop
	7		Atomize	2450	1500	5	6.0	Stop	Stop
	8		Clean	2550	500	4	4.2	Max	Stop

Fortsetzung Tabelle 4: Empfehlungen für Temperatur-Zeit-Programme der Messung mittels GF-AAS

Element	Temperature-time program								
Pb	Step	*	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold s	Time s	Gas int. Add.	
	1		Drying	85	6	20	29.2	Max	Stop
	2		Drying	90	3	20	21.7	Max	Stop
	3		Drying	110	5	10	14.0	Max	Stop
	4		Pyrolysis	350	50	5	9.8	Max	Stop
	5		Pyrolysis	750	300	15	16.3	Max	Stop
	6		AZ*	750	0	6	6.0	Stop	Stop
	7		Atomize	1600	1400	3	3.6	Stop	Stop
	8		Clean	2450	500	4	5.7	Max	Stop
Modifizier: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$									
	Step	*	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold s	Time s	Gas int. Add.	
	1		Drying	85	6	20	29.2	Max	Stop
	2		Drying	90	3	20	21.7	Max	Stop
	3		Drying	110	5	10	14.0	Max	Stop
	4		Pyrolysis	350	50	5	9.8	Max	Stop
	5		Pyrolysis	900	300	15	16.8	Max	Stop
	6		AZ*	900	0	6	6.0	Stop	Stop
	7		Atomize	2150	1400	3	3.9	Stop	Stop
	8		Clean	2450	500	4	4.6	Max	Stop
Modifizier: Pd/Mg									
Sb	Step	*	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold s	Time s	Gas int. Add.	
	1		Drying	85	6	20	29.2	Max	Stop
	2		Drying	90	3	20	21.7	Max	Stop
	3		Drying	110	5	10	14.0	Max	Stop
	4		Pyrolysis	350	50	5	9.8	Max	Stop
	5		Pyrolysis	1050	500	15	16.4	Max	Stop
	6		AZ*	1050	0	6	6.0	Stop	Stop
	7		Atomize	2050	1450	4	4.7	Stop	Stop
	8		Clean	2450	500	4	4.8	Max	Stop
Se	Step	*	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold s	Time s	Gas int. Add.	
	1		Drying	85	6	20	29.2	Max	Stop
	2		Drying	90	3	20	21.7	Max	Stop
	3		Drying	110	5	10	14.0	Max	Stop
	4		Pyrolysis	350	50	5	9.8	Max	Stop
	5		Pyrolysis	1000	300	10	12.2	Max	Stop
	6		AZ*	1000	0	6	6.0	Stop	Stop
	7		Atomize	2200	1450	3	3.8	Stop	Stop
	8		Clean	2450	500	4	4.5	Max	Stop
Tl	Step	*	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold s	Time s	Gas int. Add.	
	1		Drying	85	6	20	29.2	Max	Stop
	2		Drying	90	3	20	21.7	Max	Stop
	3		Drying	110	5	10	14.0	Max	Stop
	4		Pyrolysis	160	50	5	6.0	Max	Stop
	5		AZ*	160	0	6	6.0	Stop	Stop
	6		Atomize	1850	1450	3	4.2	Stop	Stop
	7		Clean	2450	500	4	5.2	Max	Stop
Zn	Step	*	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold s	Time s	Gas int. Add.	
	1		Drying	85	6	20	29.2	Max	Stop
	2		Drying	90	3	20	21.7	Max	Stop
	3		Drying	110	5	10	14.0	Max	Stop
	4		Pyrolysis	350	150	5	6.6	Max	Stop
	5		Pyrolysis	750	500	10	10.8	Max	Stop
	6		AZ*	750	0	6	6.0	Stop	Stop
	7		Atomize	1950	1450	2	2.8	Stop	Stop
	8		Clean	2450	500	4	5.0	Max	Stop

Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 5 sind die typisch erreichbaren Nachweis- und Bestimmungsgrenzen des Gerätetyps aufgelistet. Die Ermittlung der Grenzen erfolgte durch das Leerwertverfahren. Dabei wurde eine 11-fach Blindwertmessung durchgeführt und das 3σ - bzw. 9σ - Kriterium der Standardabweichung zugrunde gelegt.

Die Elemente Aluminium, Antimon, Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt, Eisen, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Selen, Silber, Tellur und Zink sind in Feststoffen sowie in natürlichem Wasser nach DIN EN ISO 15586 bestimmt worden. Die Ergebnisse der Messreihe sind in Tabelle 6 dargestellt und mit dem Erwartungswert der Referenzmaterialien in Bezug gesetzt. Die Zertifikate der Materialien BAM U110, BCR 143R und BCR 146R geben Werte für den Gesamtgehalt sowie den königswasserlöslichen Gehalt der Analyten an (siehe Tabelle 6, 1. Wert Gesamtgehalt, 2. Wert Gehalt eines Königswasserextraktes). Die Angabe der Messunsicherheit der AAS-Bestimmung beruht auf der Standardabweichung der drei Wiederholungsmessungen.

Tabelle 5: Erreichbare Nachweis- (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) der vorgestellten Methode nach dem 3σ - bzw. 9σ -Kriterium

Element	Wellenlänge [nm]	NWG [$\mu\text{g/l}$]	LOQ [$\mu\text{g/l}$]
Ag	328	0,033	0,098
Al	309	0,5	1,5
As	193	1,1	3,3
Cd	228	0,010	0,030
Co	240	0,24	0,71
Cr	357	0,070	0,21
Cu	324	0,11	0,33
Fe	248	0,9	2,7
Mn	279	0,044	0,13
Mo	313	0,17	0,51
Ni	232	0,41	1,2
Pb	283	0,33	1,0
Sb	217	1,2	3,6
Se	196	1,5	4,5
Tl	276	0,68 0,11*	2,0 0,33*
Zn	213	0,037	0,11

* 5-fache Anreicherung der Probe/ des Standards

Tabelle 6: Messergebnisse der Gehaltsbestimmung der Analyten in Oberflächenwasser, Boden, Klärschlamm und Sediment

Probe	Element	Vorverdünungs- faktor	Wiederfindung [%]	Messwert		Sollwert	
				[µg/kg]			
SRM 1640a	Ag	1	101	8,127	± 0,051	8,017	± 0,042
	Al	1	100	52,7	± 1,4	52,6	± 1,8
	As	1	105	8,41	± 0,44	8,010	± 0,067
	Cd	2	100	3,948	± 0,047	3,961	± 0,072
	Co	1	97	19,57	± 0,25	20,08	± 0,24
	Cr	3	102	41,02	± 1,2	40,22	± 0,28
	Cu	3	98	83,56	± 3,1	85,07	± 0,48
	Fe	2	95	34,8	± 0,68	36,5	± 1,7
	Mn	4	100	40,07	± 0,40	40,07	± 0,35
	Mo	1	98	44,5	± 0,15	45,24	± 0,59
	Ni	1	100	25,17	± 0,42	25,12	± 0,12
	Pb	1	99	11,9	± 0,36	12,005	± 0,040
	Sb	2-fold enriched	98	4,950	± 0,022	5,064	± 0,045
	Se	1	99	19,8	± 0,65	19,97	± 0,16
	Tl	4-fold enriched	87	1,40	± 0,13	1,606	± 0,015
	Zn	2	105	57,7	± 3,1	55,20	± 0,32
Probe	Element	Vorverdünungs- faktor	Wiederfindung [%]	Messwert		Sollwert	
				[mg/kg]			
BAM U110	As	2	84	13,28	± 0,11	15,8	± 1,4
			102			13,0*	
	Cd	20	96	7,0	± 0,23	7,3	± 0,6
			100			7,0*	
	Co	2	85	13,8	± 0,36	16,2	± 1,6
			95			14,5*	
	Cr	100	98	226	± 4,7	230	± 13
			119			190*	
Cu	100	98	258	± 2,7	263	± 12	
		98			262*		± 9
Mn	300	97	600,1	± 1,4	621	± 20	
		103			580*		± 19
Ni	20	90	91,2	± 0,1	101	± 5	
		95			95,6*		± 4,0
Pb	20	99	195	± 3,2	197	± 14	

Fortsetzung Tabelle 6: Messergebnisse der Gehaltsbestimmung der Analyten in Oberflächenwasser, Boden, Klärschlamm und Sediment

Probe	Element	Vorverdünungs- faktor	Wiederfindung [%]	Messwert		Sollwert	
				[mg/kg]			
BCR 143R	Cd	200	98	70,52	± 2,8	71,8	± 1,2
			98			72,0*	± 1,8
	Co	2	94	11,6	± 0,19	12,3	± 0,3
	Cu	30	101	132	± 2,0	130,6	± 1,5
	Mn	400	101	912	± 12	904	± 13
			106			858*	± 11
	Ni	30	98	292,4	± 5,4	299	± 5
99			296*			± 4	
Pb	20	100	180	± 1,4	179,7	± 2,1	
		103			174*	± 5	
BCR 146R	Cd	30	103	19,3	± 0,21	18,8	± 0,5
			105			18,4*	± 0,4
	Co	1	91	6,7	± 0,18	7,39	± 0,27
			103			6,5*	± 0,4
	Cr	100	99	194	± 1,8	196	± 7
			111			174*	± 7
	Cu	200	99	826	± 2,3	838	± 16
99			831*			± 16	
Mn	200	98	317	± 1,7	323	± 7	
		106			298*	± 9	
Ni	10	86	60,2	± 1,0	70	± 5	
		93			65,0*	± 3,0	
Pb	50	98	593,8	± 5,0	609	± 14	
		102			583*	± 17	
PACS 2	Ag	1	108	1.321	± 0.062	1.22	± 0.14
	As	2	101	26.4	± 0.53	26.2	± 1.5
	Cd	4	104	2.2	± 0.19	2.11	± 0.15
	Co	2	95	10,9	± 0.22	11.5	± 0.3
	Cr	30	94	85.2	± 4.6	90.7	± 4.6
	Cu	100	99	308	± 2.4	310	± 12
	Mn	200	101	443	± 3.7	440	± 19
	Mo	1	98	5.32	± 0.13	5.43	± 0.28
	Ni	5	95	37.35	± 0.32	39.5	± 2.3
	Pb	20	103	189.1	± 1.1	183	± 8
	Sb	1	95	10.73	± 0.29	11.3	± 2.6
	Se	1	88	0.813	± 0.072	0,92	± 0.22

Fortsetzung Tabelle 6: Messergebnisse der Gehaltsbestimmung der Analyten in Oberflächenwasser, Boden, Klärschlamm und Sediment

Probe	Element	Vorverdün- nungsfaktor	Wiederfindung [%]	Messwert		Sollwert	
				[mg kg ⁻¹]			
IAEA 457	Ag	2	109	2,020	± 0,015	1,85	± 0,39
	As	1	105	10,70	± 0,075	10,2	± 1,0
	Cd	2	98	1,07	± 0,015	1,09	± 0,08
	Co	2	95	13,9	± 0,11	14,7	± 1,0
	Cr	50	92	132	± 1,2	144	± 8
	Cu	100	101	368	± 1,9	365	± 19

* Erwartungswert nach einem Königswasserausuges

Zusammenfassung

Eine kostengünstige Analyse der Elemente Aluminium, Antimon, Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt, Eisen, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Selen, Silber, Tellur und Zink in Feststoff- und Wasserproben nach DIN EN ISO 15586 ist mit der Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung im Graphitrohrföfen ZEEmit 650P einfach und anwenderfreundlich möglich. Der Zeeman-Ofen der dritten Generation ermöglicht nicht nur eine präzise Messung der Analyten auch bei hohem Untergrundsignal, es besteht zudem die Möglichkeit, den Kalibrierbereich durch physikalische Signalschwächung deutlich zu erweitern (3-Feld-Modus). Eine komfortable und automatische Probenhandhabung ist durch den Probengeber AS-GF gewährleistet. Variable, automatische sowie vordefinierte Probenverdünnungen, Probenaufstockung, das Durchführen des Standardadditionsverfahrens und Anreicherung von Proben bzw. Standards im Graphitrohr sind mit diesem Probengeber einfach und softwaregesteuert umsetzbar.



Abbildung 2: ZEEmit 650P

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 7: Übersicht benötigter Geräte, Zubehör und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
ZEEnit 650P	813-0650P-2-K	Graphitofen AAS mit Zeeman-Untergrundkorrektur
Kühlmobil	810-60053-0	Kühler, 50 Hz - Softwaregesteuertes Kühlsystem
Graphitrohr mit Plattform	407-152.314	Z-Graphitrohr PIN-Plattform, pyrolytisch beschichtet (10 Stück)
Graphitrohr Wandrohr	407-152.315	Z-Standard-Graphitrohr - pyrolytisch beschichtet (10 Stück)
Ag-HKL	480-450.051C	Hohlkathodenlampe Silber (Ag) mit RFID-Chip
Al-HKL	480-450.001C	Hohlkathodenlampe Aluminium (Al) mit RFID-Chip
As-HKL	480-450.003C	Hohlkathodenlampe Arsen (As) mit RFID-Chip
Cd-HKL	480-450.008C	Hohlkathodenlampe Cadmium (Cd) mit RFID-Chip
Co-HKL	480-450.013C	Hohlkathodenlampe Cobalt (Co) mit RFID-Chip
Cr-HKL	480-450.012C	Hohlkathodenlampe Chrom (Cr) mit RFID-Chip
Cu-HKL	480-450.014C	Hohlkathodenlampe Kupfer (Cu) mit RFID-Chip
Fe-HKL	480-450.026C	Hohlkathodenlampe Eisen (Fe) mit RFID-Chip
Mn-HKL	480-450.032C	Hohlkathodenlampe Mangan (Mn) mit RFID-Chip
Mo-HKL	480-450.034C	Hohlkathodenlampe Molybdän (Mo) mit RFID-Chip
Ni-HKL	480-450.036C	Hohlkathodenlampe Nickel (Ni) mit RFID-Chip
Pb-HKL	480-450.028C	Hohlkathodenlampe Blei (Pb) mit RFID-Chip
Sb-HKL	480-450.002C	Hohlkathodenlampe Antimon (Sb) mit RFID-Chip
Se-HKL	480-450.049C	Hohlkathodenlampe Selen (Se) mit RFID-Chip
Tl-HKL	480-450.057C	Hohlkathodenlampe Thallium (Tl) mit RFID-Chip
Zn-HKL	480-450.067C	Hohlkathodenlampe Zink (Zn) mit RFID-Chip

Referenzen

[1] EN ISO 15586: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Spurenelementen mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit dem Graphitrohr-Verfahren

[2] ISO 54321: Boden, behandelter Bioabfall, Schlamm und Abfall – Aufschluss von mit Königswasser löslichen Anteilen von Elementen (ISO 54321:2020)

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.

Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.

Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG
 Konrad-Zuse-Straße 1
 07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
 Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
 www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Autor: HoSi
 de · 09/2024
 © Analytik Jena GmbH+Co. KG |
 Bild S. 1 ©: AdobeStock/Anton Belovodchenko