

Herausforderung

Spurenanalyse von As, Sb, Se, Hg, Pb, Cd in Oberflächen- und Trinkwasser.

Lösung

Zuverlässige Routineanalytik mit niedrigsten Nachweisgrenzen unter Verwendung der AAS in Kombination mit der Hydrid- und HydrEA-Technik.

Spurenanalyse toxischer Elemente in Oberflächen- und Trinkwasser mit kombinierten AAS-Techniken

Einleitung

Sauberes Trinkwasser ist für die menschliche Gesundheit unerlässlich. Selbst geringe Konzentrationen toxischer Elemente können schädlich sein, wenn verunreinigtes Wasser regelmäßig über einen längeren Zeitraum konsumiert wird. Viele Grundwasserquellen, die öffentliche und private Brunnen speisen, enthalten hohe Konzentrationen an natürlich vorkommendem Arsen. Bleiverunreinigungen dagegen können zum Beispiel durch das langsame Lösen von Blei aus Bleiwasserleitungen verursacht werden. Darüber hinaus können Grund- und Oberflächenwasser durch Umweltverschmutzung mit Schwermetallen und anderen giftigen Stoffen verunreinigt werden. Daher gelten für die Kontrolle von Trinkwasser strenge Vorschriften, wie z. B. die Trinkwasserrichtlinie der Europäischen Kommission^[1], die National Primary Drinking Water Regulations (NPDWR) der USEPA^[2] oder die deutsche Trinkwasserverordnung (TrinkwV)^[3]. Die Grenzwerte für die giftigsten Elemente liegen in diesen Verordnungen in der Regel zwischen 1 und 10 µg/l. Die Atomabsorptionsspektroskopie mit Graphitrohrtechnik und Hydridtechnik erfüllt die hohen Anforderungen der Trinkwasseranalyse, wie niedrigste Nachweisgrenzen und hohe Genauigkeit. Sie ist einfach, robust und mittels Automatisierung für Routineanalysen geeignet. Das mit einem Probengeber koppelbare Hydridsystem HS60 mit Fließinjektion ermöglicht eine automatisierte Probenverarbeitung mit Nachweisgrenzen bis zu 0,05 µg/l für die hydridbildenden Elemente und mittels Anreicherung bis zu 0,02 µg/l für Quecksilber. Für eine noch höhere Empfindlichkeit empfiehlt sich die

sogenannte HydrEA-Technik. Diese Kombination von Graphitrohr-AAS und Hydridtechnik bewirkt eine in-situ-Anreicherung von Quecksilber sowie den hydridbildenden Elementen Arsen, Antimon und Selen im Graphitrohr. Dadurch werden Nachweisgrenzen bis zu 0,005 µg/l erreicht.

Material und Methoden

In dieser Applikationsschrift wurden Quecksilber und die hydridbildenden Elemente Arsen, Antimon und Selen in zertifizierten Referenzmaterialien und in Trinkwasser mit der HydrEA-Technik analysiert. Das Hydridsystem HS60 mit kontinuierlicher Fließinjektion wurde mit einem Probengeber gekoppelt, wodurch das Analyseverfahren voll automatisierbar wird. Die Kombination mit der Graphitrohr-AAS der ZEEmit-Serie ermöglichte eine empfindliche Analyse von Quecksilber und den hydridbildenden Elementen. Die Analyten wurden im Graphitrohr (Wandtyp), das mit Gold (für Quecksilber) oder Iridium (für die hydridbildenden Elemente) beschichtet war, angereichert, anschließend elektrothermisch atomisiert und spektroskopisch detektiert. Zum Vergleich wurde auch eine Kalibrierkurve für Quecksilber und Arsen unter Verwendung der klassischen Hydridtechnik mit Quarzcell durchgeföhrt. Darüber hinaus wurden Cadmium und Blei mittels Graphitrohr-AAS mit leistungsfähiger Zeeman-Untergrundkorrektur bestimmt.

Proben und Reagenzien

- Salzsäure: $c(\text{HCl}) = 32 \text{ m-\%}$, $\rho(\text{HCl}) = 1,16 \text{ g/ml}$
- Salpetersäure: $c(\text{HNO}_3) = 65 \text{ m-\%}$, $\rho(\text{HNO}_3) = 1,39 \text{ g/ml}$
- Kaliumiodid (KI)/Ascorbinsäure-Lösungen: $c(\text{KI}) = 500 \text{ g/l}$, $c(\text{Ascorbinsäure}) = 100 \text{ g/l}$
- Natriumborhydrid (NaBH_4)-Lösung: $0,3 \text{ m-\% NaBH}_4$ und $0,1 \text{ m-\% NaOH}$ in Reinstwasser
- Lösung zur Goldbeschichtung des Graphitrohrs: $c(\text{Au}) = 1 \text{ g/l}$
- Lösung zur Iridiumbeschichtung des Graphitrohrs: $c(\text{Ir}) = 1 \text{ g/l}$
- Pd/Mg(NO_3)₂-Modifizier für die GF-AAS: $c(\text{Pd}) = 1 \text{ g/l}$, $c(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 0,1 \text{ g/l}$
- Zertifiziertes Referenzmaterial für Hg in Wasser: CRM 1641d
- Zertifiziertes Referenzmaterial für As, Sb, Se, Pb und Cd in Wasser: CRM 1640a und CRM 1643f

Probenvorbereitung

Die Analyse von Arsen und Antimon wurde gemäß ISO 17378-2:2014 durchgeföhrt. Da nur As(III) und Sb(III) unter den in der Hydridtechnik verwendeten Bedingungen schnell und quantitativ reagieren, müssen As(V) und Sb(V) vor dem Schritt der Hydridbildung zu As(III) beziehungsweise Sb(III) reduziert werden. Dies wurde durch Zugabe von 15 ml Salzsäure und 1 ml KI/Ascorbinsäure-Lösung zu 25 ml vorverdünnter Probenlösung sichergestellt. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden bei Raumtemperatur wurde die Mischung mit Reinstwasser auf ein Volumen von 50 ml aufgefüllt. Die Blindprobe und die Standardlösungen wurden in gleicher Weise vorreduziert.

Die Analyse von Selen wurde nach ISO/TS 17379-2:2013 durchgeföhrt. Genau wie Arsen und Antimon muss Se(V) vor dem Schritt der Hydridreduktion zu Se(III) reduziert werden. Für die Vorreduktion von Se(V) zu Se(III) wurden 15 ml Salzsäure zu 25 ml vorverdünnter Probenlösung hinzugefügt. Die Mischung wurde eine Stunde lang vorsichtig unter Rückfluss gekocht und dann mit Reinstwasser auf ein Volumen von 50 ml aufgefüllt. Mit der Blindprobe und den Standardlösungen wurde auf die gleiche Weise verfahren.

Für die Analyse von Quecksilber wurden die Verdünnungen der Proben und Standards in 0,6 Vol.-% HCl und 0,3 Vol.-% HNO_3 hergestellt. Für die Analyse von Cadmium und Blei wurde 0,5 Vol.-% HNO_3 als Verdünnungslösung für Proben und Standards verwendet.

Instrumente

Alle Messungen wurden mit dem ZEEmit 650 P GF-AAS durchgeföhrt, welches mit einem AS-GF-Probengeber ausgestattet war. Für Quecksilber und die hydridbildenden Analyten wurde zusätzlich das Hydridsystem HS60 mit Fließinjektion und das HydrEA-Zusatzkit sowie der AS-F-Probengeber verwendet. Die Methodenparameter für die GF-AAS für alle Analyten sind in Tabelle 1 und die Parameter für das Hydridsystem im HydrEA-Modus für Quecksilber, Arsen, Antimon und Selen sind in Tabelle 2 aufgeföhrt. Die Methodenparameter für das Hydridsystem im klassischen Hydrid-Modus mit Quarzcell sind in Tabelle 3 für Arsen und in Tabelle 4 für Quecksilber gezeigt.

Tabelle 1: Methodenparameter der GF-AAS für alle Analyten

Element	Technik (Graphitrohr-typ)	Wellenlänge [nm]	Spalt [nm]	Lampenstrom [mA]	T _{Trocknung} [°C]	T _{Pyrolyse} [°C]	T _{Atomisierung} [°C]	Rampe [°C/s]	Modifikator
Hg	HydrEA (Wand)	253,7	1,2	3	65	-	950	1200	Goldbeschichtung
As	HydrEA (Wand)	193,7	0,8	5	300	-	2100	1000	Iridiumbeschichtung
Sb	HydrEA (Wand)	217,6	0,2	7	300	-	2100	1000	Iridiumbeschichtung
Se	HydrEA (Wand)	196,0	1,2	6	300	-	2150	1000	Iridiumbeschichtung
Cd*	EA (Plattform)	228,8	0,8	2	80/90/110	600	1600	1500	5 µl Pd/Mg(NO ₃) ₂
Pb*	EA (plattform)	283,3	0,8	2	85/95/110	900	1900	1900	5 µl Pd/Mg(NO ₃) ₂

* Pb und Cd wurden im Zeeman 2-Feld-Modus mit max. 0,8 T Magnetfeldstärke gemessen.

Tabelle 2: Parameter des Hydridsystems für Quecksilber, Arsen, Antimon und Selen im HydrEA-Modus

Element	Ladezeit [s]	Reaktionszeit [s]	Spülzeit 1 [s]	Spülzeit 2 [s]	Transportlösung	Reduktionsmittellösung
Hg	20	20	30	7	3 % HCl	0,3 % NaBH ₄ + 0,1 % NaOH
As, Sb, Se	20	20	35	5	3 % HCl	0,3 % NaBH ₄ + 0,1 % NaOH

Tabelle 3: Parameter des Hydridsystems für Arsen im klassischen Hydrid-Modus mit Quarzzelle

Element	Ladezeit [s]	AZ-Wartezeit [s]	Reaktionszeit [s]	Spülzeit 1 [s]	Transportlösung	Reduktionsmittellösung
As	14	20	20	40	3 % HCl	0,3 % NaBH ₄ + 0,1 % NaOH

Tabelle 4: Parameter des Hydridsystems für Quecksilber mit und ohne Anreicherung im klassischen Hydrid-Modus mit Quarzzelle

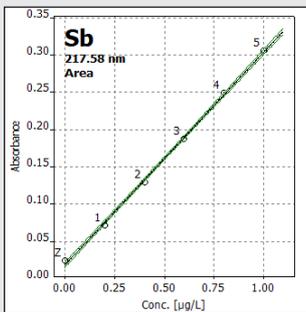
Element	Ladezeit [s]	Reaktionszeit [s]	Spülzeit 1 [s]	Spülzeit 2 [s]	Spülzeit 3 [s]	Heizzeit Kollektor [s]	Kühlzeit Kollektor [s]	Transportlösung	Reduktionsmittellösung
Hg (ohne Anreicherung)	14	20	30	15	-	-	-	3 % HCl	0,3 % NaBH ₄ + 0,1 % NaOH
Hg (mit Anreicherung)	14	20	20	50	0	15	40	3 % HCl	0,3 % NaBH ₄ + 0,1 % NaOH

Kalibrierung

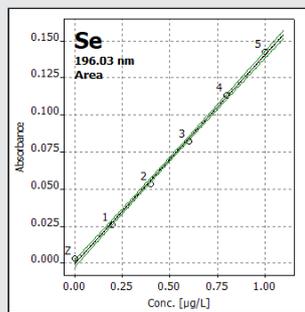
Für alle Analyten wurde eine externe Kalibrierung mit wässrigen Standards durchgeführt. Die Konzentrationen der Kalibrierstandards sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Kalibrierkurven für Antimon und Selen mit der HydrEA-Technik sowie für Cadmium und Blei mit der Graphitrohr-AAS sind in Abbildung 1 dargestellt, ebenso die dazugehörigen Korrelationsfaktoren R² und die Nachweisgrenzen (NWG). In Abbildung 2 sind die Kalibrierkurven für Quecksilber und Arsen mit der klassischen Hydridtechnik mit Quarzzelle und mit der HydrEA-Technik im Vergleich dargestellt.

Tabelle 5: Konzentrationen der Kalibrierstandards

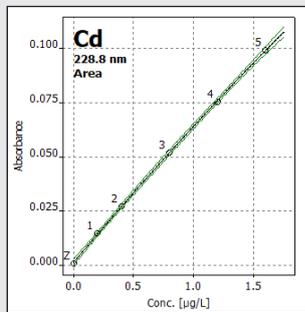
Standard	Konzentration [$\mu\text{g/l}$]								
	Hg (HydrEA)	Hg (Hydrid ohne Anreicherung)	Hg (Hydrid mit Anreicherung)	As (Hydrid)	As (HydrEA)	Sb (HydrEA)	Se (HydrEA)	Cd (GF-AAS)	Pb (GF-AAS)
Cal 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Std. 1	0,1	0,5	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2	6
Std. 2	0,5	1,0	0,4	1,0	0,4	0,4	0,4	0,4	12
Std. 3	1,0	2,5	0,8	2,0	0,6	0,6	0,6	0,8	18
Std. 4	1,5	5,0	1,6	4,0	0,8	0,8	0,8	1,2	24
Std. 5	2,0	-	-	8,0	1,0	1,0	1,0	1,6	30



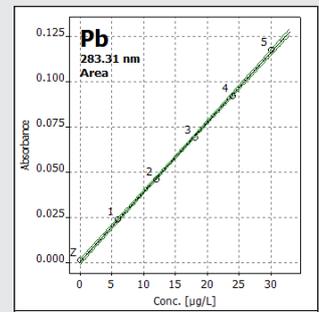
Auswertung über Fläche
Linear, $R^2 = 0,9979$
NWG = 0,01 $\mu\text{g/l}$



Auswertung über Fläche
Linear, $R^2 = 0,9960$
NWG = 0,01 $\mu\text{g/l}$

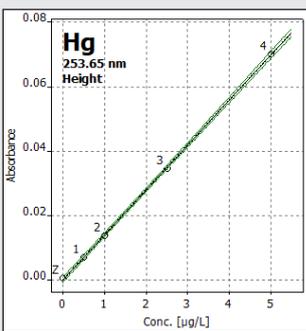


Auswertung über Fläche
Nicht-linear rational, $R^2 = 0,9997$
NWG = 0,009 $\mu\text{g/l}$

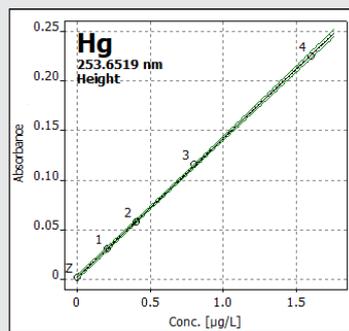


Auswertung über Fläche
Linear, $R^2 = 0,9992$
NWG = 0,33 $\mu\text{g/l}$

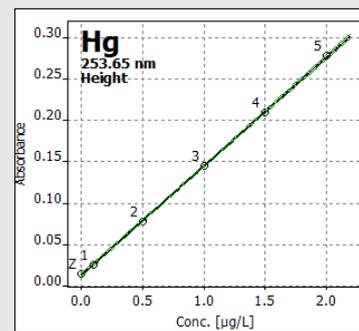
Abbildung 1a-d: Kalibrierparameter und Nachweisgrenzen (NWG) für Antimon und Selen mit HydrEA-Technik und für Cadmium und Blei mit GF-AAS



Auswertung über Höhe
Linear, $R^2 = 0,9997$
NWG = 0,05 $\mu\text{g/l}$
Klassische Hydridtechnik ohne Anreicherung

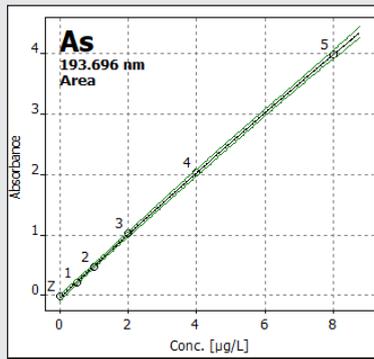


Auswertung über Höhe
Linear, $R^2 = 0,9997$
NWG = 0,02 $\mu\text{g/l}$
Klassische Hydridtechnik mit Anreicherung auf Goldkollektor

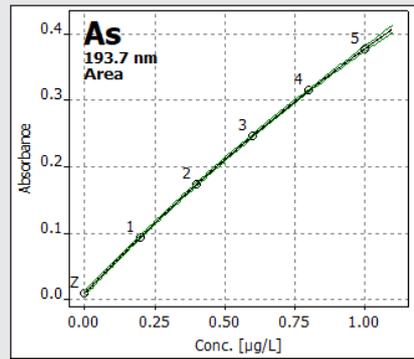


Auswertung über Höhe
Linear, $R^2 = 0,9998$
NWG = 0,005 $\mu\text{g/l}$
HydrEA-Technik (Hydrid + GF-AAS)

Abbildung 2a-c: Kalibrierparameter und Nachweisgrenzen (NWG) für Quecksilber mit klassischer Hydridtechnik und HydrEA-Technik



Auswertung über Fläche
Linear, $R^2 = 0,9997$
NWG = 0,05 µg/l
Klassische Hydridtechnik



Auswertung über Fläche
Nicht-linear rational, $R^2 = 0,9999$
NWG = 0,005 µg/l
HydrEA-Technik (Hydrid + GF-AAS)

Abbildung 2d–e: Kalibrierparameter und Nachweisgrenzen (NWG) für Arsen mit klassischer Hydridtechnik und HydrEA-Technik

Ergebnisse und Diskussion

Alle Proben in dieser Applikationsschrift wurden mit der HydrEA-Technik oder der Graphitrohr-AAS analysiert. Bei der Analyse von zertifizierten Referenzmaterialien wurden sehr gute Wiederfindungsraten der gemessenen Konzentrationen mit den zertifizierten Werten erreicht (93–109 %, Tabelle 6). Die relativen Standardabweichungen (RSD) für drei Wiederholungsmessungen waren in der Regel kleiner als 3 %. In der Trinkwasserprobe lagen alle Analytkonzentrationen unter 1 µg/l. Bei den Aufstockungsexperimenten mit der Trinkwasserprobe wurden ausgezeichnete Wiederfindungsraten von 94 bis 105 % erreicht (Tabelle 7).

Tabelle 6: Ergebnisse und Wiederfindungsraten für die zertifizierten Referenzmaterialien

Probe	Element	Verdünnungs-faktor	Zertifizierte Konzentration [µg/l]	Gemessene Konzentration [µg/l]	RSD [%]	Wiederfindungsrate [%]
CRM 1641d	Hg	1000	1568	1520	1,3	97,4
CRM 1640a	As	10	8,075	7,51	0,5	93,4
	Sb	10	5,105	4,81	2,5	94,1
	Se	25	20,13	19,3	1,5	95,9
	Cd	10	3,992	4,37	3,4	109,3
	Pb	1	12,101	11,89	0,4	98,2
CRM 1643f	As	100	57,42	53,4	2,8	92,9
	Sb	100	55,45	53,6	1,5	96,7
	Se	25	11,700	12,2	5,6	104,2
	Cd	10	5,89	5,66	1,8	96,1
	Pb	1	18,488	17,16	0,9	92,8

Tabelle 7: Ergebnisse für Trinkwasser und Wiederfindungsraten der Aufstockungsexperimente

Probe	Element	Verdün- nungsfaktor	Gemessene Kon- zentration [$\mu\text{g/l}$]	RSD der Probe [%]	Aufgestocker Konzen- trationszuwachs [$\mu\text{g/l}$]	RSD der aufge- stockten Probe [%]	Wiederfin- dungsrates [%]
Trinkwasser	Hg	2	< NWG	-	1,0	0,5	99,4
	As	2	0,77	1,4	0,6	1,2	94,0
	Sb	2	0,11	13,0	0,6	0,8	95,5
	Se	2	0,56	2,2	0,6	1,8	100,2
	Cd	1	< NWG	-	0,6	0,9	105,0
	Pb	1	0,92	23,4	9	0,7	104,5

Zusammenfassung

Für die Analyse von Quecksilber und den hydridbildenden Elementen Arsen, Selen und Antimon im niedrigen $\mu\text{g/l}$ -Bereich ist das Hydridsystem HS60 mit kontinuierlicher Fließinjektion in Kombination mit den AAS-Geräten von Analytik Jena zuverlässig, einfach anwendbar und damit hervorragend geeignet. Die Kopplung des Hydridsystems mit einem AS-F-Probengeber ermöglicht die vollständige Automatisierung des Analyseverfahrens und macht die Anwendung perfekt für die robuste Routineanalytik. Wenn es dagegen um die präzise Analyse von Spurenkonzentrationen unter $1 \mu\text{g/l}$ geht, wie sie häufig in Trinkwasser vorkommen, ist die Kombination des HS60-Hydridsystems (mit Probengeber AS-F) und speziell der Graphitrohr-AAS ein hervorragendes Werkzeug. Diese sogenannte HydrEA-Technik vereint die hohe Atomisierungseffizienz und Empfindlichkeit der Graphitrohr-AAS mit der hohen Selektivität der Hydridherzeugung oder Kaltdampftechnik durch die vollständige Abtrennung der störenden Matrix. Mit dieser Technik werden Nachweisgrenzen von bis zu $0,005 \mu\text{g/l}$ erreicht. Darüber hinaus können mit der Graphitrohr-AAS der ZEE nit-Serie mit überlegener Zeeman-Untergrundkorrektur Spuren toxischer Elemente, wie Blei und Cadmium, selbst in komplexen Matrices zuverlässig analysiert werden.



Abbildung 3: Hydridsystem HS60

Referenzen:

- [1] Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, OJ L 330, 5.12.1998, S. 32–54 (ES, DA, DE, EL, EN, FR, IT, NL, PT, FI, SV)
- [2] National Primary Drinking Water Regulations, United States Environmental Protection Agency
- [3] Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV), 2001

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.