



Herausforderung

Die Bestimmung der Metalle Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink im Königswasserextrakt nach Norm DIN ISO 11047

Lösung

Quantifizierung von Metallen mittels F-AAS novAA 800 im Flammenmodus

Zielpublikum

Staatliche und kommerzielle Umweltlabore

Quantifizierung von Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink in Boden und Klärschlamm nach DIN ISO 11047 mittels LS-AAS

Einleitung

Die Bodenbeschaffenheit und die Schwermetallanalyse sind zwei eng miteinander verbundene Aspekte der Umweltwissenschaften, die in den letzten Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung gewonnen haben. Der Boden ist eine lebenswichtige Ressource, die die Grundlage für die Nahrungsmittelproduktion und die Erhaltung der Ökosysteme bildet. Seine Qualität wird jedoch immer stärker von menschlichen Aktivitäten beeinflusst, insbesondere durch die Freisetzung von Schwermetallen in die Umwelt. Schwermetalle sind natürliche Elemente, die in geringen Konzentrationen für Organismen notwendig sind, aber in höheren Mengen toxisch werden können. Sie gelangen in den Boden durch verschiedene Quellen wie Industrieemissionen, landwirtschaftliche Düngemittel und Abwässer. Die Akkumulation von Schwermetallen im Boden kann schwerwiegende Auswirkungen auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit haben.

Die Schwermetallanalyse ist daher ein wichtiger Schritt, um die Konzentrationen dieser Elemente im Boden zu bestimmen und somit potenzielle Gefahren zu erkennen. Moderne Analysemethoden wie die Atomabsorptionsspektrometrie ermöglichen es, selbst Spuren von Schwermetallen präzise nachzuweisen. Diese Daten sind entscheidend für Umweltschützer, Landwirte und Regierungen, um geeignete Maßnahmen zur Bodensanierung zu ergreifen und weitere Kontaminationen zu verhindern.

Diese Applikationsschrift beschreibt die Bestimmung der Metalle Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink im Königswasserextrakt nach DIN ISO 11047 mittels Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (F-AAS) unter Verwendung des novAA 800 F. Die Königswasserextrakte von Bodenproben sollten gemäß ISO 11466 durchgeführt werden. Für eine automatisierte

Probenzufuhr inklusive automatischer Verdünnungsfunktion kann der Probengeber AS-FD eingesetzt werden.

Das Flammen-Atomabsorptionsspektrometer novAA 800 F ist mit einem Lampenwechsler ausgestattet, der acht Positionen für Hohlkathodenlampen (HKL) aufweist. Somit sind die acht Zielelemente (Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni und Zn) ohne manuellen Wechsel von Einzelelement-HKL quantifizierbar. Einzelelement-HKL bieten unter anderem den Vorteil gegenüber Multielement-HKL einer verlängerten Lebensdauer.

Mit Hilfe des Probengebers AS-FD 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-FD ist das vollautomatische Ansetzen der Lösungen für das Standardadditionsverfahren.

Material und Methoden

Referenzmaterial

- GBW07408 (NCS DC 73326), Boden (Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Langfang China)
- BAM-U110 kontaminierter Boden (BAM, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 2006)

Reagenzien

- Konzentrierte HNO₃ (65 %, p.a.)
- Konzentrierte HCl (37 %, p.a.)
- Cäsiumchlorid-Lanthanchlorid-Pufferlösung nach Schinkel (10 g/L CsCl, 100 g/L LaCl₃)
- Zertifizierte Einzelelementstandards für Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink (Analytkonzentration je 1000 mg/L)

Probenvorbereitung

Die Behandlung der Feststoffproben wurde nach DIN ISO 11466 mit Königswasser durchgeführt. Die Einwaage des Probenmaterials betrug ca. 0,3 g und das Auffüllvolumen 50 mL. Die Probenvorbereitung der Flammenmessung orientiert sich an der Norm DIN ISO 11407. Auch geringere Säureanteile für Standards und Probenverdünnung als in der Norm beschrieben, führen zu stabilen Messlösungen. Die

Proben wurden für die Messungen mittels Flammentechnik mit einer Lösung verdünnt, die 21 Vol.-% konzentrierte HCl und 7 Vol.-% konzentrierte HNO₃ enthält. Für die Elemente Chrom und Mangan wurde zusätzlich 10 Vol.-% der Cs/La-Pufferlösung zugegeben

Kalibrierung

Entsprechend der Norm DIN ISO 11047 wurden die Kalibrierstandards in einer Lösung mit 21 Vol.-% HCl und 7 Vol.-% HNO₃ angesetzt. Als Nullwert der Kalibrierung wurde eine Lösung mit 21 Vol.-% HCl und 7 Vol.-% HNO₃ eingesetzt. Auch geringere Säureanteile für Standards als in der Norm beschrieben, führen zu stabilen Messlösungen. Für die Elemente Chrom und Mangan wurde zusätzlich 10 Vol.-% der Cs/La-Pufferlösung zugegeben, sofern diese mittels Luft-Acetylen-Flamme gemessen wurden. Wird zur Bestimmung dieser Elemente auf die Lachgas-Acetylen-Flamme zurückgegriffen, kann auf den Zusatz von Cs/La-Lösung verzichtet werden. In der Lachgasflamme sollte hinsichtlich des Ionisationspotentials dieses Flammentyps eine Zugabe von K oder Cs im Überschuss erfolgen, z.B. in Form von KCl- oder CsCl-Lösungen (Cs/K-Konzentration 0,1-0,2 Gew.-%).

Tabelle 1: Eingesetzte Konzentrationen für die Kalibrierung nach DIN ISO 11047

Standard	Konzentration [mg/L]							
	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Ni	Zn
Kal. 0	0	0	0	0	0	0	0	0
Std. 1	0,2	1	1	1	1	0,4	1	0,2
Std. 2	0,4	2	2	2	2	1	2	0,4
Std. 3	0,8	4	4	4	4	2	4	0,8
Std. 4	1,2	6	6	6	6	4	6	1,2
Std. 5	1,6	8	8	8	8	6	8	1,6
Std. 6	2,0					8		2,0

Tabelle 2: Typische Kalibrierfunktionen nach DIN ISO 11047

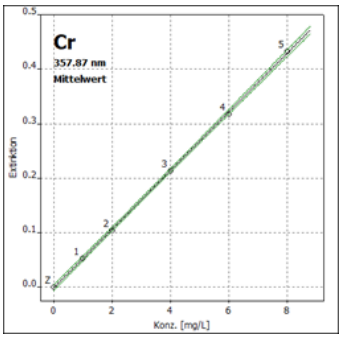
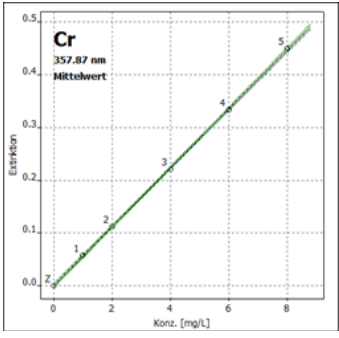
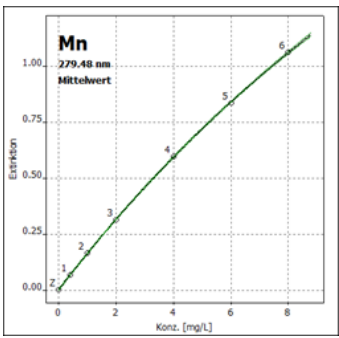
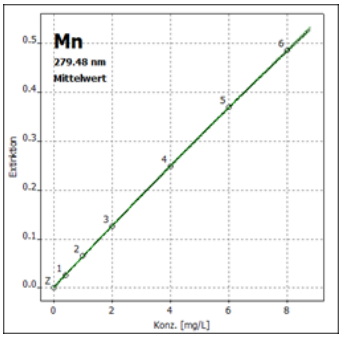
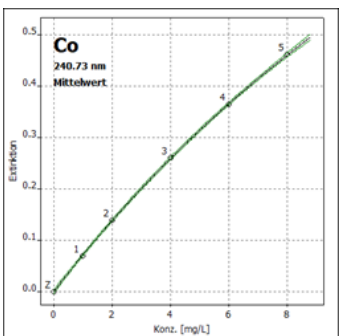
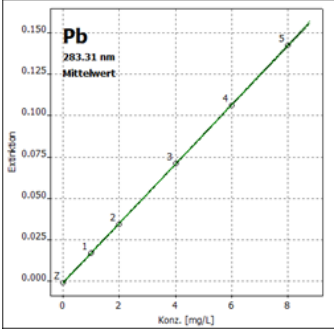
Element	Flammentyp	Korrelation $R^2_{(adj.)}$	Grafische Auftragung
Cr	Luft-Acetylen	0,9997 linear	
Cr	Lachgas-Acetylen	0,9998 linear	
Mn	Luft-Acetylen	0,99997 linear	
Mn	Lachgas-Acetylen	0,99997 nicht-linear	
Co	Luft-Acetylen	0,99991 nicht-linear	

Tabelle 2 (fortgeführt): Typische Kalibrierfunktionen nach DIN ISO 11047

Element	Flammentyp	Korrelation R^2 (adj.)	Grafische Auftragung
Ni	Luft-Acetylen	0,999996 nicht-linear	
Cu	Luft-Acetylen	0,9998 nicht-linear	
Zn	Luft-Acetylen	0,9997 nicht-linear	
Cd	Luft-Acetylen	0,99992 nicht-linear	
Pb	Luft-Acetylen	0,99996 nicht-linear	

Tabelle 2 (fortgeführt): Typische Kalibrierfunktionen nach DIN ISO 11047

Element	Flammentyp	Korrelation $R^2_{(adj.)}$	Grafische Auftragung
Pb	Luft-Acetylen	0,99997 linear	

Geräteparameter

Die Bestimmung von Bodenextrakten nach DIN ISO 11466 wurde das Flammen-Atomabsorptionsspektrometer novAA 800 F eingesetzt. Der 50 mm Brennerkopf wurde mit einem Scraper versehen, um bei Verwendung der Lachgas Acetylen-Flamme, eine automatische Reinigung während der Messung gewährleisten zu können. Alternativ bietet der 100 mm Brennerkopf eine bessere Nachweisstärke der Analyten in der Acetylen-Luftflamme. Optional kann ein Probengeber AS-F oder der Probengeber mit Verdünnungsfunktion AS-FD für eine Automatisierung der Messung eingesetzt werden. Mit dem Probengeber AS-FD können variable Verdünnungen der Proben oder das Ansetzen des Standardadditionsverfahrens automatisch durchgeführt werden.

Die eingesetzten Gerätespezifikationen und Parameter der Messung sind in Tabelle 3 aufgeführt. In Tabelle 4 sind die Messparameter und Geräteeinstellungen der verwendeten Methode aufgelistet. Zur Untergrundkorrektur wurde bei den Elementen Cadmium, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink die Deuterium-Hohlkathode eingesetzt. Nach Norm DIN ISO 11047 wird auf die Absorptionswellenlänge für Blei bei 217 nm verwiesen. Für Blei wird neben der Hauptabsorptionswellenlänge bei 217 nm oft die Absorptionsbande bei 283 nm als Messgrundlage ausgewählt. Die Absorptionsbande bei 217 nm zeigt gegenüber der Linie bei 283 nm für Linienstrahler (z.B. Hohlkathodenlampen) ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Tabelle 3: Allgemeine Geräteparameter

Parameter	Spezifikation
Gerätetyp	novAA 800 F
Brennertyp und -stellung	50 mm, 0°
Flammentyp	Luft-Acetylen, Lachgas-Acetylen
Messzeit	3 s, 3 Wiederholungen
Untergrundkorrektur	D ₂ -HKL
Spüllösung	1 Vol.-% HNO ₃

Tabelle 4: Angewandte Methodenparameter

Element	Wellenlänge [nm]	Spalt [nm]	HKL-Stromstärke [mA]	Flammentyp	Gasfluss [L/h]	Brennerhöhe [mm]
Cr	357,8	0,2	5	Luft/C ₂ H ₂	95	10
				N ₂ O/C ₂ H ₂	185	4
Mn	279,4	0,2	5	Luft/C ₂ H ₂	80	6
				N ₂ O/C ₂ H ₂	180	4
Co	240,7	0,2	5	Luft/C ₂ H ₂	65	6
Ni	232,0	0,2	5	Luft/C ₂ H ₂	45	5
Cu	324,7	1,2	2	Luft/C ₂ H ₂	45	5
Zn	213,8	0,5	2	Luft/C ₂ H ₂	45	4
Cd	228,8	1,2	2	Luft/C ₂ H ₂	45	4
Pb	217,0	1,2	4	Luft/C ₂ H ₂	60	6
	283,3					

Ergebnisse und Diskussion

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

Die Elemente Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink sind in den Boden- und Sedimentproben nach DIN ISO 11047 bestimmt worden. Die Ergebnisse der Messreihe sind in Tabelle 6 dargestellt und mit dem Erwartungswert der Referenzmaterialien in Bezug gesetzt.

In der Luft-Acetylen-Flamme kann es, auch bei Zugabe von Lanthan im Überschuss, zu Minderbefunden von Chrom und Mangan kommen. Die auftretenden Interferenzen sind in der Lachgas-Acetylen-Flamme kaum bis nicht vorhanden. In der Lachgasflamme sollte hinsichtlich des Ionisationspotentials dieses Flammentyps eine Zugabe von K oder Cs im Überschuss erfolgen, z.B. in Form von KCl- oder CsCl-Lösungen (Cs/K-Konzentration 0,1-0,2 Gew.-%).

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

Element	Wellenlänge [nm]	NWG [mg/L]	BG [mg/L]
Cr	357	0,012	0,036
Mn	279	0,0046	0,014
Co	240	0,011	0,033
Ni	232	0,0063	0,019
Cu	324	0,0042	0,013
Zn	213	0,0019	0,0058
Cd	228	0,0045	0,014
Pb	217	0,063	0,19
	283	0,036	0,11

Tabelle 6: Measurement results of analyte content determination in soil, sediment and sewage sludge samples

Probe	Element	Vorverdün- nungsfaktor	Wieder- findung [%]	Flammentyp	Messwert [mg/kg]		Sollwert [mg/kg]	
NCSDC 73326	Cr	1	54	C ₂ H ₂ -Luft	36,5	±0,61	68	±6
			105	C ₂ H ₂ -N ₂ O	72,0	±0,36		
	Mn	2	86	C ₂ H ₂ -Luft	560	±2,2	650	±23
			98	C ₂ H ₂ -N ₂ O	637	±4		
	Co	1	89	C ₂ H ₂ -Luft	11,3	±0,17	12,7	±1,1
	Ni	1	97	C ₂ H ₂ -Luft	30,6	±0,32	31,5	±1,8
	Cu	1	90	C ₂ H ₂ -Luft	21,8	±0,13	24,3	±1,2
	Zn	5	92	C ₂ H ₂ -Luft	62,7	±0,22	68	±4
	Cd	1		C ₂ H ₂ -Luft	< LOQ		0,13	±0,02
Pb	1		C ₂ H ₂ -Luft	< LOQ		21	±2	
BAM-U110	Cr	1	97	C ₂ H ₂ -Luft	184	±0,73	190	±9
			109	C ₂ H ₂ -N ₂ O	207	±1,4		
	Mn	2	88	C ₂ H ₂ -Luft	512	±1	580	±19
			97	C ₂ H ₂ -N ₂ O	563	±1,2		
	Co	1	94	C ₂ H ₂ -Luft	13,6	±1,1	14,5	±0,8
	Ni	1	96	C ₂ H ₂ -Luft	91,7	±1,4	95,6	±4
	Cu	1	100	C ₂ H ₂ -Luft	262	±2,5	262	±9
	Zn	10	96	C ₂ H ₂ -Luft	954	±4,5	990	±40
	Cd	1	95	C ₂ H ₂ -Luft	6,65	±0,013	7	±0,4
Pb	1	103	C ₂ H ₂ -Luft	191	±0,93	185	±8	

Zusammenfassung

Eine kostengünstige Analyse der Metalle Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink in Boden- und Klärschlammextrakten nach DIN ISO 11047 ist mit dem Flammen-AA-Spektrometer novAA 800 F einfach und anwenderfreundlich möglich. Die vorgestellte Methodik in dieser Applikationsschrift zeigt das nötige Vorgehen von der Probenvorbereitung der Säureextrakte bis zur Analyse mittels Flammen-Atomabsorptionsspektrometer. Dank des Lampenwechslers mit acht Stechplätzen des novAA 800 F, ist eine vollautomatische, kostengünstige und bedienerfreundliche Routinebestimmung der Analyten realisierbar. Mittels automatischer und intelligenter Verdünnung des Probengebers AS-FD ist die Probenanalyse schnell und problemlos möglich.



Abbildung 1: novAA 800 F

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 7: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
novAA 800 F - Flammen AAS	812-08000-2	Flammen Atomabsorptionsspektrometer
AS-FD	810-60501-0	Probengeber für die Flammentechnik mit Verdünnungsfunktion
Brennerkopf 50 mm	810-60057-0	Brennerkopf für die Luft-Acetylen- und N ₂ O-Acetylen-Flamme
Scraper	812-08000-2	Automatischer Brennerkopfreiniger für die N ₂ O-Acetylen-Flamme
Cr-HKL	480-450.012C	Hohlkathodenlampe Chrom (Cr) mit RFID-Chip
Mn-HKL	480-450.032C	Hohlkathodenlampe Mangan (Mn) mit RFID-Chip
Co-HKL	480-450.013C	Hohlkathodenlampe Kobalt (Co) mit RFID-Chip
Ni-HKL	480-450.036C	Hohlkathodenlampe Nickel (Ni) mit RFID-Chip
Cu-HKL	480-450.014C	Hohlkathodenlampe Kupfer (Cu) mit RFID-Chip
Zn-HKL	480-450.067C	Hohlkathodenlampe Zink (Zn) mit RFID-Chip
Cd-HKL	480-450.008C	Hohlkathodenlampe Cadmium (Cd) mit RFID-Chip
Pb-HKL	480-450.028C	Hohlkathodenlampe Blei (Pb) mit RFID-Chip

Referenzen

- [1] DIN ISO 11047:2003-05, Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink im Königswasserextrakt - Flammen- und elektrothermisches Atomabsorptionsspektrometrisches Verfahren (ISO 11047:1998)
- [2] DIN ISO 11466:1997-06 Bodenbeschaffenheit - Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente (ISO 11466:1995)

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 · Author: HoSi
en · 08/2024

© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bild S. 1 ©: Unsplash/Reba Spike