

Direktbestimmung von Cd, Cu und Ni im Elbeästuar mit Hilfe der Zeeman-Atomabsorptionsspektroskopie und Matrixmodifikation*

W. Calmano, W. Ahlf und T. Schilling

Arbeitsbereich Umweltschutztechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg, Eißendorferstr. 38, D-2100 Hamburg 90, Bundesrepublik Deutschland

Direct determination of Cd, Cu and Ni in the Elbe river estuary with Zeeman-AAS and matrix modification

Summary. Procedures for the direct determination of Cd, Cu and Ni concentrations in the Elbe River estuary are presented which base on Zeeman-background correction and matrix modification.

Investigations showed good results with concentrations in the $\mu\text{g/l}$ -range. Detection of Ni in seawater was impossible without matrix modification. The advantages of direct determination are useful detection limits, high precision and short time in analysis. The detection limits were 0.1 $\mu\text{g/l}$ for Cd, and 1 $\mu\text{g/l}$ for Cu and Ni.

Zusammenfassung. Es werden Verfahren zur Direktbestimmung von Cd, Cu und Ni im Elbeästuar vorgestellt, die auf Zeeman-Untergrundkorrektur und Matrixmodifikation beruhen.

Die Untersuchungen zeigten gute Ergebnisse für Konzentrationen im $\mu\text{g/l}$ -Bereich. Ni konnte ohne Matrixmodifikation in Meerwasser nicht nachgewiesen werden. Die Vorteile der Direktbestimmung liegen in brauchbaren Nachweisgrenzen, hoher Präzision und kurzen Analysezeiten. Die Nachweisgrenzen betragen 0.1 $\mu\text{g/l}$ für Cd und 1 $\mu\text{g/l}$ für Cu sowie Ni.

1. Einleitung

Zur Bestimmung von Spurenmetallen in Ästuaren und Meerwasser wird heute vorwiegend die Atomabsorptionsspektroskopie mit der Graphitrohrofentechnik als Atomisierungseinrichtung eingesetzt. Wegen der starken Untergrundstörungen durch den Salzgehalt ist in der Regel ein aufwendiges Extraktionsverfahren zur Abtrennung der Metalle von der Matrix notwendig.

Mit den Neuerungen, welche die Matrixmodifikation, die Atomisierung von der L'vov-Plattform sowie die Zeeman-Untergrundkompensation gebracht haben, bestehen Möglichkeiten für eine Direktbestimmung. Dies gilt besonders für die im Vergleich zum offenen Ozean höheren Konzentrationen in Küstengewässern und Ästuaren.

Die Elemente Cd, Cu und Ni wurden nach biologischen (Toxizität) und physikalisch-chemischen Kriterien bei Anwendung der Zeeman-Untergrundkompensation ausge-

wählt. Cd als sehr toxisches Metall gehört zu den relativ leicht verdampfbaren Elementen und zeigt im Feld eines Permanentmagneten einen normalen Zeeman-Effekt. Schwerer atomisierbare Metalle wie Cu und Ni lassen sich zwar ausreichend gut von der Salzmatrix abtrennen, jedoch wird sowohl durch Mitverdampfung als auch durch einen anomalen Zeeman-Effekt die Empfindlichkeit zum Teil stark reduziert.

Die Proben wurden während einer Schiffsreise mit dem Forschungsschiff Victor Hensen vom 29. – 30.8. 1984 im Längsschnitt des Mündungsgebietes der Elbe genommen.

2. Störungen

Bei der Bestimmung von Metallen in Meerwasser sind die wichtigsten Matrixeffekte auf den hohen Salzgehalt zurückzuführen. 1 Liter Meerwasser enthält 32,2 g Salze. Natriumchlorid bildet mit 25,6 g den Hauptbestandteil und hat einen Siedepunkt von 1413°C.

Cu und Ni lassen sich durch ein geeignetes Temperaturprogramm wegen ihrer hohen Atomisierungstemperaturen (2700–3000°C) von dieser Matrix abtrennen. Bei dem leichter flüchtigen Element Cd sind Vorbehandlungstemperaturen über 300°C bereits kritisch. Daher können Begleitsubstanzen wie NaCl nicht aus dem Graphitrohr ausgetrieben werden und erzeugen während der Atomisierung ein hohes, unspezifisches Signal. In der Meerwasseranalytik läßt sich dieses Problem durch Komplexierung des Schwermetalls und Abtrennung von der Matrix durch Extraktion des Komplexes mit organischen Lösungsmitteln umgehen.

Diese Extraktionsverfahren beinhalten, wie alle zusätzlichen Probenvorbereitungsschritte, erhöhten Arbeitsaufwand und Fehlermöglichkeiten, die bei einer Direktbestimmung nicht anfallen würden.

Eine weitere Möglichkeit, Störungen zu umgehen, besteht in der Modifikation der Matrix. Damit kann die Flüchtigkeit der störenden Begleitsubstanz erhöht oder die thermische Stabilität des zu bestimmenden Elementes verbessert werden. Als Reagentien werden Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphat, Magnesiumnitrat und Nickel eingesetzt [1, 2].

3. Zeeman-Effekt

Für die Messungen wurde das Gerät von Hitachi Modell 180-70 verwendet. Die Zeeman-Untergrundkorrektur erfolgt mit Hilfe eines Permanentmagneten von 10 kG, der transversal zur Atomisierungseinrichtung angebracht ist.

* Herrn Prof. Dr. K. H. Lieser zum 65. Geburtstag gewidmet
Offprint requests to: W. Calmano

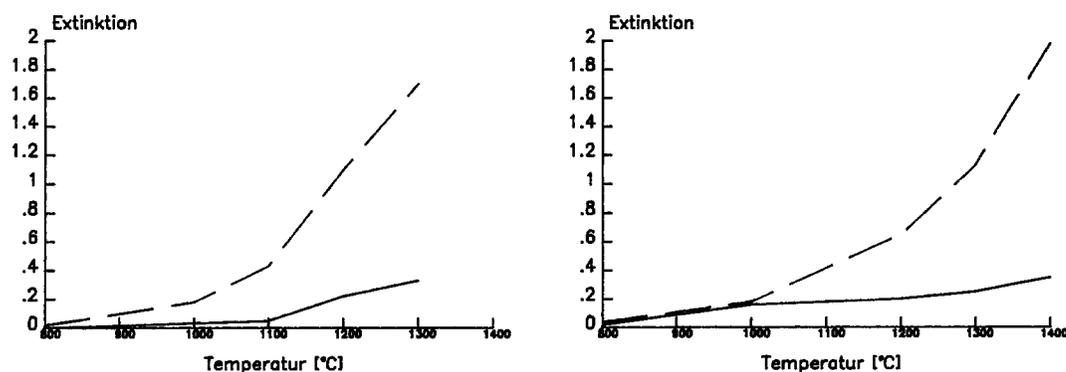


Abb. 1
Atomisierungstemperaturkurven von Cd in Meerwasser, rechts mit 4% NH_4NO_3 . — Element; ---- Untergrund

Damit lassen sich Untergrundextinktionen bis zu 1,5 korrigieren.

Der normale Zeeman-Effekt beruht auf der Aufspaltung der Emissions- bzw. Absorptionslinie im Magnetfeld in 3 Komponenten:

eine π -Komponente, die in ihrer Frequenz gegenüber der ursprünglichen Lage unverändert, aber parallel zum Magnetfeld polarisiert ist, sowie zwei σ -Komponenten, die leicht verschoben und senkrecht zum Magnetfeld polarisiert sind.

Beim anomalen Zeeman-Effekt werden die π - und σ -Komponenten in weitere Einzelkomponenten aufgespalten.

Bei Cd tritt der normale Zeeman-Effekt auf. Cu zeigt eine anomale Zeeman-Aufspaltung mit einer geraden Anzahl von π -Komponenten, wobei die ursprüngliche Linie aus dem Spektrum verschwindet. Ni zeigt dagegen eine ungerade Anzahl von π -Komponenten, wobei die ursprüngliche Linie zumindest in einer Komponente erhalten bleibt.

Die Nachweisempfindlichkeit ist davon abhängig, wie gut die Trennung der π - und σ -Komponenten gelingt. Genügend hohe Feldstärken und normale Zeeman-Aufspaltung wie bei Cd führen zu gleichen Empfindlichkeiten, die auch mit einer konventionellen AAS erreicht werden.

Anomale Aufspaltungen können eine Überlappung zwischen Emissions- und Absorptionslinie verhindern und zu erheblichen Empfindlichkeitseinbußen führen. Besonders ungünstig schneiden dabei Elemente wie Cu ab, die eine gerade Anzahl an π -Komponenten aufweisen, so daß die Nachweisgrenzen oft um mehr als 50% gegenüber der normalen AAS verschlechtert sind.

4. Experimentelles

Für die Messung der drei Metalle wurden Küvetten mit pyrolitischer Beschichtung eingesetzt, um eine Carbiddbildung von Cu und Ni zu verhindern und eine höhere Empfindlichkeit zu erreichen.

In Vorversuchen wurden die optimalen Trocknungs-, Zersetzung- und Atomisierungstemperaturkurven ermittelt. Als Meßlösung wurde Meerwasser aus der Deutschen Bucht eingesetzt, dem definierte Mengen der zu bestimmenden Elemente beigegeben waren.

Die Temperaturkurven wurden mit Ammoniumnitrat zur Matrixmodifikation sowie ohne Zusatz aufgestellt. Der Atomisierungsschritt erfolgte mit Hilfe der temperaturkontrollierten, schnellen Aufheizvorrichtung. Gute Ergebnisse bei den Messungen mit Matrixmodifikation wurden dann erzielt, wenn zuerst die Probe in die Graphitrohrküvette und

Tabelle 1. Meßbedingungen und Heizprogramm für Cd

Stufe	Temperatur (°C)	Zeit (s)
1. Trocknung	60–100	50
2. Trocknung	100–120	10
3. Veraschung	600	30
4. Atomisierung	1200	7
5. Reinigung	2800	3

Wellenlänge: 228,8 nm
Spaltbreite: 1,3 nm
Gas-flow: 0 bei Atomisierung
Dosiervolumen: 20 μl

danach eine 4%ige Ammoniumnitratlösung auf die Probe gesetzt wurde. Die Bestimmung der einzelnen Metalle erfolgte mit der Standardadditionsmethode.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Cadmium

Die Temperaturkurven für die Atomisierung mit und ohne Matrixmodifikation sind in der Abb. 1 dargestellt. Durch den Zusatz von Ammoniumnitrat wird ein Teil des NaCl ausgetrieben, was sich bei einer Atomisierungstemperatur von 1200°C durch eine Verringerung der Untergrundextinktion um ca. 0,3–0,4 Extinktionseinheiten bemerkbar macht. In beiden Messungen liegt die Extinktion jedoch deutlich unterhalb der Kompensationsgrenze von 1,5.

Höhere Atomisierungstemperaturen wären wünschenswert, sind aber wegen zu hoher unspezifischer Untergrundstörungen selbst mit der Zeeman-Technik nicht möglich.

Die Tabelle 1 zeigt die Meßbedingungen und das Heizprogramm für die direkte Cd-Bestimmung in Meerwasser.

5.2 Kupfer

In Meerwasser traten unterhalb 1400°C noch keine Elementverluste auf. Dies war nicht der Fall bei Messungen mit Matrixmodifikation. Hier war bereits oberhalb 500°C eine leichte Elementextinktion festzustellen. Es ist daher sinnvoll, bei Messungen mit Ammoniumnitrat-Zusatz eine Veraschungstemperatur von 500°C zu wählen.

Die Abb. 2 zeigt die Temperaturkurven für die Atomisierung mit und ohne Ammoniumnitrat. Bei einer Atomisierungstemperatur von 2800°C wird die maximal erreichbare

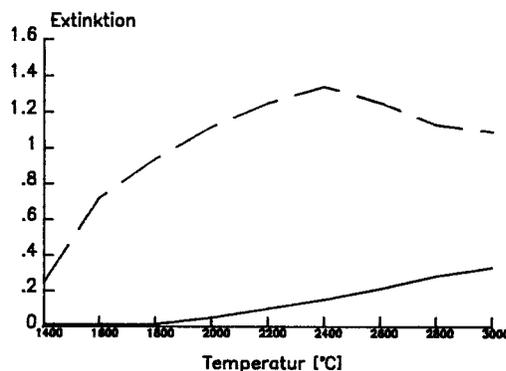
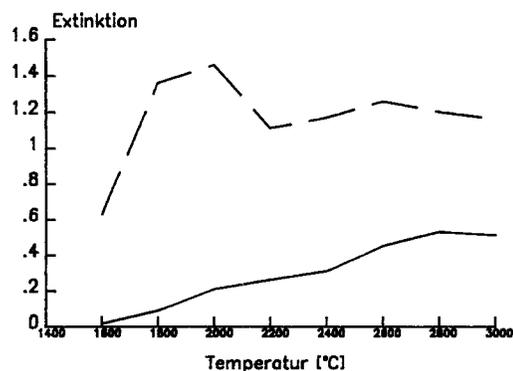


Abb. 2
Atomisierungstemperaturkurven von Cu in Meerwasser, rechts mit 4% NH_4NO_3 . — Element; - - - - Untergrund

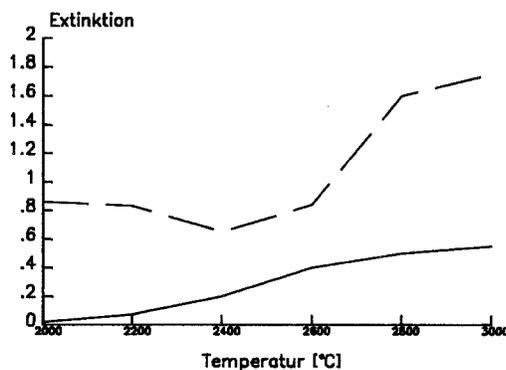
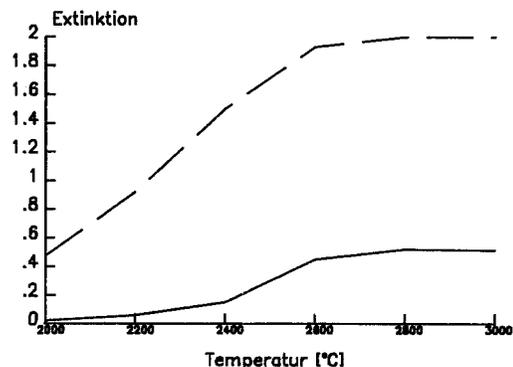


Abb. 3
Atomisierungstemperaturkurven von Ni in Meerwasser, rechts mit 4% NH_4NO_3 . — Element; - - - - Untergrund

Tabelle 2. Meßbedingungen und Heizprogramm für Cu

Stufe	Temperatur (°C)	Zeit (s)
1. Trocknung	60–100	50
2. Trocknung	100–120	10
3. Veraschung	1400	30
4. Atomisierung	2800	10
5. Reinigung	2900	3

Wellenlänge: 324,8 nm
Spaltbreite: 1,3 nm
Gas-flow: 0 bei Atomisierung
Dosiervolumen: 20 μl

Tabelle 3. Meßbedingungen und Heizprogramm für Cd

Stufe	Temperatur (°C)	Zeit (s)
1. Trocknung	60–100	50
2. Trocknung	100–120	10
3. Veraschung	1400	30
4. Atomisierung	2600	7
5. Reinigung	2900	3

Wellenlänge: 232,8 nm
Spaltbreite: 0,2 nm
Gas-flow: 0 bei Atomisierung
Dosiervolumen: 20 μl

Empfindlichkeit bei direkter Messung in Meerwasser erreicht. Durch die Matrixmodifikation wird die Empfindlichkeit verringert. Eine Atomisierung bei der gleichen Temperatur ist jedoch zu empfehlen.

In Tabelle 2 sind die Analysebedingungen und das Heizprogramm für die direkte Cu-Bestimmung in Meerwasser angegeben.

5.3 Nickel

Dieses Element ließ sich ohne Matrixmodifikation in Meerwasser trotz Zeeman-Technik nicht direkt bestimmen. Wie die Abb. 3 zeigt, steigt die Untergrundextinktion bei Temperaturen höher als 2400°C über den Kompensationsbereich. Unterhalb 2400°C ist die Nachweisempfindlichkeit zu gering. Der Grund für diese Störeinflüsse liegt in der besonders hohen Absorption von NaCl im Wellenlängenbereich von Ni (232 nm). Die Störeinflüsse lassen sich daher nur durch Austreiben der Salzmatrix umgehen.

In Abb. 3 rechts ist die Temperaturkurve für die Atomisierung mit Ammoniumnitrat-Zugabe wiedergegeben. Bei einer Veraschungstemperatur von 1400°C wurde ein genügend hoher Anteil der Matrix verflüchtigt. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß bei dieser Temperatur Elementverluste zwischen 10% und 15% auftreten.

Tabelle 3 zeigt die Meßbedingungen und das Heizprogramm für die Ni-Bestimmung mit 4% Ammoniumnitrat-Zugabe in Meerwasser.

5.4 Metallbestimmungen im Elbeästuar

In den vorausgegangenen Untersuchungen lagen die Nachweisgrenzen für Cd bei 0,1 $\mu\text{g/l}$, für Cu und Ni bei 1 $\mu\text{g/l}$. Damit ist die Methode für Direktbestimmungen im offenen Ozean mit Konzentrationen im ng/l-Bereich nicht geeignet.

Es sind jedoch brauchbare Nachweisgrenzen für Messungen in Küstengewässern und Ästuargebieten, mit Einschränkungen für Cd, das in filtrierten Wasserproben unter-

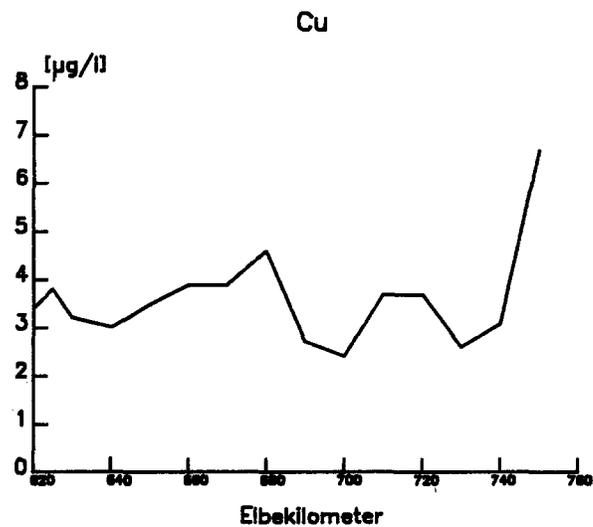
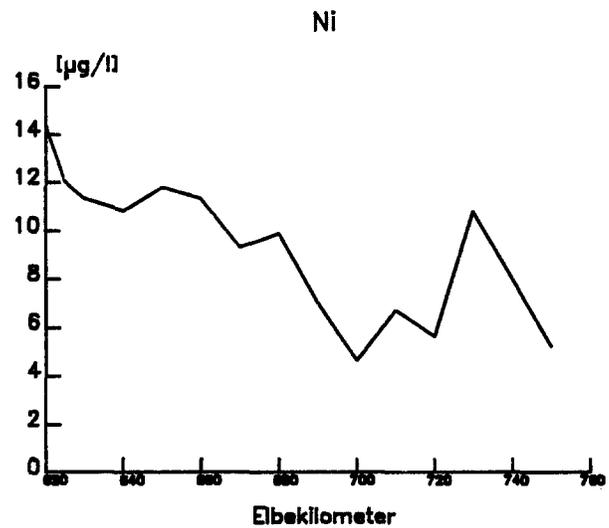
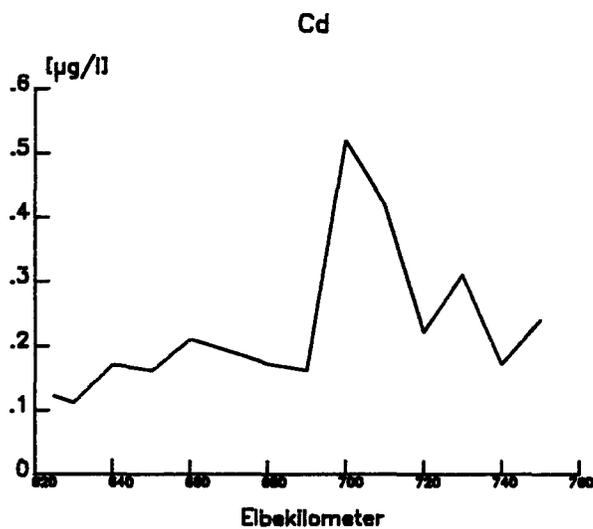


Abb. 4. Gelöste Metalle im Elbeästuar

halb der Nachweisgrenze liegen kann. Die Vorteile dieser Methode liegen aber zum einen in der guten Präzision und zum anderen in den erheblich kürzeren Analysezeiten gegenüber den üblichen Extraktionsverfahren.

Abb. 4 zeigt die gemessenen Metallkonzentrationen von Cd, Cu und Ni in filtrierten (0,45 µm) Wasserproben aus dem Elbeästuar, die während einer Fahrt zwischen Strom-

km 620 und 750 im August 1984 entnommen wurden. Die Ni-Messungen wurden bis km 720 ohne Matrixmodifikation durchgeführt. Ab km 730 mußte wegen des Salzgehaltes Ammoniumnitrat zugesetzt werden.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren, die durch unterschiedliche Analysemethoden gewonnen wurden [3, 4], zeigt gute Übereinstimmung.

Die angewandten Untersuchungsmethoden haben sich als geeignet erwiesen, Direktbestimmungen von Cd, Cu und Ni in Ästuarbereichen mit schwierigen Matrices durchzuführen. Die Vereinfachung mit Hilfe der Zeeman-Technik gegenüber aufwendigen Extraktionsmethoden könnte damit zu verstärkten Untersuchungen in diesen Gebieten mit hoher Umweltrelevanz führen.

Literatur

1. Edinger RD, Peterson GE, Kerber JD (1974) *At Absorpt Newslett* 13 (3):61–64
2. Slavin W, Carnrick GR, Manning DC, Pruszkowska E (1983) *At Spectrosc* 4 (3)
3. Ahlf W (1983) *Environ Technol Lett* 4:405–410
4. Mart L, Nürnberg HW, Rützel H (1985) *Sci Tot Environ* 44:35–49

Eingegangen am 2. November 1985