

# Studiengang Life Technologies

## Vertiefungsrichtung Analytische Chemie

# Diplom 2007

*Sarah Hagen*

***Entwicklung einer DGT-Methode  
zur Erfassung  
von anionischen Metallkomplexen  
in Gewässern***

Dozent                      Romolo Cicciarelli  
Experte:                     Alfred Jakob

**HES-SO Valais**

**Données du travail de diplôme  
Daten der Diplomarbeit**

FO.0.2.02.07.DB  
DD/18/05/2006

SI	TV	EE	IG	EST
X	X	X	X	

**Filière / Studiengang :** Life Technologies

**Confidentiel / Vertraulich**

<b>Etudiant / Student</b> Sarah Hagen	<b>Année scolaire / Schuljahr</b> 2006/07	<b>No TD / Nr. DA</b> 75
<b>Proposé par / vorgeschlagen von</b> Labor Spiez BABS		<b>Lieu d'exécution / Ausführungsort</b> HES—SO Valais, DSI <b>Expert / Experte</b> A. Jakob

**Titre / Titel:**  
Entwicklung einer DGT-Methode zur Erfassung von anionische Metallkomplexen in Gewässern

**Description / Beschreibung:**

Verschiedenen Metalle wie Antimon, Wolfram und Uran, liegen in Form von anionischen Oxiden in Gewässern vor. Zur Bestimmung dieser Munitionsmetalle mittels Passivsamplern in Gewässern sollen Grundlagenstudien- und Versuche durchgeführt werden.

**Objectifs / Ziele:**

- Ziel dieser Arbeit ist folgenden Fragen zu beantworten :
- Welche Anionentauscher sind für die Fixierung dieser Metalloxide am besten geeignet?
- Modellversuche zur Absorption der Metallkomplexe auf verschieden Austauschharzen
- Analyse der Harze mittels ICP-OES und ICP-MS
- Lässt sich einen DGT passiv Probennahmesystem für die Spezies von Antimon-, Wolfram- und Uran realisieren?
- Bei erfolgsversprechenden Systemen - Durchführung von Feldversuchen

<b>Signature ou visa / Unterschrift oder Visum</b>	<b>Délais / Termine</b>
Leiter Vertiefungsrichtung Analytische Chemie .....	Attribution du thème / Ausgabe des Auftrags: 03.09.2007
Professeur/Dozent: Romolo Ciccirelli .....	Remise du rapport / Abgabe des Schlussberichts: 23.11.2007 — 12.00 Uhr
Etudiant/Student: .....	Exposition publique / Ausstellung Diplomarbeiten: 30.11.2007
	Défenses orales / Mündliche Verfechtungen Woche 49

Rapport reçu le / Schlussbericht erhalten am ..... Visa du secrétariat / Visum des Sekretariats: .....

Hagen Sarah

2007

## Entwicklung einer DGT-Methode zur Erfassung von anionischen Metallkomplexen in Gewässern

### Bestimmung von Antimon, Wolfram und Uran

#### *Ziel*

Ziel der Arbeit war, eine DGT-Methode zur Erfassung von anionischen Metallkomplexen in Gewässern zu entwickeln. Die DGT-Methode (diffusive gradients in thin-films) erlaubt eine in situ Probenahme. Hierbei werden Schwermetallionen selektiv auf einem Ionenaustauscher-Harz akkumuliert. In erster Linie galt es einen geeigneten Anionentauscher für die Bestimmung der Schwermetalle Antimon, Wolfram und Uran zu finden, da die drei Metalle in Gewässern in anionischer Form vorliegen. Denn bisher kam das System nur für Bestimmung von Kationen zum Einsatz. Es musste untersucht werden, ob so ein System für diese Art von Bestimmung realisierbar ist.

#### *Resultate*

Laborversuche mit einem Eisenoxid-Harz haben ergeben, dass die Akkumulation der drei Schwermetalle, die in Gewässern in anionischer Form vorliegen, möglich ist. Von allen drei Metallen wird eine genügend grosse Masse auf dem Harz akkumuliert. Die Akkumulation von Wolfram war sehr erfolgversprechend, da diese kaum vom pH-Wert abhängig ist. Die Akkumulation von Antimon verläuft bei tieferen pH-Werten besser und die Bestimmung von Uran ist nur bei höheren pH-Werten möglich. In sauren Gewässern bei pH 4 empfiehlt sich eher die Verwendung eines Kationentauschers. Ein Laborversuch mit Wasserproben mit einer Wolframbelastung von 50 und 10  $\mu\text{g/L}$ , hat ergeben, dass der DGT-labile Anteil an Wolfram bei etwa 40 % liegt. Dies heisst, dass die mit DGT bestimmte Konzentration bei 20 und 3  $\mu\text{g/L}$  lag. Dieser Minderbefund kann darauf zurückzuführen sein, dass ein Teil der Wolframspezies nicht vollständig anionisch vorliegen oder dass sie durch Huminstoffe komplexiert sind. Der Fehler der Bestimmung der Konzentration liegt bei etwa 15%, wobei der Diffusionskoeffizient mit einem Anteil von 83% den grössten Anteil am Gesamtfehler ausmacht.

#### *Schlüsselwörter*

Schwermetalle, DGT, Gewässer

Hagen Sarah

2007

## Développement d'une méthode DGT pour la détermination des complexes anioniques dans des eaux

### Détermination d'antimoine, de tungstène et d'uranium

#### *Objectifs*

Le but du travail était le développement d'une méthode DGT pour la détermination des complexes anioniques dans des eaux. La méthode DGT (diffusive gradients in thin-films) permet une prise d'échantillons in situ. Dans cette méthode les cations des métaux lourds sont sélectivement accumulés sur une résine d'échangeur d'ions. Dans un premier temps il fallait trouver une résine d'échangeur d'anions pour les métaux lourds antimoine, tungstène et uranium, parce qu'on trouve ces métaux en forme anionique dans des eaux. Jusqu'à maintenant il existe qu'une méthode DGT pour déterminer des cations. Alors il fallait prouver si il est possible de réaliser un système DGT pour les anions.

#### *Résultats*

Les essais en laboratoire avec une résine en oxyde de fer ont montré que l'accumulation de ces trois métaux lourds est possible. On est arrivé à accumuler une masse assez grande sur cette résine. L'accumulation de tungstène était un succès, parce qu'elle ne dépendait pas du pH. A des pH bas on est même arrivé à accumuler plus d'antimoine que à pH 8. La détermination d'uranium à des pH bas, il vaut mieux d'utiliser une résine d'échangeur cationique.

Un autre essai avec des échantillons d'eaux avec une concentration de tungstène de 50 et 10  $\mu\text{g/L}$  a montré, que la partie labile en DGT était de 40%. Cela veut dire que les concentrations dans ces eaux étaient de 20 et de 3  $\mu\text{g/L}$ . C'est possible parce que une partie du tungstène n'était probablement pas en forme anionique ou était complexé par des substances humiques. L'incertitude de cette méthode pour déterminer la concentration se situe à 15% et la plus grande partie de cette incertitude provient du coefficient de diffusion avec 83%.

#### *Mots-clés*

Métaux lourds, DGT, eaux courantes

# Inhaltsverzeichnis:

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
1.1	Ziele	7
1.2	Theoretische Grundlagen	7
1.2.1	DGT	7
1.2.2	Aufschlussmethoden in der Umweltanalytik	10
1.2.3	ICP-MS in der Umweltanalytik	10
1.2.4	Ionenaustauscherharze	12
1.2.5	Eisenoxid als Anionentauscher	13
1.2.6	Antimon	14
1.2.7	Wolfram	15
1.2.8	Uran	16
1.2.9	Bedeutung von Schwermetallen in Gewässern	18
<b>2</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>18</b>
2.1	Material	18
2.1.1	Geräte	18
2.1.2	Hilfsmaterial	19
2.1.3	Verbrauchsmaterial	19
2.2	Chemikalien	19
2.2.1	Standards:	20
2.3	Methoden	20
2.3.1	Aufschluss vom Eisenoxid-Harz mit Antimon, Wolfram und Uran und Bestimmung der Wiederfindung (Aufschlussversuch 1)	20
2.3.2	Akkumulation von Antimon, Wolfram und Uran auf einem Eisenoxid-Harz (Vorversuch 1)	21
2.3.3	Einfluss der Exponierzeit auf die Akkumulation (Vorversuch 2)	23
2.3.4	Einfluss des pH-Wertes auf die Akkumulation und Vergleich mit einem Kationenaustauscherharz (Vorversuch 3)	23
2.3.5	Einfluss der Konzentration auf die Akkumulation (Vorversuch 4)	23
2.3.6	Bestimmung der Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen (Vorversuch 5)	23
2.3.7	Feldversuch Wichlenalp (Feldversuch 1)	24
2.3.8	ICP-MS-Parameter	30
2.3.9	Laborvalidierung der DGT-Einheiten und der ICP-MS-Messung	32

<b>3</b>	<b>Resultate und Diskussion .....</b>	<b>33</b>
3.1	Validierung der DGT-Einheiten und der ICP-MS-Messung .....	33
3.1.1	Optimierung der ICP-MS-Messung.....	33
3.1.2	Präzision der ICP-MS-Messung .....	33
3.1.3	Ermittlung der Bestimmungsgrenze.....	35
3.1.4	Fehlerfortpflanzung.....	35
3.2	Aufschluss vom Eisenoxid-Harz mit Antimon, Wolfram und Uran und Bestimmung der Wiederfindung (Aufschlussversuch 1) .....	36
3.3	Akkumulation von Antimon, Wolfram und Uran auf einem Eisenoxid-Harz (Vorversuch 1).....	37
3.4	Einfluss der Exponierzeit auf die Akkumulation (Vorversuch 2) .....	39
3.5	Einfluss des pH-Wertes auf die Akkumulation und Vergleich mit einem Kationenaustauscherharz (Vorversuch 3) .....	41
3.6	Einfluss der Konzentration auf die Akkumulation (Vorversuch 4).....	43
3.7	Bestimmung der Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen (Vorversuch 5).....	44
3.8	Feldversuch Wichlenalp (Feldversuch 1).....	47
3.9	Praxistauglichkeit der DGT-Technik.....	49
<b>4</b>	<b>Schlussfolgerung und Ausblick .....</b>	<b>50</b>
<b>5</b>	<b>Bibliographie .....</b>	<b>52</b>
<b>6</b>	<b>Danksagungen .....</b>	<b>53</b>
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>54</b>

# 1 Einleitung

Im Jahre 2006 hat Christian Müller im Labor Spiez eine Diplomarbeit durchgeführt zum Thema „Ermittlung und Berechnung des Eintrages von Schwermetallen in Fliessgewässern – Probenahme mittels DGT-Methode und automatischen Probenahmesystem“. Sein Ziel war es, verschiedene Metallkationen und Metallkomplexe in Fliessgewässern mittels ICP-MS zu bestimmen. Zur Probenahme kamen zwei Systeme zum Einsatz. Zum einen ein automatisches Probenahmesystem und zum anderen die DGT-Methode (Diffusive Gradients in Thin-films). Letzteres ist eine Methode zur Anreicherung von Metallkationen auf einem Ionenaustauscherharz. Diese Methode kam bislang nur für die Anreicherung von Kationen zum Einsatz, da die meisten Metalle in kationischer Form in Gewässern vorliegen. [1] Nun stellt sich die Frage ob man dieses System auch mit einem Anionenaustauscher realisieren kann, denn einige Metalle, wie z.B. Antimon, Wolfram und Uran liegen als anionische Metallkomplexe in Gewässern vor, die nur mit einem Anionenaustauscher angereichert werden könnten. Dies wurde nun im Rahmen dieser Diplomarbeit evaluiert.

## 1.1 Ziele

Ziel dieser Diplomarbeit war es folgende Punkte zu erarbeiten:

- Welcher Anionenaustauscher ist für die Fixierung von Metalloxiden am besten geeignet?
- Modellversuche zur Absorption der Metallkomplexe auf verschiedenen Austauscherharzen
- Lässt sich ein DGT passives Probenahmesystem, wie es in der Diplomarbeit von Hrn. Christian Müller für Kationen realisiert wurde, auch für Anionen realisieren?
- Analyse der Harze mittels ICP-OES und ICP-MS

## 1.2 Theoretische Grundlagen

### 1.2.1 DGT

Der DGT-Sampler ist ein passives zeitintegriertes Probenahmesystem. Vorgefertigete und einsatzbereite Einheiten können bei DGT Research Ltd (Lancaster, UK) gekauft werden.



**Abb. 1** : Vorgefertigte DGT-Einheiten [1]

Die „diffusive gradients in thin-films“-Technik (DGT) ist eine neuere Methode zur *in situ* Bestimmung von labilen Metallspezies. Bei der DGT-Technik werden labile Spezies passiv akkumuliert. Die Technik beruht auf der Theorie, dass Metalle durch ein Hydrogel diffundieren und an einem Ionenaustauscherharz gebunden werden.

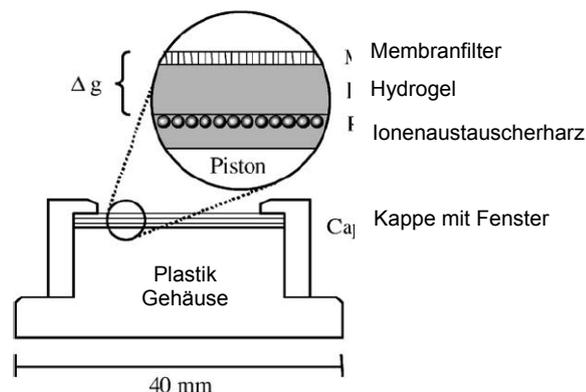
Die DGT-Einheit besteht aus drei Schichten: Einem Membranfilter, einem Hydrogel und einem Ionenaustauscherharz, gebunden in einem Hydrogel. Der Membranfilter hat eine Porengrösse von  $0.45\ \mu\text{m}$  und schützt die Oberfläche des Hydrogels von Partikeln.

Die Verwendung eines Hydrogels erlaubt die zeitliche Kontrolle der Diffusion. Labile Metallspezies diffundieren durch den Filter und das Gel und werden auf dem Harz aufkonzentriert.

Das Hydrogel besteht aus stark quervernetztem Polyacrylamid. Aufgequellt besteht es aus über 95% aus Wasser und hat eine Porengrösse von 2-5 nm. Hydrierte Ionen (Durchmesser 0.2-0.3 nm) diffundieren mit der gleichen Geschwindigkeit durch das Gel wie Wasser, im Gegensatz zu organischen Molekülen, welche mit verminderter Geschwindigkeit hindurch diffundieren.

Das Ionenaustauscherharz besteht zum Beispiel aus einem Chelex-100-Ionenaustauscher, welcher in Polyacrylamid eingelagert ist. Es können natürlich auch andere Bindungsreagenzien eingesetzt werden.

Die drei Schichten werden in einem Plastikgehäuse fixiert. Nach der Exponierung in einem Gewässer wird das Harz entnommen und die gebundenen Metalle mit Säure extrahiert. Das Extrakt kann dann mittels ICP-MS analysiert werden.



**Abb. 2** : Aufbau einer DGT-Einheit [1]

Funktionsprinzip:

DGT basiert auf dem 1. Gesetz von Fick über die Diffusion. Ihm zufolge werden Stoffe entgegen eines räumlichen Konzentrationsgradienten in Bewegung gesetzt. Das 1. Ficksche Gesetz besagt, dass der Fluss einer Komponente  $i$ , die durch Diffusion in einer Richtung  $x$  transportiert wird, dem Konzentrationsgradienten in dieser Richtung proportional ist [5]:

$$J = -D \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} \right)$$

Gleichung 1

- J: Stoffstrom [mol/(cm<sup>2</sup>\*s)]  
 D: Diffusionskoeffizient [cm<sup>2</sup>/s]  
 ci: Konzentration des Stoffes i [mol/cm<sup>3</sup>]  
 x: Raumkoordinate (Weglänge im Hydrogel), [cm]

Der Konzentrationsgradient kann in der Gleichung 2 auch geschrieben werden als:

$$J = D \frac{(C - C')}{(\Delta g + \delta)}$$

Gleichung 2

C ist hierbei die Konzentration der zu untersuchenden Lösung. C' ist die Konzentration der Metalle zwischen dem Hydrogel und dem Harz. Δg ist die Dicke des Hydrogels und δ ist die Diffusionsschicht vor dem Filter. Bei schlechter Durchmischung vor der DGT-Einheit kann es durch verzögerte Nachlieferung von Metallen zu einem Abfall der Konzentration direkt vor der DGT-Einheit kommen. Bei einer minimalen Durchmischung oder Fließgeschwindigkeit wird diese Schicht vernachlässigbar klein.

Auf der Seite des Harzes ist die freie Kationen- oder Anionenkonzentration gleich null, somit bildet sich in kurzer Zeit ein linearer Gradient durch die drei Schichten des DGT. Die vereinfachte Gleichung lautet somit:

$$J = D \frac{C}{\Delta g}$$

Gleichung 3

Nach der Exponierung der DGT-Einheiten wird das Harz in einer definierten Menge HNO<sub>3</sub> (im Falle eines Kationenaustauschers) extrahiert. Die gesamte akkumulierte Metallmenge erhält man durch die Gleichung 4.

$$M = \frac{C(V_{HNO_3} + V_{Gel})}{f_e}$$

Gleichung 4

C ist die gemessene Konzentration im Extrakt. V<sub>HNO<sub>3</sub></sub> und V<sub>Gel</sub> sind die Volumen der dazugegebenen HNO<sub>3</sub> und des Hydrogel. f<sub>e</sub> beschreibt den Anteil an Metallen der durch die Extraktion wieder vom Gel gelöst werden kann.

Die so bestimmte Menge M kann zur Berechnung des Metallflusses durch das Diffusionsgel verwendet werden. Der Stofffluss kann somit auch anhand der bekannten Diffusionsfläche und der Zeit berechnet werden.

$$J = \frac{M}{A * t}$$

Gleichung 5

Durch die Kombination der Gleichung 3 und 5 erhält man die Gleichung 6

$$C = \frac{M * \Delta g}{D * A * t} \quad \text{Gleichung 6}$$

Nun kann anhand bekannter und bestimmter Grössen die Konzentration der Lösung berechnet werden. Um die Berechnungen zu vereinfachen, kann die akkumulierte Menge auch als Masse (ng) eingegeben werden, wobei man nun für die Konzentration direkt  $\mu\text{g/l}$  erhält. [1]

### 1.2.2 Aufschlussmethoden in der Umweltanalytik

Aufschlussmethoden sind ein wichtiger Bestandteil in der Spuren- bzw. Umweltanalytik, werden aber wegen der Speziesanalytik länger je mehr abgelöst werden. Dennoch können viele Proben erst mit Hilfe eines Aufschlusses in Lösung gebracht werden, um eine quantitative Analyse zu ermöglichen. Um Verluste vor allem in der Spurenanalytik durch Oberflächenabsorptionen zu vermeiden, ist es von Vorteil PFA-Gefässe für die Probevorbereitung zu verwenden, sprich PFA-Aufschlussgefässe und Messkolben. Werden die Proben weiter verdünnt und in anderen Materialien gelagert, werden sie vorteilhaft noch mit Zitronensäure stabilisiert. Diese komplexiert Metalle wie z.B. Wolfram und sorgt dafür, dass diese nach dem Aufschluss in Lösung bleiben. [2]

Aufschlüsse werden mit Gasen, Flüssigkeiten und mit Schmelzen durchgeführt, aber auch das bloss zuzuführen von Energie wird ebenfalls als Aufschluss bezeichnet. Aufschlüsse mit Gasen werden entweder in geschlossenen Gefässen bei Normaldruck, in Bomben unter Druck oder in strömendem Gas durchgeführt. Ein Beispiel für einen Gasaufschluss ist der Aufschluss bei Normaldruck im Sauerstoffkolben nach Hempel und Schöniger.

Für Schmelzaufschlüsse werden gewöhnlich kleine Tiegel verwendet, deren Material gegen die Einwirkung der Schmelze möglichst beständig sein soll. Ein Beispiel ist das sogenannte Levitationsschmelzen. Es vermeidet den Kontakt zwischen Probe und Aufschlussgefäss. Elektrisch leitende Metalle werden in einem elektromagnetischen Hochfrequenzfeld schwebend gehalten und zugleich durch Induktionsheizung zum schmelzen gebracht.

Der Säureaufschluss mit Salpetersäure, Salzsäure, Flusssäure oder Gemischen davon gehört zur Kategorie Aufschlüsse mit Flüssigkeiten und wird sehr häufig verwendet.

Mikrowellen können zum Erhitzen beliebiger wässriger Aufschlusslösungen und Lösungsgemische, sowie für Gasphasenaufschlüsse verwendet werden. Durch das Erhitzen wird ein Säureaufschluss stark beschleunigt. [2]

Im Falle der DGT-Anwendung hat ein Mikrowellenaufschluss den Vorteil, dass man keine Verluste durch die Extraktion hat und dass die Metalle dank der hohen Säurekonzentration und der Verwendung von PFA-Gefässen in Lösung bleiben und schwer an Oberflächen von Gefässen haften bleiben, wodurch Memory-Effekte verhindert und tiefe Blindwerte erreicht werden können.

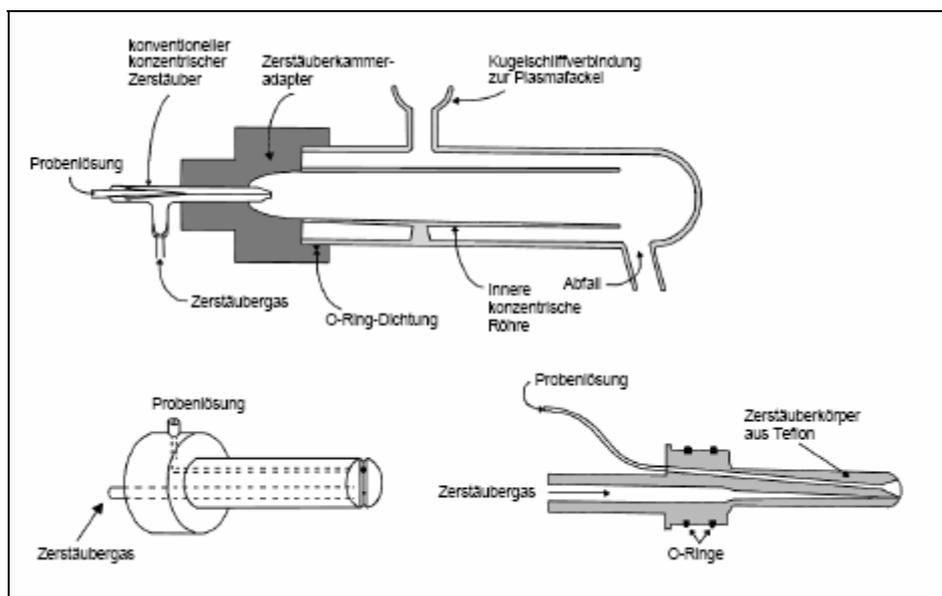
### 1.2.3 ICP-MS in der Umweltanalytik

ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) hat sich in den letzten Jahren zu einer wichtigen Analysenmethode in der Elementanalytik entwickelt. Im Gegensatz zur Atomabsorptionsspektrometrie AAS liefert ICP-MS ausgezeichnete Nachweisgrenzen für fast alle Metalle, wie z.B. Uran und Wolfram [3.]

ICP-MS ist heute die leistungsfähigste Methode für die Spurenelementanalytik. Sie findet in geologischen, biologischen, umweltanalytischen und industriellen Bereichen breite Anwendung. [4]

Die Basis aller massenspektrometrischen Methoden ist die Erzeugung von Ionen, eine nachfolgende Trennung nach Masse/Ladungs-Verhältnis und die Detektion. Bei der ICP-MS dient das ICP als Ionenquelle. Über ein spezielles Interface werden die Ionen in das Massenspektrometer eingebracht, wo sie zuerst in der Ionenoptik fokussiert und von nicht geladenen Teilchen separiert werden. Danach gelangen die Ionen in den Massenanalysator. Als gebräuchlichster Massenanalysator wird der Quadrupolmassenfilter verwendet, der ein ausreichendes Auflösungsvermögen besitzt, um Elementionen mit einer Massendifferenz von 1 u zu unterscheiden. Die Detektion der Ionen und die Bestimmung ihrer Zählrate für die Konzentrationsbestimmung erfolgt mit einem Sekundärelektronenvervielfacher. [4]

Die Probe muss als Gas, Aerosol oder in Form von feinen Partikeln in das ICP gelangen. Am häufigsten werden wässrige Proben analysiert, die mit einer peristaltischen Pumpe angesaugt und mit einem pneumatischen Zerstäuber in ein feines Aerosol überführt werden. Die pneumatischen Zerstäubungssysteme basieren darauf, dass ein Flüssigkeitsstrom durch einen Gasstrom von hoher Geschwindigkeit in feine Tröpfchen zerrissen wird. Die Probe muss als Gas, Aerosol oder in Form von feinen Partikeln in das ICP gelangen. Die pneumatischen Zerstäubungssysteme basieren darauf, dass ein Flüssigkeitsstrom durch einen Gasstrom von hoher Geschwindigkeit in feinste Tröpfchen zerrissen wird. [4]



**Abb. 3 :** Verschiedenen Zerstäubertypen, oben der Meinhard-Zerstäuber, unten links der V-Spalt-Typ und unten rechts der Burgener-Typ [4]

Die wichtigsten Bauformen von pneumatischen Zerstäubern sind die konzentrischen nach Meinhard, und die nach dem Babington-Prinzip, wo der Flüssigkeits- und der Gasstrom in einem Winkel aufeinander treffen. Meinhard-Zerstäuber haben im Vergleich zu den Babington-Zerstäubern höhere Aerosolausbeuten und sind pulsationsarm. Bauformen nach dem Babington-Prinzip besitzen den Vorteil, dass sie unanfälliger gegen hohe Salzfrachten sind. Vertreter dieser Zerstäubertypen sind der V-Spalt-, der Cross-Flow- und der Burgener-Zerstäuber. Die beschriebenen Zerstäubertypen haben gemeinsam, dass ihre Aerosolausbeute unterhalb von 10 % liegt. Zur besseren Aerosolausbeute wurden so genannte hocheffektive Zerstäuber

wie der Ultraschallzerstäuber (USN) oder der Mikrokonzentrische Zerstäuber (MCN) entwickelt. [4]

Der Extraktionsschritt, der die Ionen unbeeinflusst aus dem heißen Plasma in das Hochvakuum eines Massenspektrometers transportiert, wurde mit einem zweistufigen Interface gelöst. [4]

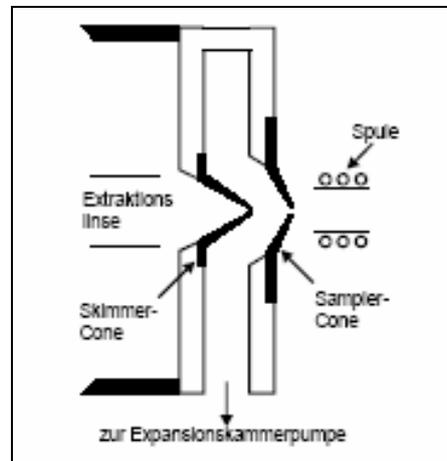


Abb. 4 : Typisches ICP-MS Interface mit Skimmer und Sampler-Cone [4]

Das Interface besteht aus zwei konusförmigen Blenden („Cones“) aus Nickel, die jeweils eine kleine Öffnung an der Spitze haben und mit Wasser gekühlt werden. Die Öffnung der ersten Lochblende, des „Samplers“, hat einen Durchmesser von etwa 1 mm, und ist der Einlass in die Expansionskammer, die die erste Stufe zur Druckreduzierung darstellt. Eine Drehschieberpumpe senkt hier den Druck von Atmosphärendruck auf unter 5 mbar. Das Plasma breitet sich mit Überschallgeschwindigkeit in die Expansionskammer aus und kühlt sich dabei auf ca. 580 K ab. Die zweite Lochblende, der „Skimmer“, hat einen Lochdurchmesser von etwa 0.6 mm und stellt den Eingang ins Hochvakuum dar. Die geometrische Form sowie der richtige Abstand von Sampler und Skimmer sind essentiell für eine gute Ionenausbeute. [4]

#### 1.2.4 Ionenaustauscherharze

Ionenaustauscher sind Feststoffe oder Lösungen, die Ionen aus einem Elektrolyten aufnehmen können und dabei äquivalente Mengen anderer Ionen abgeben. Kationenaustauscher tauschen Kationen gegen andere Kationen aus, Anionenaustauscher entsprechend Anionen gegen andere Anionen.

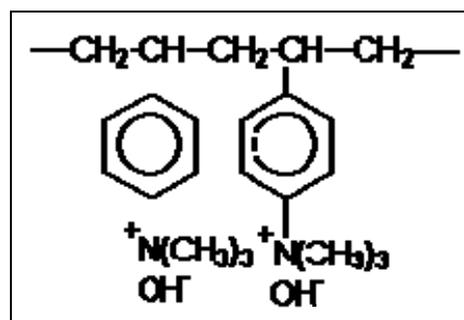
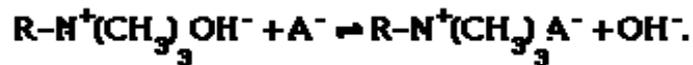


Abb. 5 : stark basischer Anionenaustauscher [5]

Der Austausch von Anionen verläuft folgendermassen:



Ionenaustauscherharze bestehen meist aus Polymerkugeln, Granulat oder Pulver, die saure oder alkalische funktionelle Gruppen tragen. Sie ermöglichen den Austausch von Ionen zwischen dem porösen Inneren des Trägermaterials und der umgebenden Lösung.

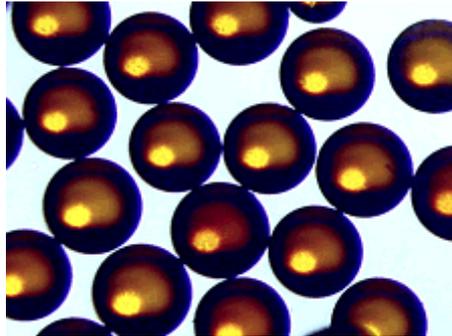


Abb. 6 : Ionenaustauscherharz [9]

Ionenaustauscher und Adsorptionspolymere können für die Reinigung, Trennung oder Anreicherung von Substanzen in einer Flüssigkeit eingesetzt werden. [5]

Bei den Anionentauschern unterscheidet man zwischen schwach und stark basischen Anionentauschern. Schwach basische Anionenaustauscher sind Anionenaustauscher, die schwach basische funktionelle Gruppen besitzen. Sie können in protonierter Form Anionen austauschen. In unprotonierter Form können sie nicht als Austauscher arbeiten, weil Anionenaustauscher Polykationen sein müssen. Unprotonierte schwach basische Anionenaustauscher können aber Anionen aus genügend sauren Lösungen festhalten, weil sie durch die Säure protoniert werden. Schwach basische Anionenaustauscher besitzen primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-Gruppen als funktionelle Gruppen. Sie können bereits durch milde Basen wie Natriumcarbonat- oder Ammoniak-Lösung regeneriert werden.

Stark basische Anionenaustauscher sind Anionenaustauscher, die in der unbeladenen Form stark basische funktionelle Gruppen besitzen, normalerweise quartäre Ammoniumgruppen mit Hydroxidionen als Gegenionen. Im Gegensatz zu schwach basischen Anionenaustauschern arbeiten sie ohne vorherige Protonierung auch in neutraler Lösung. Stark basische Anionenaustauscher können durch Natron- oder Kalilauge regeneriert werden. [5]

### 1.2.5 Eisenoxid als Anionentauscher

Es existieren bereits DGT-Einheiten für die Bestimmung von Anionen. Es handelt sich dabei um ein Eisenoxid-Harz als Bindungsphase für die Bestimmung von Phosphaten. Dieses Harz wird aber nun von DGT-Research für die Anwendung zur Akkumulation von Wolfram und Antimon getestet und so lag es nahe, dieses Harz für erste Versuche bei dieser Diplomarbeit einzusetzen. Genauere Angaben betreffend der Zusammensetzung dieses Eisenoxid-Harzes sind nicht bekannt, aber wahrscheinlich handelt es sich einfach um Eisenoxid, welches in Polyacrylamid eingelagert ist.



**Abb. 7 : Eisen-(III)-oxid [7]**

Eisenoxid ist kein klassischer Anionenaustauscher, vermag aber viele toxische Schwermetalle durch die hohe spezifische Oberfläche und die hohe Adsorptionskapazität zu absorbieren. Dies dient zur Immobilisierung von toxischen Elementen und so tragen Eisen(III)-oxid-Phasen zur Entgiftung von Wässern bei und sind somit in der Lage, Komplexe mit Metallen an den Außenflächen zu bilden. Die Sorption und die Mitfällung durch feste Eisenhydroxide stellen die Hauptprozesse der Spurenmetallimmobilisierung in natürlichen wässrigen Systemen dar.

Eisenoxide wirken als Anionentauscher, da sie bei niedrigen pH-Werten positive Oberflächenladungen ausbilden können. Limitiert wird der Anionentausch von Eisenoxid durch seinen Ladungsneutralpunkt bei einem pH-Wert von etwa 9. [6]

### 1.2.6 Antimon

Antimon, lateinisch Stibium („Grauspießglanz“) ist ein chemisches Element der 5. Hauptgruppe mit dem Symbol Sb und der Ordnungszahl 51. In der stabilen Modifikation, genannt graues Antimon, ist es ein silberglänzendes und sprödes Halbmetall. Ausserdem gibt es noch vier weitere instabile Modifikationen.

Antimon dient zur Herstellung von Legierungen. Weiche Metalle wie Blei oder Zinn werden durch Antimon gehärtet. Antimonlegierungen werden unter anderem auch für die Munitionsherstellung verwendet.



**Abb. 8 : Antimon-Barren [8]**

Antimon kommt zu etwa 2 ppm in Form von natürlichen Mineralien in der Erdkruste vor und ist somit das 62-Häufigste Element. Bekannt sind mehr als hundert Antimon-Mineralien. Industriell genutzt wird überwiegend das Mineral Stibnit  $Sb_2S_3$  (Antimonglanz, Grauspießglanz, Antimonit), welches vor allem in Bolivien, Mexiko und China vorkommt. [9]

Metallisches Antimon ist silberweiß, stark glänzend, blättrig-grobkristallin. Es lässt sich aufgrund seiner Sprödigkeit leicht zerkleinern. Die elektrische und thermische Leitfähigkeit ist gering. Flüssiges Antimon expandiert als einer von wenigen Stoffen beim Erstarren (Dichteanomalie). [10]

Antimon ist bei Raumtemperatur gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabil, lässt sich durch erwärmen zu  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  oder  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  oxidieren. Durch verdünnte Säuren lässt sich Antimon nicht angreifen, jedoch reagiert es mit konzentrierten oxidierenden Säuren. In Verbindungen liegt Antimon überwiegend in den Oxidationsstufen 3 und 5 vor. Durch natürliche Oxidationsprozesse oder durch Erwärmen von antimonhaltigen Abfällen (z.B. Munition) entstehen Oxide, die nach und nach mittels Regenwasser im Boden in Form von gebildeten anionischen Antimonkomplexen versickern und schliesslich in Gewässer gelangen können.

Durch das Auflösen von Antimon(III)-oxid in Wasser entsteht Antimonige Säure, welche aber eine schwache Säure ist. Im basischen Milieu bilden sich Antimonite. Jedoch sind die Antimonige Säure und deren Salze schlecht charakterisiert, doch sind wenige Meta-Antimonite und Polyantimonite bekannt, z.B.  $\text{NaSbO}_2$ ,  $\text{NaSb}_3\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$ . Die Löslichkeit dieses Oxides ist somit stark pH-abhängig.

Antimon(V)-oxid bildet durch Auflösen in Wasser Antimonsäure  $\text{H}_3\text{SbO}_4$ . Es ist jedoch nur die durch eine zusätzliche Anlagerung von zwei Wassermolekülen stabilisierte Hexahydroxoantimon(V)-säure in verdünnter wässriger Lösung mit der Summenformel  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  charakterisiert. Die schwache einwertige Säure bildet isolierbare und beständige Salze, die Hexahydroxoantimonate wie z.B.  $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ . Die an Wasser ärmeren ortho-, meta- und pyro-Antimonsäuren lassen sich nicht herstellen, da bei Entwässerung der wasserreichen Antimonsäurelösung sich schwer lösliches Antimon(V)-oxid abscheidet. Salze der wasserärmeren Antimonsäuren lassen sich durch trockene Verfahren isolieren. [9]

### 1.2.7 Wolfram

Wolfram ist ein chemisches Element der 6. Nebengruppe im mit dem Symbol W und der Ordnungszahl 74. Der Name „Wolfram“ aus dem sich auch das Elementsymbol ableitet ist in der deutschen Literatur gebräuchlich, während in französisch- und englischsprachigen Regionen die Bezeichnung „tungsten“ (schwedisch für schwerer Stein) verwendet wird.



**Abb. 9** : Hochreines Wolfram in Bruchstücken [10]

Wolfram kommt in der Natur vor allem in der Form von Wolframaten, wie z.B. Scheelit  $\text{CaWO}_4$  und Wolframit  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$  vor. Die grössten Vorkommen befinden sich in China. [9]

Wolfram ist ein silberweisses, glänzendes Metall und ist hart und spröde. Es besitzt den höchsten Schmelzpunkt aller Metalle und wird deshalb in der Leuchtmittelindustrie

als Glühwendel in Glühlampen verwendet. Seine zweite grosse Bedeutung hat es als Legierungsmetall in der Eisenmetallurgie. Wolfram macht Stahl widerstandsfähig. Es wird in einigen Armeen für die Herstellung von panzerbrechender Munition anstelle des billigeren, aber giftigeren angereicherten Urans verwendet.

Wolfram ist ein sehr widerstandsfähiges Metall, das gegenüber nicht oxidierenden Säuren korrosionsbeständig ist. Selbst von Königswasser und Flusssäure wird es nur langsam angegriffen. Gelöst wird Wolfram einzig durch ein Gemisch von Salpetersäure und Flusssäure oder in alkalischen Schmelzen von z.B. Kaliumnitrat unter Bildung von Wolframaten. [11]

Durch natürliche Oxidations- und Witterungsprozesse können aus wolframhaltigen Abfällen (z.B. Munition) Wolframate entstehen, die nach und nach mittels Regenwasser im Boden versickern und schliesslich in Gewässer gelangen können.

Wolframate ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) werden in alkalischen Lösungen durch Auflösen von Wolframoxiden gewonnen und können als einfache Wolframate wie z.B.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  isoliert werden. Werden diese Lösungen stark angesäuert, so erhält man Niederschläge der weissen Wolframsäure  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Bei mittleren pH-Werten bilden sich jedoch polymere Anionen, die fast immer auf  $\text{WO}_6$ -Oktaedern aufgebaut sind und deren Salze kristallin erhalten werden können. Die Einstellung dieses Gleichgewichtes kann jedoch Wochen dauern. [9]

### 1.2.8 Uran

Uran ist ein chemisches Element der Actinoiden mit dem Symbol U und der Ordnungszahl 92. Der Name stammt vom Planeten Uranus.

Uran ist ein weit verbreitetes Metall und kommt vor allem als oxidisches Mineral wie z.B. Pechblende  $\text{UO}_2$  oder Uraninit  $\text{U}_3\text{O}_8$  vor. Uran ist ein radioaktives Metall und kommt in verschiedenen Isotopen vor. Das Häufigste ist das U-238, welches aber weniger radioaktiv ist, als andere Uranisotope. [9]

Natürliches Uran besteht zu 99,2745% aus dem Isotop U-238, zu 0,7200% aus U-235 und zu 0,0055% aus U-234. Die spezifische Aktivität von U-238 ist mit ca. 12.400 Bq/g am geringsten. U-235 hat ca. die 7-fache und U-234 die 18'000fache spezifische Aktivität. Letzteres macht deshalb ca. die Hälfte der Gesamtaktivität von 25.400 Bq/g des Natururans aus, obwohl es nur in Spuren darin vorkommt. [12]



Abb. 8 : Uranmetall [10]

Uran 235 wird in Kernkraftwerken und Kernwaffen als Primärenergieträger genutzt. Viele Streitkräfte nutzen Uran in Form von Uranmunition als Projektilmaterial für Panzerbrechende Munition. Urankontaminationen von Gewässern sind zum grössten Teil natürlichen Ursprungs, können aber auch von kerntechnischen Anlagen oder Munitionsabfällen stammen. Die natürliche Urankonzentration im Grundwasser in Deutschland beträgt etwa 1-100 µg/L. Hohe Urankonzentrationen stammen vor allem aus geologischen Quellen. Die Weltgesundheitsorganisation WHO empfiehlt für Trinkwasser einen Grenzwert von 15 µg/L. [12]

Uran ist ein sehr schweres, relativ weiches, silberweisses Metall, welches in fein verteiltem Zustand selbstentzündlich ist. Die meisten Säuren lösen metallisches Uran, während es von Alkalien nicht angegriffen wird. An der Luft überzieht sich das Metall mit einer Oxidschicht. [9]

Uran tritt in der Natur vor allem drei, vier, fünf oder sechswertig auf, wobei 6<sup>+</sup> die stabilste Oxidationszahl ist. Vierwertige Verbindungen sind in Wasser nahezu unlöslich, während die sechswertigen Verbindungen auch im Bereich neutraler pH-Werte löslich sind. Dies ist auf die Bildung von stabilen Komplexen zurückzuführen. [11]

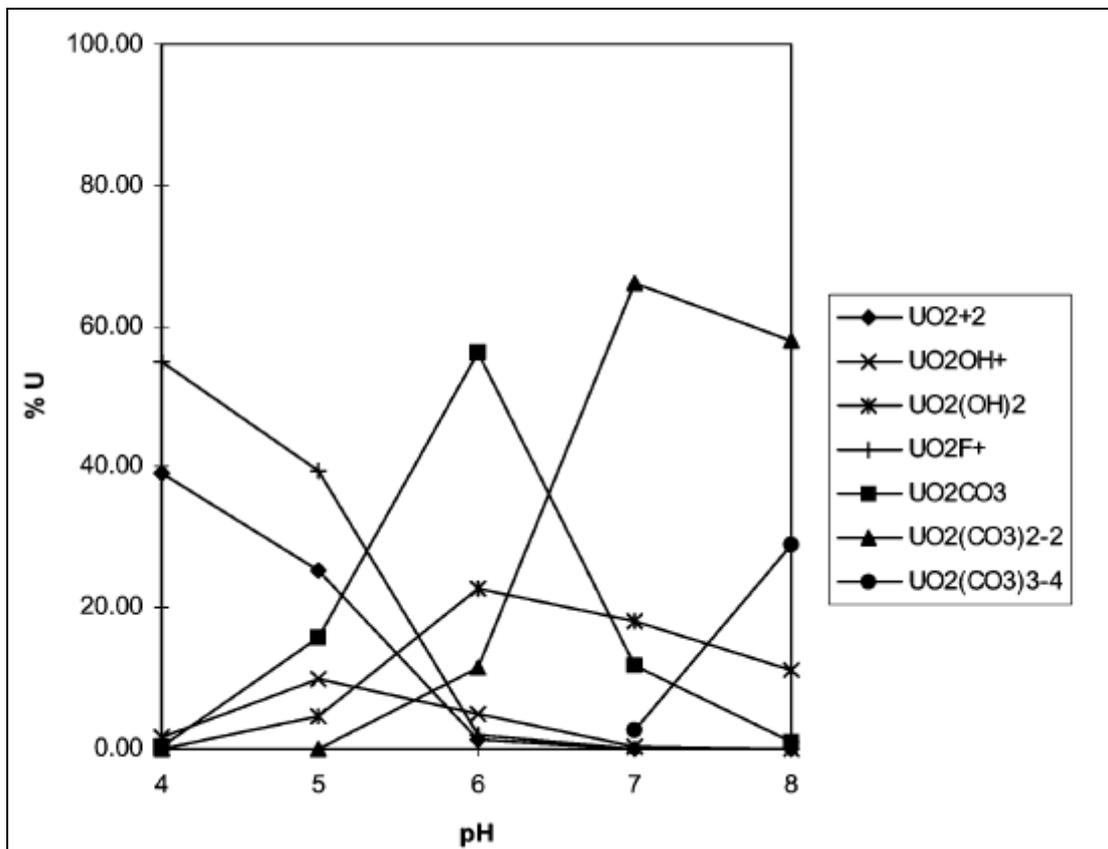


Abb 11 : Vorkommen der verschiedenen Uran-Spezies in Oberflächengewässer ohne Huminstoffe bei verschiedenen pH-Werten [13]

In Gewässern kommt Uran als Carbonat-Komplexe bei erhöhten pH-Werten anionisch vor. Wie auf der Graphik zu erkennen ist, liegt Uran ab pH 7 praktisch nur noch in anionischer Form vor. [13]

## 1.2.9 Bedeutung von Schwermetallen in Gewässern

In dieser Diplomarbeit geht es darum die Metallionen Antimon, Wolfram und Uran, welche als anionische Komplexe in Gewässern vorliegen, zu ermitteln. Diese Schwermetalle kommen in geringer Konzentration in Gewässern vor. Doch durch die Industrie oder z.B. auch Schiessplatzanlagen können erhöhte Konzentrationen von diesen Metallen vorliegen. Die Kontamination von Schiessplatzanlagen erfolgt durch Geschossfragmente oder Metallstäube, welche mit Regenwasser ausgewaschen werden und so ins Wasser gelangen können. Metallionen kommen in aquatischen Systemen in einer grossen Vielfalt verschiedener Spezies vor, nämlich als freie Ionen, als Komplexe mit anorganischen und organischen Liganden, in festen Phasen gebunden, absorbiert auf deren Oberflächen oder in Organismen gebunden. Als übliche Spezies gilt hierbei die gelösten und partikulären Metalle. Hierbei gilt eine Grenze von 0.45 µm Partikelgrösse.

Die Verfügbarkeit von Metallionen für Organismen und somit ihre toxischen Effekte hängen stark von der Spezies ab. Freie Metallionen oder kleinere Komplexe stehen für Organismen direkt zur Verfügung und führen somit sind die biologischen Effekte grösser als bei stark komplexierten Metallen. Die Komplexbildung durch anorganische und organische Komplexbildner hat somit einen entscheidenden Einfluss auf die Bioverfügbarkeit der Metalle. Gemessene totale Konzentrationen sind somit wenig aussagekräftig über die Belastung eines Gewässers. Mit der DGT-Methode werden aber nur die DGT-labilen Metallionen und Metallkomplexe, also die freien Metallionen und kleinere Komplexe, absorbiert und anschliessend gemessen. Somit können bessere Aussagen über die Belastung eines Gewässers gemacht werden. [1]

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Material

#### 2.1.1 Geräte

**Table 1: Verwendete Geräte**

Mikrowelle	MLS-Ethos plus Mikrowellen Laborsystem
Diluter	Hamilton micro lab 2200, MEDS 1
pH-Meter	Methrom 654
ICP-MS	Perkin Elmer, ELAN DRC II, Autosampler CETAC ASX-500, pneumatischer Mainhardt Zerstäuber, Cyclon Spray-Kammer mit Kühler ESI PC <sup>3</sup>
Multi 340i / Set	WTW: Leitfähigkeitssonde TetraCon 325, pH-Elektrode SenTix 41-3
Turbidimeter	Hach, 2100P ISO
Eppendorf Pipetten	10-100µl: UA_PM_033 100-1000µl: UA_PM_030 500-2500µl: UA_PM_035 500-5000µl: UA_PM_036
Thermometer	Alkoholthermometer; -110°C - 35°C; ±0.5°C
Thermostat	Huber Polystat CC1
Temperaturlogger	Elpro, Hotdog

## 2.1.2 Hilfsmaterial

**Tabelle 2: Verwendetes, wiederverwendbares Material**

PFA-Weithals Gefäss 2.2l mit Deckel	AHF Analysentechnik, T71-222, D: 119mm, d: 105mm, H: 290mm
PFA-Messkolben 100 mL	Vitlab
Polypropylen-Flaschen 2L	
Magnetfische	Teflonummantelt
Messzylinder	25ml, 250ml, 500ml
Magnetrührer	Variomag, mono
Analysenwaage	Mettler Toledo AX 205

## 2.1.3 Verbrauchsmaterial

**Tabelle 3: Verbrauchsmaterial**

DGT-Einheiten	DGT Research Ltd, Fe-Oxid-Gel, 0.8mm Diffusive Gel 2x30 Stück: zu gebrauchen bis Februar 08 40 Stück: zu gebrauchen bis März 08
PP-Röhrchen 50ml	Sarstedt
PP-Röhrchen 10ml	Sarstedt
Membranfilter 0.45µm	Whatman, Spartan 30 / 0.45 RC
Spritze 60ml und 30ml	Plastipak,
Fischerschnur	Mammut, Perlonschnur Decofil ø 0.7mm

## 2.2 Chemikalien

**Tabelle 4: Kenndaten der Chemikalien**

Chemikalie	Reinheit	Hersteller	Art. Nr.	Lot Nr.	Sicherheit
Natriumwolframat-Dihydrat	p.a.	Merck	1.06673.0250	K36181573 710	Gesundheitsschädlich
Kaliumhexyhydroxantimonat (V)	krist. p.a.	Merck	1.05110.0100	A303519 707	Gesundheitsschädlich, Umweltgefährlich
Salpetersäure 65%	subboiling	DUOpure	-	-	Verursacht schwere Verätzungen
Salzsäure 30%	suprapur	Merck	1.00318.100	ZC77 8318 638	Verursacht schwere Verätzungen
Flusssäure 40%	suprapur	Merck	1.00335.0500	B759 435 618	Verursacht schwere Verätzungen
Natriumhydroxid Plätzchen	p. a.	Merck	1.06498.1000	B840998 618	ätzend
Zitronensäure	puriss. p.a	Fluka	27488	416071/1 30203299	reizend
Reinstwasser	18MΩ/cm	NANO pure®	-	-	-

## 2.2.1 Standards:

**Table 5: Kenndaten der Standardlösungen**

Standard	Konz.	Hersteller	Art. Nr.	Lot. Nr.	Sicherheit
ICP-MS QC Standard solution 20, Specpure®, (ICV)	10mg/l	Alfa Aesar	42598	243094S	-
Antimon ICP Standard CertiPUR®	1000mg/l	Merck	1.70302.0100	HC752 147	-
Uran ICP Standard Specpure®	1000mg/l	Alfa Aesar	013873	07209035	-
Wolfram Standard Solution (ICP/DCP) in 5% HNO <sub>3</sub> und Spuren HF	1000mg/l	Alfa Aesar	35770	1011711.5	Verursacht Verätzungen
Wolfram ICP Standard CertiPUR® in H <sub>2</sub> O	1000mg/l	Merck	1.70364.0100	HC693488	Reizt die Augen und die Haut.

## 2.3 Methoden

### 2.3.1 Aufschluss vom Eisenoxid-Harz mit Antimon, Wolfram und Uran und Bestimmung der Wiederfindung (Aufschlussversuch 1)

Der Aufschluss der Harze in der Mikrowelle erfolgte mit 8ml Salpetersäure 65%, 4ml Salzsäure 30% und 0.5ml Flußsäure 40%. Um die Wiederfindung zu testen, wurden zu den Harzen je 10ug Antimon, Wolfram und Uran, aus mit 2%-iger Salpetersäure 1:100 verdünnten Standardlösungen mit einer Konzentration von je 1000 mg/l, addiert. Die Harze und Standards wurden ebenfalls noch separat aufgeschlossen, um eventuelle Einflüsse zu testen.

**Table 6: Übersicht Aufschlussversuch 1**

	Probe	Zugabe	Säurezugabe
1	-	100 µl HNO <sub>3</sub> 2%	8mL HNO <sub>3</sub> , 4ml HCL, 0.5mL HF
2	DGT-Harz	100 µl HNO <sub>3</sub> 2%	8mL HNO <sub>3</sub> , 4ml HCL, 0.5mL HF
3	DGT-Harz	100 µl HNO <sub>3</sub> 2%	8mL HNO <sub>3</sub> , 4ml HCL, 0.5mL HF
4	DGT-Harz	100 µl HNO <sub>3</sub> 2%	8mL HNO <sub>3</sub> , 4ml HCL, 0.5mL HF
5	DGT-Harz	100 µl Sb,W,U-Lösung 100ug/mL	8mL HNO <sub>3</sub> , 4ml HCL, 0.5mL HF
6	DGT-Harz	100 µl Sb,W,U-Lösung 100ug/mL	8mL HNO <sub>3</sub> , 4ml HCL, 0.5mL HF
7	DGT-Harz	100 µl Sb,W,U-Lösung 100ug/mL	8mL HNO <sub>3</sub> , 4ml HCL, 0.5mL HF
8	-	100 µl Sb,W,U-Lösung 100ug/mL	8mL HNO <sub>3</sub> , 4ml HCL, 0.5mL HF
9	-	100 µl Sb,W,U-Lösung 100ug/mL	8mL HNO <sub>3</sub> , 4ml HCL, 0.5mL HF
10	-	100 µl Sb,W,U-Lösung 100ug/mL	8mL HNO <sub>3</sub> , 4ml HCL, 0.5mL HF

Der Aufschluss wurde in der Mikrowelle mit folgendem Programm durchgeführt:

**Tabelle 7: Mikrowellenprogramm Aufschluss**

	Zeit	Temperatur	Leistung
Step 1	6 min	160°C	Up to 1000 Watt
Step 2	4 min	210°C	Up to 1000 Watt
Step 3	20 min	210°C	Up to 1000 Watt

Die Methode dauert insgesamt 30 Minuten. Die Temperatur wird über die Leistung der Mikrowelle geregelt und beträgt bei jedem Schritt maximal 1000 Watt.

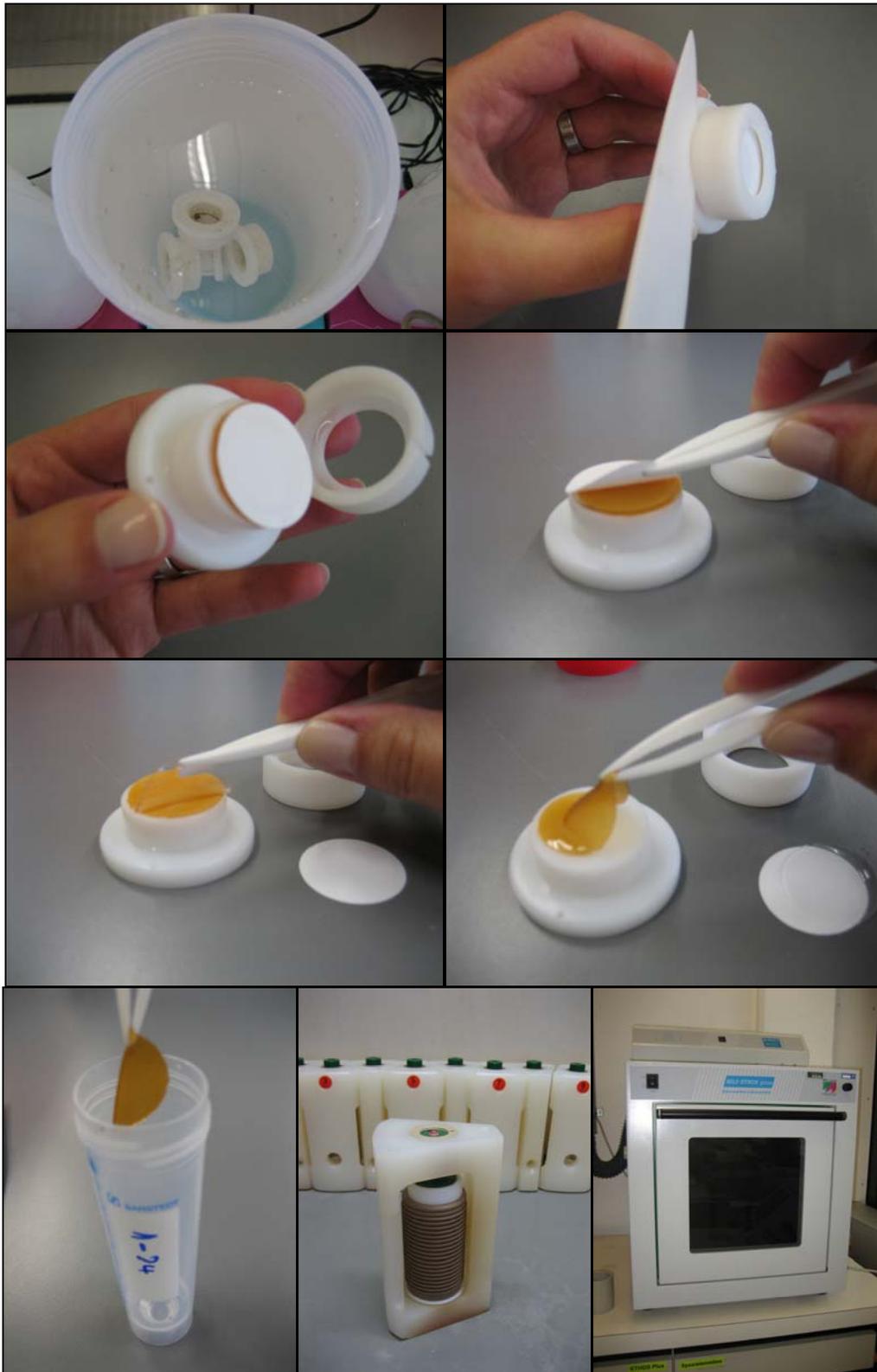
Nach dem Abkühlen der Aufschlussbehälter wurden die Aufschlusslösung in einen 100 ml PFA-Messkolben transferiert, mit Reinstwasser auf je 100 ml aufgefüllt und mit HNO<sub>3</sub> 2% mit Zitronensäure 1:5 verdünnt. (*Versuch AV1-1*).

In einem nächsten Versuch wurden die Proben mittels Matrix-Matching, 1:5 verdünnt. (Verdünnungslösung VL: 160ml HNO<sub>3</sub>, 80ml HCl, 10ml HF und 4ml Zitronensäure 0.25M mit Reinstwasser auf 2L verdünnt). Dies bedeutet, dass die Proben mit der selben Säurekonzentration wie die Proben nach dem Aufschluss und nach der Verdünnung auf 100 mL hatten, weiter verdünnt wurden (*Versuch AV1-2*).

### **2.3.2 Akkumulation von Antimon, Wolfram und Uran auf einem Eisenoxid-Harz (Vorversuch 1)**

In einem ersten Schritt wurde eine Natriumwolframat und eine Kaliumhexahydroxoantimonat-Lösung von 99 bzw. 110 mg in 50mL Reinstwasser hergestellt. In drei 2.2 L PFA-Kübeln wurden je 1.5 L Hahnenwasser vorgelegt und je 150 µL der beiden hergestellten Lösungen oder der Uran-Standardlösung zugegeben. In einem weiteren Kübel wurden je 150 µL der drei Lösungen gegeben. Dies entspricht nun einer Konzentration von je etwa 100 µg/L Wolfram, Antimon und Uran. Von diesen Lösungen wurden je 3 x 2mL Probe entnommen und mit Verdünnungslösung auf 10 mL verdünnt. pH und Temperatur wurden ebenfalls gemessen.

Anschliessend wurden drei DGT-Einheiten, welche vorgängig gut mit Reinstwasser abgespült wurden, mit Hilfe einer Fischerschnur in den Kübel, etwa auf halbe Höhe, gehängt und während 24 h exponiert.



**Abb. 12 :** Exponierung einer DGT-Einheit in einem PFA-Kübel, Entnahme des Eisenoxid-Harzes nach Entfernung des Filters und der Diffusionsschicht, Zwischenlagerung in 1 mL Verdünnungslösung und der Mikrowellenaufschluss.

Nach 24 h wurden die DGT's herausgenommen, mit Wasser abgespült und mit einem Keramikmesser geöffnet. Dann wird das Filter und die Diffusionsschicht mit einer Kunststoffpipette entfernt und das Eisenoxid-Harz in ein PFA-Gefäss für den Aufschluss gegeben. Der Aufschluss und die Probevorbereitung erfolgten wie bei Punkt 2.3.1 (Aufschlussversuch 1) beschrieben. Von den überstehenden Lösungen wurden wiederum pH und Temperatur gemessen, sowie je 3x2 mL Probe entnommen und mit Verdünnungslösung auf 10 mL verdünnt. (*Versuch VV1*)

### **2.3.3 Einfluss der Exponierzeit auf die Akkumulation (Vorversuch 2)**

In zwei 2.2 L-PFA-Kübeln wurde wiederum je eine Lösung von 1.5 L Hahnenwasser mit einer Wolfram, Antimon und Uran-Konzentration von etwa 100 µg/L hergestellt. Das Vorgehen ist identisch mit dem in Punkt 2.3.2 (Vorversuch 1) wobei 4 DGT's exponiert wurden und nach 8, 24, 48 und 72h je eines entnommen wurde. Die überstehende Lösung wurde auch jeweils beprobt. Temperatur und pH wurden zu Beginn und am Ende des Versuches bestimmt.

Die entnommenen Harze wurden bis zum Aufschluss in 1 mL Verdünnungslösung gelagert, um dann alle gleichzeitig aufschliessen zu können. (*Versuch VV2*)

### **2.3.4 Einfluss des pH-Wertes auf die Akkumulation und Vergleich mit einem Kationenaustauscherharz (Vorversuch 3)**

In zwei 2.2 L-PFA-Kübeln wurde wiederum je eine Lösung von 1.5 L Hahnenwasser mit einer Wolfram, Antimon und Uran-Konzentration von etwa 100 µg/L hergestellt. In einem wurde der pH mit Salpetersäure auf pH 4.1 eingestellt. Das Vorgehen ist identisch mit dem in Punkt 2.3.3 (Vorversuch 2) wobei je zwei Chelex-100 und zwei Fe-Oxid-DGT's pro Kübel während 24 h exponiert wurden. Die überstehende Lösung zu Beginn und am Schluss beprobt. Temperatur und pH wurden ebenfalls notiert. Die entnommenen Harze wurden direkt, ohne Zwischenlagerung aufgeschlossen. (*Versuch VV3*)

### **2.3.5 Einfluss der Konzentration auf die Akkumulation (Vorversuch 4)**

Um den Einfluss der Konzentration zu ermitteln wurden je zwei Kübel mit einer Konzentration der drei Spezies Wolfram, Antimon und Uran von 10 und 50 µg/L präpariert. Es wurden je 4 DGT's während 2, 4, 8 und 24 h exponiert. Zu Beginn des Versuches wurde die überstehende Lösung beprobt und die Temperatur notiert. (*Versuch VV4*) Der Aufschluss und die Probevorbereitung erfolgten wie bei Punkt 2.3.2 (Vorversuch 1)

### **2.3.6 Bestimmung der Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen (Vorversuch 5)**

Um die Diffusionskoeffizienten der drei Spezies zu bestimmen wurde eine Lösung von je 50 µg/L in E-Wasser hergestellt. Die Lösung wurde bei 20, 15, 10 und 5°C thermostatisiert und je drei DGT's wurden während 24h exponiert.



**Abb. 13 :** Versuchsanordnung zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Zur Überwachung der Temperatur wurde jeweils ein Temperaturlogger ins Wasserbad (Versuche bei 20, 15°C) oder direkt in die Messlösung (Versuche bei 10, 5°C) getaucht. Die entnommenen Harze wurden bis zum Aufschluss in 1 mL Verdünnungslösung gelagert. Die Harze der ersten drei Versuche wurden zusammen, die aus dem Versuch von 5°C wurden separat aufgeschlossen (*Versuch FV2*). Der Aufschluss und die Probevorbereitung erfolgten wie bei Punkt 2.3.2 (Vorversuch 1)

## 2.3.7 Feldversuch Wichlenalp (Feldversuch 1)

### 2.3.7.1 Standort

Als Standort für die Beprobung wurde der Panzerschiessplatz Wichlen (GL) ausgewählt. Er ist neben dem Schiessplatz Hinterrhein (GR) einer von zwei Panzerschiessplätzen in der Schweiz, auf welchem mit Wolframhaltiger Munition geschossen wird. Für den Standort Wichlen sprach, dass dort Fließgewässer vorhanden sind, welche ständig Wasser führen. Beim Schiessplatz Hinterrhein ist dies nur bei Regenfällen der Fall.



*Abb. 14 : Schiessplatz Wichlen, Blick aus dem Stellungsraum in Richtung Zielgebiet*

Der Schiessplatz Wichlen liegt in einem Talkessel auf einer Höhe von 1300 (Stellungsraum der Panzer) bis 1650 m.ü.M, bei den entferntesten Zielen im Schiefergestein. Die Schussdistanz kann dabei von unter 1 km bis über 2.5 km variieren. Das ganze Tal wird mit drei verschiedenen Bächen in den Wichlenbach entwässert. Der Mattbach ist vom Schiessen kaum betroffen, im Gegensatz zum Leiterbergbach, welche die meisten Ziele entwässert. Der Mitteleggbach entwässert ebenfalls zwei Ziele. Unterhalb des Talkessels fliessen Wichlen- und Jetzbach zusammen. Der Jetzbach entspringt aus einem Seitental und ist vom Schiessbetrieb nicht betroffen.

Die Wolfram-Belastung der Zielhangentwässerung dürfte relativ gross sein, da die Wolframmunition beim Auftreffen auf ein hartes Ziel, wie z.B. Gestein meist zersplittert. Das Wolfram wird dann leichter ausgewaschen. Die grösste Wolfram-Belastung ist also beim Leiterbergbach zu erwarten.

#### **2.3.7.2 Probenahme**

Es wurden an drei verschiedenen Standorten Proben genommen:



Standort 1 ist ein Fliessgewässer (Seitenarm des Leiterbergbachs) unterhalb des Zielhangs, wo von den drei Standorten die grösste Wolframbelastung zu erwarten ist, da die Zielhangentwässerung weiter oben einmündet. Es fliesst nicht allzu viel Wasser.



**Abb. 17 :** Fliessgewässer bei Standort 2 unterhalb von Standort 1 in Richtung Zielbahn (oben) und Richtung Wichlen (unten)

Standort 2 befindet sich unterhalb von Standort 1. Der Seitenarm des Leiterbergbaches fliesst von Standort 1 weiter Richtung Standort 2, wobei noch andere Fliessgewässer, welche vermutlich nicht wolframbelastet sind, einmünden, was eine Verdünnung zur Folge hat. Insgesamt ist hier eine geringere Wolframkonzentration zu erwarten als bei Standort 1. Der Fluss ist grösser als in Standort 1.



**Abb. 18 :** Jetzbach (Standort 3) in einem Seitental in Richtung Wichlen (links) und Richtung Jetzloch (rechts)

Der Jetzbach (Standort 3) befindet sich in einem Seitental des Schiessplatzes Wichlen, wo nicht geschossen wird. Somit sollte die Wolframbelastung sehr gering sein. Die Proben aus diesem Standort dienen als Referenzwasser.

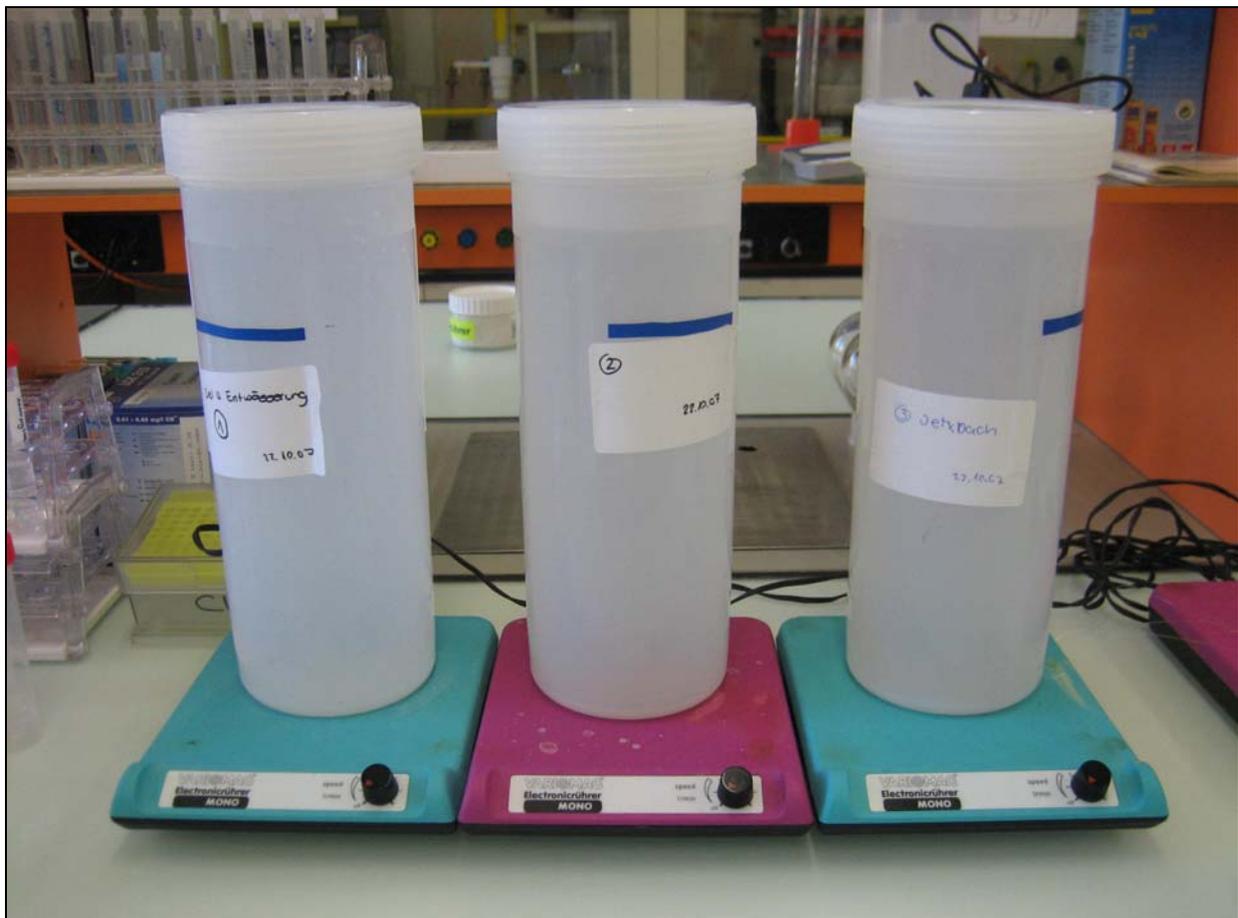
Es wurde jeweils eine Probe in einem 2.2 L-PFA-Kübel und je zwei Proben in 2 L-Polypropylenflaschen genommen, welche mit 15 mL Salpetersäure 1:1 und 1.5 mL Zitronensäure 0.25 M stabilisiert wurden. Die 2.2 L-Probe im PFA-Kübel wurde nicht stabilisiert. Vor der Probenahme wurden die Gefässe über Nacht in etwa 6%-iger Salpetersäure stehen gelassen, mit Reinstwasser ausgespült, verschlossen und mit Parafilm abgedichtet. Vor Ort wurden die Gefässe zwei- bis dreimal mit dem Probewasser ausgespült. Nach der Probenahme wurden die Gefässe wieder verschlossen und mit Parafilm abgedichtet. Im 2.2 L-PFA-Kübel wurden anschliessend Temperatur, pH, Leitfähigkeit und Trübung bestimmt. Die stabilisierten Wasserproben wurden über Nacht im Kühlschrank bei 4°C gelagert und am Tag darauf für die ICP-MS-Messung vorbereitet. 20ml Probe wurden zum Spülen des 0.45µm Filters und des Sarstedtröhrchens 50ml verwendet. Weitere 20ml wurden filtriert und mit ICP-MS gemessen. (Versuch FV1)

Im Feld wurde der pH-Wert mittels Multi 340i bestimmt. Die Elektrode wurde jeweils mit pH 4 und pH 7 kalibriert. Es erfolgte eine Einfachbestimmung am Ort der Probenentnahme.

Die Leitfähigkeit wurde mittels Multi 340i bestimmt. Die Sonde wurde jeweils mit KCl Referenzlösungen 0.01 und 0.001mol/l überprüft. Es erfolgte eine Einfachbestimmung am Ort der Probenentnahme.

Die Trübung wurde mittels Turbidimeter 2100P bestimmt. Mit vier verschiedenen Formazinstandards wurde das Messgerät überprüft. Es erfolgte eine Einfachbestimmung am Ort der Probenentnahme.

### 2.3.7.3 Laborversuche



**Abb. 19 :** Versuchsanordnung der Laborversuche zur Bestimmung von Wolfram in den drei Wasserproben aus Wichlen.

Zur Durchführung der Laborversuche wurden die drei Wasserprobe in dem 2.2 L PFA-Kübeln aus Wichlen mit je sechs DGT-Einheiten versetzt. Die Lösungen wurden während des Versuches gerührt. Zu Beginn des Versuches und an Ende des wurden Temperatur und pH-Wert bestimmt. Nach 4, 8, 24, 48, 76 und 144 h wurde je ein DGT entnommen, welches geöffnet und das Harz entnommen wurde. Die Harze wurden bis zum Aufschluss in 1 mL Verdünnungslösung aufbewahrt. Der Aufschluss erfolgte wiederum wie bei Vorversuch 1 unter 2.3.2 (Versuch FV3).

### 2.3.8 ICP-MS-Parameter

Die Schwermetalle Wolfram, Antimon und Uran wurden jeweils mit ICP-MS quantitativ bestimmt. Eine lineare Vierpunkte-Kalibration bis zu einer Konzentration von 50 oder 10 µg/l mit Blank wurde vorgenommen. Der Aufschlussversuch 1, die Vorversuche 1-4 und der Feldversuch 1 wurden bis 50 µg/L und die restlichen bis 10 µg/L kalibriert. Anschliessend an die Kalibration wurden eine unabhängige Blindprobe LRB (Laboratory Reagent Blanc) und ein ICV (Initial Calibration Verification Standard) etwa bei der Hälfte des Kalibrierbereichs gemessen. Nach jeweils sechs Proben, sowie am Schluss erfolgte wiederum die Messung des LRB und des CCV's (Continuous calibration Verification Standard). Am Schluss der Messserie wurden nochmals der CCV und Blank gemessen. Die Standards wurden mittels Verdünnungsroboter hergestellt, der ICV als Kontrolle von Hand. Verdünnt wurde wiederum mit Verdünnungslösung. Als Spüllösung fürs ICP-MS wurde ebenfalls Verdünnungslösung verwendet.

Der ICV oder CCV ist ein unabhängiger Kontrollstandard zur Überprüfung der Kalibration, der meist mit einem anderen Standard als der in der Kalibration und mit einer anderen Methode, z.B. von Hand statt mit dem Diluter, hergestellt wird. Der LRB ist ein Reagenzienblindwert, der im Labor gleich behandelt wird wie die Probe.

Beim Wolfram wurde der Alfa-Aesar-Standard in Salpetersäure und Flusssäure für die Kalibration verwendet und der Standard gelöst in Wasser für den ICV. Für Antimon und Uran wurde der Multielement-Standard von Alfa-Aesar für den ICV eingesetzt.

Bei jeder Inbetriebnahme des ICP-MS wurde vorgängig ein „Daily Performance Check“ durchgeführt.



**Abb. 20 :** ICP-MS-System Perkin Elmer, ELAN DRC II, mit Autosampler CETAC ASX-500, pneumatischer Mainhardt Zerstäuber und Cyclon Spray-Kammer mit Kühler ESI PC<sup>3</sup>

Interne Standards: In für Sb 121 und Sb 123  
Tb für W 182 , W 184 und U 238

*Geräteeinstellungen am ICP-MS*

Timing Parameter

Reading: 20  
Readings/Replicate: 1  
Number of Replicates: 4

Als Dual Mode wird eine simultane Erfassung von Analog- und Puls-Signal bezeichnet. Die Messung nur im Pulsmodus („Pulse only“) hat den Nachteil, dass die maximale Signalhöhe eingeschränkt ist, dafür ist die Zeit, in der von einer Masse zur nächsten gewechselt werden kann, deutlich geringer. Im Dual Mode beträgt die Zeit für den Massensprung („Settling Time“) in der Regel 2 ms, im Pulsmodus 0.2 ms („Short Settling Time“).

**Tabelle 8:** Definition der gemessenen Massen bei der quantitativen ICP-MS Messung

Analyt	Mass	Scan Mode	MCA Channels	Dwell Time	Integration Time
In	114.904	Peak Hopping	1	100.0 ms	2000 ms
Sb	120.904	Peak Hopping	1	100.0 ms	2000 ms
Sb	122.904	Peak Hopping	1	100.0 ms	2000 ms
Tb	158.925	Peak Hopping	1	100.0 ms	2000 ms
W	181.948	Peak Hopping	1	100.0 ms	2000 ms
W	183.951	Peak Hopping	1	100.0 ms	2000 ms
U	238.050	Peak Hopping	1	100.0 ms	2000 ms

Signal Processing

Detector Mode: Dual  
Measurement Units: cps  
Auto Lens: On  
Spectral Peak Processing: Average  
Signal Profile Processing: Maximum  
Blank Subtraction: Subtracted after internal standard  
Baseline Readings: 0  
Smoothing: Yes, Factor 5

**Tabelle 9:** Korrekturgleichungen, die zur Bestimmung der entsprechenden Massen verwendet wurden.

Analyt	Masse	Korrektion
In	114.904	-0.014038*Sn118
W	183.951	-0.001238*Os 189

Pumpe

Sample Flush: 90 s, -20 rpm  
Read Delay: 30 s, -10 rpm  
Wash: 180 s, -20 rpm

### **2.3.9 Laborvalidierung der DGT-Einheiten und der ICP-MS-Messung**

Zur Durchführung von Validierungsversuchen wurden die drei Wasserproben in dem 2.2 L PFA-Kübeln aus Wichlen verwendet. In der Probe aus Standort 1 wurden insgesamt 12 DGT's während 48 h exponiert. Alle zwölf Harze wurden in 1 ml Verdünnungslösung gelagert, wobei sechs davon direkt und die anderen sechs am nächsten Tag aufgeschlossen wurden, zur Bestimmung der Wiederholpräzision und der Robustheit. Der Aufschluss erfolgte wiederum wie unter 2.3.2 (Vorversuch 1). Zur Bestimmung der Präzision der ICP-MS -Messung wurde eine Probe sechs Mal injiziert. (*Versuch FV4*)

### 3 Resultate und Diskussion

#### 3.1 Validierung der DGT-Einheiten und der ICP-MS-Messung

##### 3.1.1 Optimierung der ICP-MS-Messung

**Tabelle 10:** : Resultate der Reagenzienblindwerte des Aufschlussversuchs 1 AV1-1 ohne Matrixmatching

Probe	Sb121 [ $\mu\text{g/L}$ ]	Sb123 [ $\mu\text{g/L}$ ]	W182 [ $\mu\text{g/L}$ ]	W184 [ $\mu\text{g/L}$ ]	U238
LRB 1	42.20	42.40	35.60	35.90	0.02
LRB 2	30.40	30.70	13.00	13.30	0.05
LRB 3	29.90	30.30	11.90	12.20	0.07
<b>Mittelwert</b>	<b>34.17</b>	<b>34.47</b>	<b>20.17</b>	<b>20.47</b>	<b>0.04</b>
<b>RSD</b>	<b>20%</b>	<b>20%</b>	<b>66%</b>	<b>65%</b>	<b>56%</b>

Die Tabelle zeigt die Blindwerte der Analyse des Aufschlussversuchs 1-1 ohne Matrixmatching. Man erkennt, dass in den Blindwerten die Antimon- und Wolfram-Konzentration sehr hoch ist und die Resultate der Proben waren auch nicht vertrauenswürdig. Da der Blindwert im Laufe der Analyse abnahm, kann darauf geschlossen werden, dass es sich um keine Kontamination im eigentlichen Sinne handelt, sondern um eine Verschleppung. Die Proben wurden nach dem Säureaufschluss mit Salpetersäure, Salzsäure und Flusssäure mit Wasser auf 100 mL verdünnt. Bei diesem Versuch wurde die Weiterverdünnung mit 2%-iger Salpetersäure mit Zitronensäure vorgenommen. Dies ist nicht ideal, da die Matrix der Probelösung verändert wurde. Die Spüllösung war auch die 2%-ige Salpetersäure mit Zitronensäure.

**Tabelle 11:** : Resultate der Reagenzienblindwerte des Aufschlussversuchs 1 AV1-2 mit Matrixmatching

Probe	Sb 121	Sb 123	W 182	W 184	U 238
	[ $\mu\text{g/L}$ ]				
LRB 1	-2.3	-1.7	-7.5	-8.4	0.04
LRB 2	-3.0	-2.4	-11.2	-12.1	0.04
LRB 3	-3.4	-2.8	-13.5	-14.6	0.06

Beim nächsten Analyseversuch (AV1-2) wurden die Probelösungen mit derselben Säurekonzentration weiter verdünnt und die Spülzeiten zwischen den Messungen wurden verlängert, so dass es zu keinen Verschleppungen mehr kam. Die Säurezusammensetzung der Spüllösung wurde ebenfalls angepasst. Es kam wahrscheinlich zu einer Wolfram-Kontamination der Standardlösungen, aber sonst waren die Blindwerte in Ordnung, ebenso wie die erhaltenen Resultate.

##### 3.1.2 Präzision der ICP-MS-Messung

Das ICP-MS wurde für alle Elemente in einem Konzentrationsbereich von 0-50  $\mu\text{g/L}$  oder 0 - 10 $\mu\text{g/L}$  kalibriert. Die Kalibrationsgerade wurde durch den Nullpunkt gezogen. Nach jeder Kalibration und jeweils nach 6 Proben wurde jeweils ein ICV zur Kontrolle der Kalibration gemessen. Die Konzentration des ICV lag jeweils bei der Hälfte des Kalibrationsbereichs.

Um den Fehler durch das Analysegerät zu beschreiben, wurde relative Standardabweichung einer 6-fachen Injektion einer Probelösung berechnet.

**Tabelle 11:** Resultate einer 6-fach-Injektion einer Probelösung zur Ermittlung des Fehlers durch das Analysegerät für die Bestimmung von Wolfram

Probe	Wolfram [ $\mu\text{g/L}$ ]
FV4-1-1-1	10.55
FV4-1-1-1	10.60
FV4-1-1-1	10.60
FV4-1-1-1	10.55
FV4-1-1-1	10.55
FV4-1-1-1	10.65
<b>Mittelwert</b>	<b>10.58</b>
<b>s</b>	<b>0.04</b>
<b>RSD [%]</b>	<b>0.39</b>

Die Tabelle zeigt die Resultate einer 6-fach-Injektion einer Probelösung zur Ermittlung des Fehlers durch das Analysegerät. Die relative Standardabweichung ist mit 0.4% sehr tief für diesen Konzentrationsbereich, da die absolute Konzentration in der Lösung nur 2  $\mu\text{g/L}$  beträgt. Somit wird der Fehler des Analysegerätes einen vernachlässigbar kleinen Anteil im Gesamtfehler betragen.

Zur Ermittlung des Fehlers durch die Probevorbereitung wurden 2x6 DGT-Einheiten in der selben Lösung während 24 h exponiert. Sechs davon wurden direkt, die anderen sechs einen Tag später aufgeschlossen. Die Probelösungen wurden alle am gleichen Tag gemessen.

**Tabelle 12:** Resultate der Bestimmung des Fehlers bei der Probevorbereitung

Probe	Aufschluss 1 akk. Menge [ng]	Probe	Aufschluss 2 akk. Menge [ng]
FV4-1-1-1	1090	FV4-1-2-1	1020
FV4-1-1-2	1110	FV4-1-2-2	945
FV4-1-1-3	1070	FV4-1-2-3	841
FV4-1-1-4	993	FV4-1-2-4	806
FV4-1-1-5	1020	FV4-1-2-5	883
FV4-1-1-6	1040	FV4-1-2-6	824
<b>Mittelwert</b>	<b>1054</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>887</b>
<b>s</b>	<b>44</b>	<b>s</b>	<b>82</b>
<b>RSD [%]</b>	<b>4.2</b>	<b>RSD [%]</b>	<b>9.3</b>

Die Tabelle zeigt nun die Resultate der Bestimmung des Fehlers bei der Probevorbereitung. Die relativen Standardabweichungen von 4 und 9% liegen im erwarteten Bereich. Die berechnete akkumulierte Menge der Proben, welche einen Tag später aufgeschlossen wurden, sind etwas tiefer als die bei Aufschluss 1. Dies konnte darauf zurückzuführen sein, dass die Eisenoxid-Harze der zweiten Serie einen Tag länger in 1 mL Verdünnungslösung in einem 50 mL Sarstedt-Röhrchen gelagert wurden und es durch evtl. Oberflächenabsorptionen zu diesem Minderbefund kam. Der F-Test, bei einem Signifikanzniveau von 95% hat jedoch ergeben, dass zwischen diesen zwei Messreihen keine signifikante Differenz vorliegt, dass diese also von der gleichen Grundgesamtheit stammen. Die Probevorbereitung kann also als robust bezeichnet werden und es ergibt keinen Unterschied, ob alle Proben zur gleichen Zeit aufgeschlossen werden oder ob dies über zwei Tage verteilt geschieht.

### 3.1.3 Ermittlung der Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde anhand der Kalibriergerade berechnet. Die Auswertung der Kalibrationsgeraden erfolgte nach DIN 32645. Die Berechnung wurde mittels DINTEST-Programm [14] durchgeführt. Die Bestimmungsgrenze wurde für 6 durchgeführte Kalibrierreihen ermittelt. Diese wiesen alle eine lineare Kalibration von 0 bis 50 µg/l oder von 0 bis 10 µg/L auf. Somit enthielten diese insgesamt fünf Kalibrationspunkte. Die so erhaltenen Bestimmungsgrenzen wurden gemittelt. Die Berechnung basierte auf einer viermaligen Messung jedes Wertepaars sowie auf einer Ergebnisunsicherheit von 33.3% und einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5%.

**Tabelle 13:** Mittelwert der Nachweis- und Bestimmungsgrenze aus 5 und 4 Kalibrationen

Element	Kalibrierung 0-50 µg/L		Kalibrierung 0-10 µg/L	
	Nachweisgrenze [µg/l]	Bestimmungsgrenze [µg/l]	Nachweisgrenze [µg/l]	Bestimmungsgrenze [µg/l]
Sb	0.49	1.64	0.09	0.36
W	0.46	1.55	0.07	0.26
U	0.43	1.49	0.08	0.30

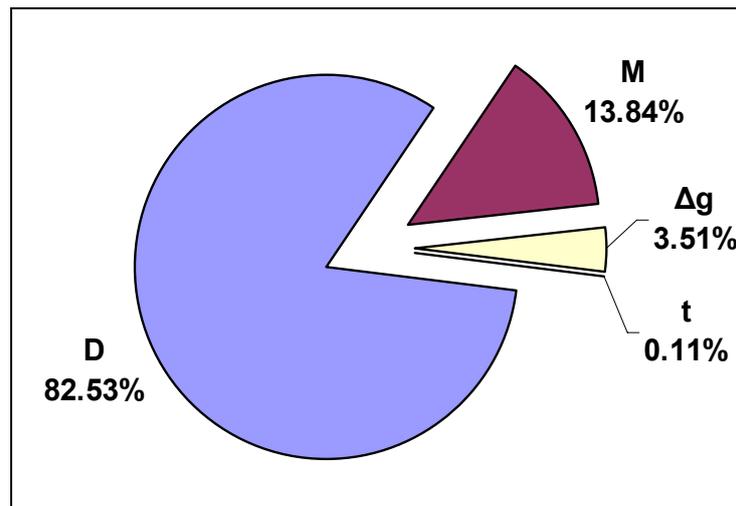
Die Bestimmungsgrenzen für die Kalibration zwischen 0 und 50 µg/L lagen bei rund 1.5 µg/l relativ hoch. In natürlichen Gewässern kann der Gehalt unter dieser Bestimmungsgrenze liegen und in den Probelösungen war die Konzentration auch bei rund 2 µg/L. Deshalb wurde der Kalibrationsbereich für die späteren Analysen zwischen 0 und 10 µg/L gewählt. In diesem Bereich liegt die Bestimmungsgrenze in etwa bei 0.3 µg/L, was ausreichend für die Bestimmung der Konzentration in den Probelösungen war. Es wäre jedoch auch möglich gewesen, die Probelösungen weniger zu verdünnen, um so empfindlicher zu werden.

Diese Bestimmungsgrenzen gelten nur für die gewählte Analysemethode, Matrix und Kalibrationsbereiche.

### 3.1.4 Fehlerfortpflanzung

Bei der passiven Probennahme mittels DGT kann die Messunsicherheit durch die verschiedenen Einflussgrössen bestimmt werden. Zu den untersuchten Fehlerquellen zählen die Unsicherheiten der Geldicke, der Exponierzeit, der Temperatur, des Diffusionskoeffizienten, sowie die Streuung bei der Bestimmung der akkumulierten Masse.

Die Dicke der Diffusionsschicht weist eine Unsicherheit von 1% auf [17]. Diese Unsicherheit stammt einerseits von der Produktion der Gele sowie der Unsicherheit bei der Quellung. Bei einer zu geringen Durchmischung des Gewässers vor der Diffusionsschicht kann es ausserdem zu einer diffusiven Schicht vor dem Filter der DGT-Einheit kommen. In diesem Fall nimmt der Fehler des Diffusionsweges deutlich zu. Die Exponierzeit konnte mit einer Genauigkeit von einer Minute bestimmt werden. Ein grosser Fehler kann auch durch die Temperatur entstehen. Diese hat einen grossen Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit, aber durch das kontinuierliche Erfassen der Temperatur kann die mittlere Temperatur mit guter Genauigkeit bestimmt werden. Die Temperatur fliesst direkt in die Grösse des Diffusionskoeffizienten ein. Bei den im Labor bestimmten Diffusionskoeffizienten besteht eine grosse Unsicherheit, da diese nicht sehr genau und umfangreich bestimmt wurden. Somit wurde der Fehler auf etwa 25% geschätzt. Die Fehler bei der Probevorbereitung wie verdünnen usw. sind im Fehler der Messunsicherheit der akkumulierten Masse inbegriffen.



**Abb. 21:** Anteil der einzelnen Einflussgrößen auf die gesamte Messunsicherheit bei DGT-Technik im Labor.

Die Untersuchung der gaussischen Fehlerfortpflanzung am Beispiel des Wolframs aus der Mehrfachbestimmung zur Bestimmung der Wiederholpräzision ergab einen Fehler von 15%. Somit wurde in einem Vertrauensintervall von 95% eine Messungenaugigkeit von 30% erhalten. Der Diffusionskoeffizient (D) hat mit 82.5 % den grössten Anteil an der Messunsicherheit. Der zweitgrösste Anteil mit 13.6% stammt von der Streuung zur Bestimmung der akkumulierten Masse (M). 3.5% beträgt der Anteil der Diffusionsschicht ( $\Delta g$ ). Der Anteil der Zeit ist mit 0.1% vernachlässigbar klein. Im Fehler der bestimmten akkumulierten Masse ist der Fehler der Probevorbereitung und der Analysefehler mit einbegriffen.

### 3.2 Aufschluss vom Eisenoxid-Harz mit Antimon, Wolfram und Uran und Bestimmung der Wiederfindung (Aufschlussversuch 1)

**Tabelle 14:** : Resultate des Aufschlussversuchs 1

	Probe	Sb [ $\mu\text{g/L}$ ]	Wiederfindung [%]	W [ $\mu\text{g/L}$ ]	Wiederfindung [%]	U [ $\mu\text{g/L}$ ]	Wiederfindung [%]
Reagenzienblind	AV1-11	<0.3		<0.4		<0.3	
Harz	AV1-12	<0.3		<0.4		<0.3	
	AV1-13	<0.3		<0.4		<0.3	
	AV1-14	<0.3		<0.4		<0.3	
	<b>Mittelwert</b>	<b>&lt;0.3</b>		<b>&lt;0.35</b>		<b>&lt;0.3</b>	
Harz + Standards	AV1-15	100	100%	99	99%	102	102%
	AV1-16	102	102%	100	100%	103	103%
	AV1-17	101	101%	99	99%	103	103%
	<b>Mittelwert</b>	<b>101</b>	<b>101%</b>	<b>99</b>	<b>99.3%</b>	<b>103</b>	<b>103%</b>
	<b>RSD [%]</b>	<b>1.0</b>		<b>0.6</b>		<b>0.6</b>	
Standards ohne Harz	AV1-18	101	101%	98.7	99%	103	103%
	AV1-19	100	100%	98.3	98%	102	102%
	AV1-20	102	102%	98.8	99%	104	104%
	<b>Mittelwert</b>	<b>101</b>	<b>101%</b>	<b>98.6</b>	<b>99%</b>	<b>103</b>	<b>103%</b>
	<b>RSD [%]</b>	<b>1.1</b>		<b>0.3</b>		<b>1.0</b>	

Die Tabelle zeigt die Resultate des Aufschlussversuchs 1. Es ist zu erkennen, dass die Wiederfindung praktisch überall bei 100% liegt. Es hat keinen Einfluss ob nur die Standards Wolfram, Antimon und Uran aufgeschlossen werden, oder die Standards mit dem Harz zusammen. Die Blindwerte, also der Reagenzienblindwert sowie auch der des aufgeschlossenen Harzes ohne Standards, weisen keine Verunreinigungen durch Wolfram, Antimon und Uran auf, die Werte liegen also unterhalb der Bestimmungsgrenze. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich bei dieser Säurekonzentration und durch Verwendung verschiedener Säuren die Metalle nicht leicht an der Oberfläche des Aufschlussbehälters absorbieren, was auch durch die Verwendung von PFA-Behältern zusätzlich erschwert wird. Die Übereinstimmung der Dreifachbestimmung ist mit einer relativen Standardabweichung von etwa 1% sehr gut.

Somit lässt sich sagen, dass die gewählte Aufschlussmethode richtige Resultate liefert und kein Minderbefund vorliegt. Das Harz wird vollständig aufgelöst und die Lösung ist klar, so dass kein filtrieren mehr notwendig ist. Es wäre ebenfalls möglich, die Analyten mittels Extraktion, z.B. mit Natronlauge in Lösung zu bringen, jedoch ist das Risiko eines Minderbefundes gross. Mit dem Mikrowellenaufschluss kann dieser Fehler umgangen werden, der Elutionsfaktor fällt weg und ist somit die Methode der Wahl. Einzige Nachteile sind der grössere Zeitaufwand und das grössere Kontaminationsrisiko.

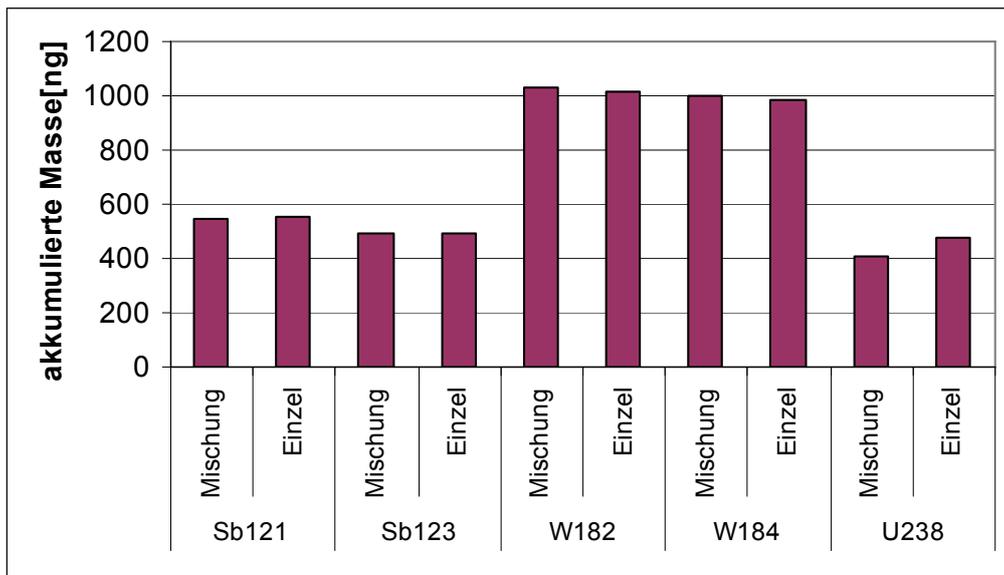
Jedoch müsste dieser Versuch noch mit tieferen Konzentrationen verifiziert werden, da die Konzentrationen bei den nachfolgenden Versuchen etwa um den Faktor 5 tiefer lagen.

### 3.3 Akkumulation von Antimon, Wolfram und Uran auf einem Eisenoxid-Harz (Vorversuch 1)

**Tabelle 15:** : Resultate des Versuches zur Akkumulation von Wolfram, Antimon und Uran auf einem Eisenoxid-Harz

Probe	<b>Sb</b> Mittelwert	<b>W</b> Mittelwert	<b>U</b> Mittelwert
W,Sb,U-Harz Mittelwert (µg/L)	5.18	10.17	4.10
RSD	16 %	30%	22%
<b>akkumulierte Masse (ng)</b>	<b>518</b>	<b>1017</b>	<b>410</b>
W-Harz Mittelwert (µg/L)		9.99	
RSD		6%	
<b>akkumulierte Masse (ng)</b>		<b>999</b>	
Sb-Harz Mittelwert (µg/L)	5.24		
RSD	14%		
<b>akkumulierte Masse (ng)</b>	<b>524</b>		
U-Harz Mittelwert (µg/L)			4.78
RSD			7%
<b>akkumulierte Masse (ng)</b>			<b>478</b>

Die Tabelle zeigt die Resultate des Versuches zur Akkumulation von Wolfram, Antimon und Uran auf einem Eisenoxid-Harz. Das Harz vermag in 24 Stunden etwa 500ng Antimon und Uran zu absorbieren. Beim Wolfram sind es mit 1000 ng in etwa das Doppelte. Interessanterweise ergibt sich kein grosser Unterschied, ob die Spezies alleine in der Lösung vorkommen, oder ob alle drei gleichzeitig vorhanden sind, was für die Anwendung der DGT's natürlich von Vorteil ist. Die relative Standardabweichung einer Dreifachbestimmung liegt zwischen 6 und 30%. Diese liegt jeweils höher, wenn die drei Spezies zusammen in der Lösung vorliegen.



**Abb. 22 :** Akkumulierte Menge an Antimon, Wolfram und Uran auf einem Eisenoxid-Harz nach einer Exponierzeit von 24 Stunden.

Die akkumulierten Massen liegen mit 500 und 1000 ng in 24 Stunden eher im oberen Bereich der Erwartungen, wenn man diese Werte mit denen aus der letztjährigen Diplomarbeit vergleicht. Für die dort untersuchten Metalle wie z.B. Cadmium, Kobalt, Chrom, Blei usw. lagen die akkumulierten Massen auf einem Chelex-100-Harz in etwa bei 250 ng in 24 Stunden [1].

Es lässt sich also sagen, dass der Einsatz dieses Eisenoxid-Harzes für die Akkumulation von Wolfram, Antimon und Uran möglich ist, da genügend akkumuliert wird und die drei Spezies gegenseitig keinen störenden Einfluss aufeinander haben.

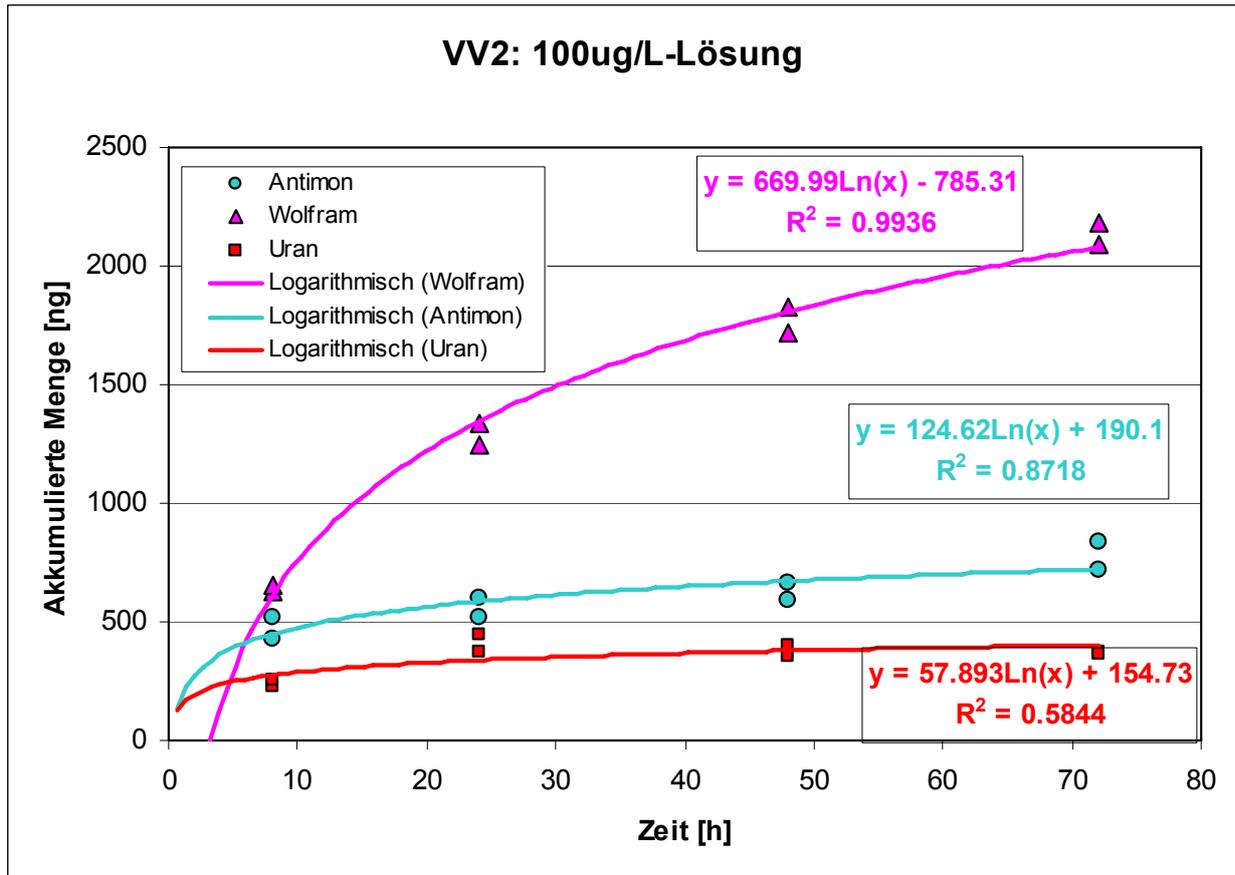
### 3.4 Einfluss der Exponierzeit auf die Akkumulation (Vorversuch 2)

**Tabelle 16:** : Resultate der Untersuchung des Einflusses der Exponierzeit auf die Akkumulation

Probe	Zeit [h]	Sb	W	U
		akkumulierte Masse [ng]		
VV2-Z1H8	8	515	625	231
VV2-Z2H8	8	430	656	253
<b>Mittelwert</b>	<b>8</b>	<b>472</b>	<b>640</b>	<b>242</b>
RSD [%]		13	3.5	6.4
VV2-Z1H24	24	519	1'250	371
VV2-Z2H24	24	596	1'335	441
<b>Mittelwert</b>	<b>24</b>	<b>558</b>	<b>1'293</b>	<b>406</b>
RSD [%]		9.8	4.7	12
VV2-Z1H48	48	592	1'720	353
VV2-Z2H48	48	660	1'825	399
<b>Mittelwert</b>	<b>48</b>	<b>626</b>	<b>1'773</b>	<b>376</b>
RSD [%]		7.7	4.2	8.7
VV2-Z1H72	72	714	2'090	374
VV2-Z2H72	72	838	2'180	368
<b>Mittelwert</b>	<b>72</b>	<b>776</b>	<b>2'135</b>	<b>371</b>
RSD [%]		11	3.0	1.1

Die Tabelle zeigt die Resultate der Untersuchung des Einflusses der Exponierzeit (8, 24, 48 und 72h) auf die Akkumulation einer Lösung von Antimon, Wolfram und Uran in Hahnenwasser mit einer Konzentration von je 100 µg/L. Beim Antimon liegt die relative Standardabweichung der Doppelbestimmungen zwischen 7 und 13%, beim Wolfram zwischen 3 und 5% und beim Uran zwischen 1 und 12%. Diese Werte sind für diesen tiefen Konzentrationsbereich akzeptabel. Ist die Konzentration höher, wie es beim Wolfram der Fall ist, sinkt die relative Standardabweichung.

Vergleicht man die Werte bei 24 Stunden mit dem Vorversuch 1 ergibt dies in etwa dieselben Werte, etwa 500 ng für die Akkumulation von Antimon, 400 für Uran und 1000 ng für Wolfram, wobei bei diesem Versuch der Wert mit 1300 ng etwas grösser ist.



**Abb. 23 :** Akkumulierte Menge an Antimon, Wolfram und Uran im Laufe der Zeit

Das Diagramm zeigt den Verlauf der Akkumulation von Antimon, Wolfram und Uran in Abhängigkeit der Zeit zwischen 8 und 72 Stunden. Wolfram wird viel schneller als Antimon und Uran akkumuliert. Was auffällt ist, dass die Akkumulation der drei Spezies bei dieser Konzentration und diesem Zeitbereich nicht linear ist, was für die Anwendung der DGT's der Fall sein sollte. Bereits nach 10 Stunden nimmt die akkumulierte Menge an Antimon und Uran nur noch schwach zu. Nach etwa 24 Stunden tritt beim Wolfram dasselbe Phänomen ein. Dies wird auf die Übersättigung des Harzes zurückzuführen sein. Jedoch wird die DGT-Technik eher in geringeren Konzentrationsbereichen angewendet und so sollte die schnelle Übersättigung bei einer Konzentration von 100 µg/L kein Problem darstellen. Sonst müsste in einem kleineren Zeitbereich von maximal 10 Stunden gearbeitet werden.

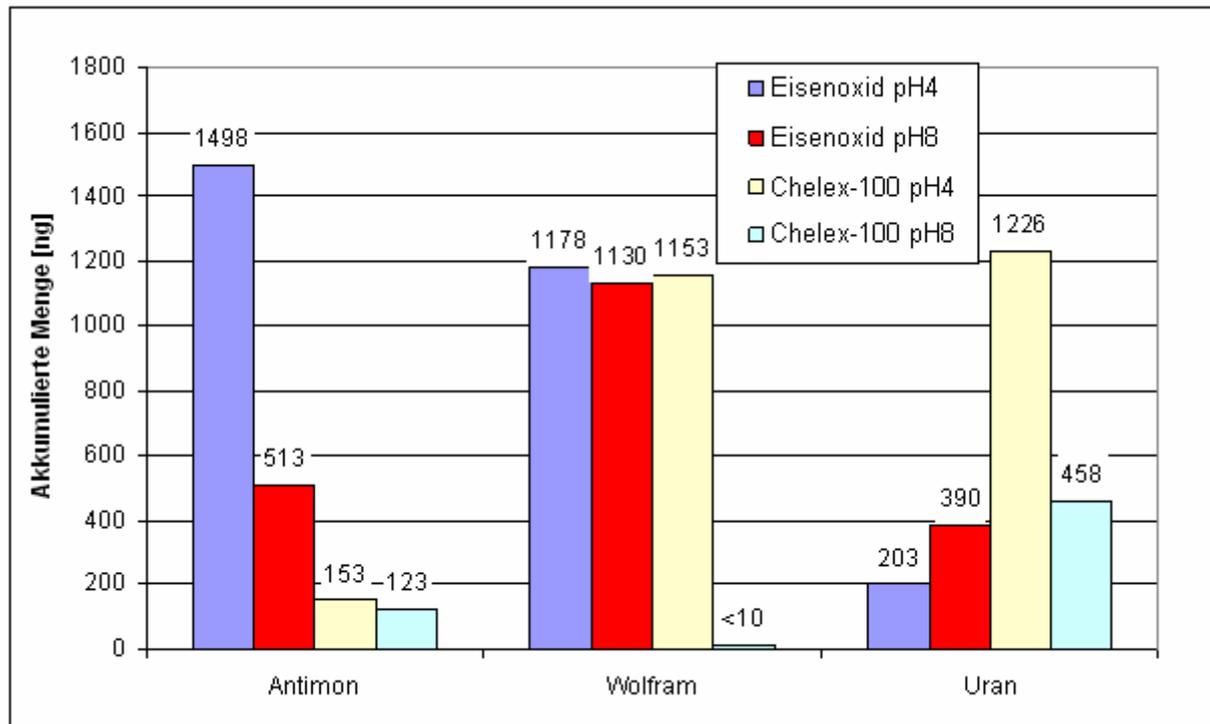
Es lässt sich nun aber nicht sagen, ob dieses Übersättigungsphänomen auch dann eintreten würde, wenn die drei Schwermetalle nur einzeln vorkommen würden.

### 3.5 Einfluss des pH-Wertes auf die Akkumulation und Vergleich mit einem Kationenaustauscherharz (Vorversuch 3)

**Tabelle 17:** : Resultate der Akkumulation von Antimon, Wolfram und Uran in Anwendung eines Eisenoxid- und Chelex-100-Harzes bei verschiedenen pH-Werten

Probe	Harz	pH-Wert	akkumulierte Menge [ng]		
			Sb	W	U
VV3-VH4F1	Eisenoxid	4	1380	1060	185
VV3-VH4F2	Eisenoxid	4	1615	1295	220
<b>Mittelwert</b>			<b>1498</b>	<b>1178</b>	<b>203</b>
RSD [%]			11	14	12
VV3-VH4C1	Chelex-100	4	170	1190	1261
VV3-VH4C2	Chelex-100	4	136	1115	1191
<b>Mittelwert</b>			<b>153</b>	<b>1153</b>	<b>1226</b>
RSD [%]			15	4.6	4.0
VV3-VH8F1	Eisenoxid	8	539	1190	423
VV3-VH8F2	Eisenoxid	8	487	1070	357
<b>Mittelwert</b>			<b>513</b>	<b>1130</b>	<b>390</b>
RSD [%]			7.2	7.5	12
VV3-VH8C1	Chelex-100	8	125	<10	483
VV3-VH8C2	Chelex-100	8	121	<10	433
<b>Mittelwert</b>			<b>123</b>	<b>&lt;10</b>	<b>458</b>
RSD [%]			2.0	-	7.7

Die Tabelle zeigt die Resultate der Akkumulation von Antimon, Wolfram und Uran in Anwendung eines Eisenoxid- und Chelex-100-Harzes bei pH 8 und 4 bei einer Konzentration von 100 µg/L und einer Akkumulationszeit von 24 Stunden. Die relative Standardabweichung der Doppelbestimmung liegt zwischen 2 und 14 %, was im erwarteten Bereich liegt. Vergleicht man die Werte für die akkumulierte Menge bei pH 8 und 24 Stunden Akkumulationszeit, mit den Vorversuchen 1 und 2, so erkennt man, dass die Resultate gut reproduzierbar sind.



**Abb. 24 :** *Akkumulierte Menge an Antimon, Wolfram und Uran in Anwendung eines Eisenoxid- und Chelex-100-Harzes bei verschiedenen pH-Werten*

Die Abbildung zeigt die Akkumulierte Menge an Antimon, Wolfram und Uran bei pH 4 und 8 bei zwei verschiedenen Ionenaustauschern. Die verwendeten Wasserproben zur Exponierung von DGT-Einheiten hatten alle einen pH-Wert um 8. Das Eisenoxid-Harz ist jenes, welches für die anderen Versuche ebenfalls verwendet wurde. Das Chelex-100-Harz ist ein Kationenaustauscher, welcher für die Diplomarbeit von Christian Müller für die Bestimmung von Schwermetallkationen verwendet wurde.

Beim Antimon fällt auf dass beim Eisenoxid-Harz bei pH 4 etwa 3-mal so viel absorbiert wird, wie bei Standardbedingungen (pH8). Dies kann einerseits daran liegen, dass bei diesen pH-Werten das Antimon in anderen Modifikationen vorkommt, oder dass das Eisenoxid-Harz seine Wirkung als Ionenaustauscher verändert. Jedoch kommt es in der Natur selten vor, dass Gewässer einen pH-Wert von 4 haben, dass diese erhöhte Absorption keinen Nutzen bringt. Klar ersichtlich ist auch, dass hier mit dem Chelex-Harz keine befriedigenden Resultate erzielt werden können, da etwa 3 bis 4 mal weniger absorbiert wird. Dies lässt darauf schliessen, dass Antimon bei pH 4 und 8 tatsächlich zum grossen Teil anionisch vorliegt.

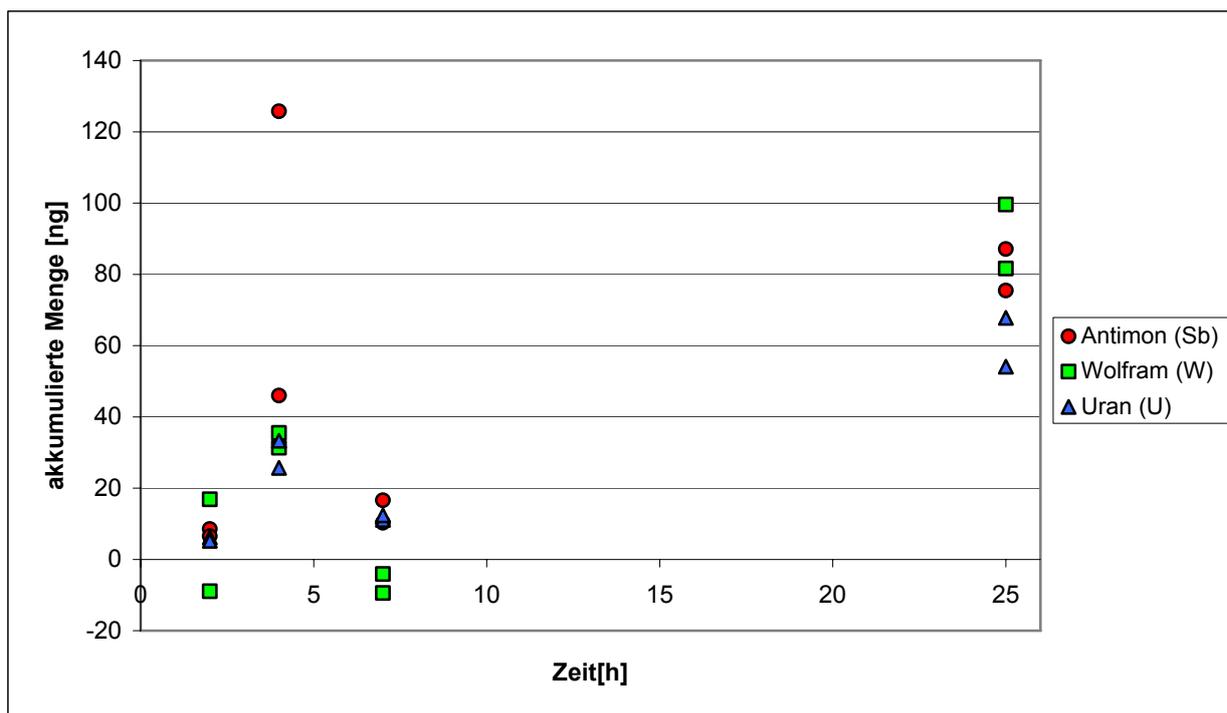
Beim Wolfram ist erstaunlich zu sehen, dass beim Eisenoxid-Harz die Akkumulation nicht vom pH-Wert abhängig ist. Auch beim Chelex-Harz bei pH 4 wird in etwa die gleiche Menge Wolfram absorbiert. Bei pH 8 jedoch lässt sich nichts mehr absorbieren. Dies lässt darauf schliessen, dass das Wolfram bei pH 4 sowohl anionisch, als auch kationisch vorliegt und bei pH 8 anionisch. Für den Einsatz in Gewässern, wo der pH-Wert eher im neutralen Bereich als bei pH 4 liegt, ist das Eisenoxid-Harz also bestens geeignet.

Beim Uran sind die Schwankungen innerhalb dieser Versuche schon grösser. Die maximale Absorption wird mit dem Chelex-100-Harz bei pH 4 erreicht, und zwar eine um etwa 4 mal grössere Menge an Uran im Vergleich zum Eisenoxid-Harz bei pH 8. Dies lässt darauf schliessen, dass Uran bei pH 4 eher kationisch vorliegt. Dies wird bestätigt durch die geringere Absorption bei pH 4 mit dem Eisenoxid-Harz. Mit dem

Chelex-Harz erreicht man bei pH 8 eine geringfügig höhere Absorption. Wahrscheinlich liegt das Uran in diesem Bereich sowohl kationisch als auch anionisch vor. So wäre für die Bestimmung von Uran in natürlichen Gewässern auch der Einsatz eines Chelex-Harzes denkbar.

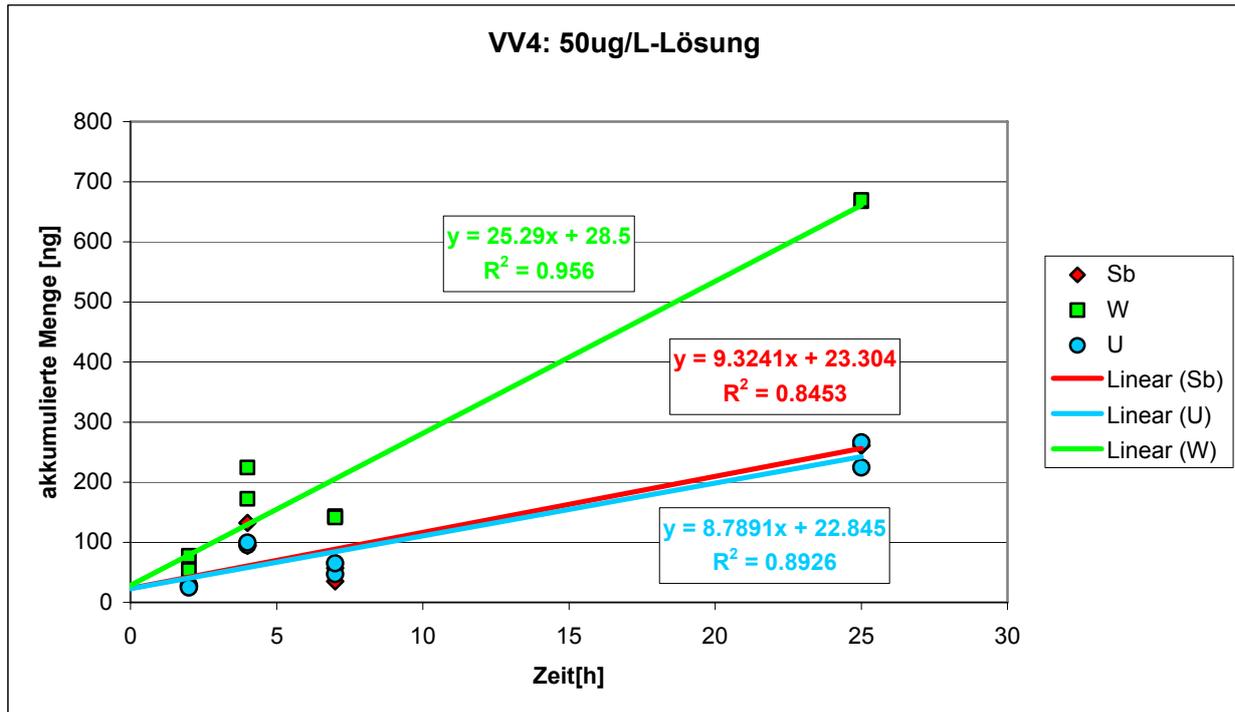
Von diesem Versuch kann man allerdings nicht auf reale Wasserproben schliessen, da direkt Wolframat- und Antimonat-Salze eingesetzt wurde. Für das Uran wurde eine Standardlösung verwendet.

### 3.6 Einfluss der Konzentration auf die Akkumulation (Vorversuch 4)



**Abb. 25 :** Akkumulierte Menge an Antimon, Wolfram und Uran in Abhängigkeit der Zeit bei einer Konzentration von 10 µg/L.

Die Graphik zeigt die akkumulierte Menge an Antimon, Wolfram und Uran einer Doppelbestimmung in Abhängigkeit der Zeit bei einer Lösung mit einer Konzentration von je 10 µg/L. Wie zu erkennen ist, ist die Zunahme der akkumulierten Masse noch nicht linear. Die Konzentrationen der Aufschlusslösungen lagen nahe bei der Bestimmungsgrenze und stimmen somit nicht so gut überein. Die akkumulierte Masse nimmt zwar mit der Zeit zu, aber die lineare Diffusion ist vermutlich noch nicht eingestellt. Um genauere Resultate zu erhalten müsste der Versuch über eine grössere Zeitdauer durchgeführt werden.



**Abb. 26 :** Akkumulierte Menge an Antimon, Wolfram und Uran in Abhängigkeit der Zeit bei einer Konzentration von 50 µg/L.

Die Graphik zeigt die akkumulierte Menge an Antimon, Wolfram und Uran einer Doppelbestimmung in Abhängigkeit der Zeit bei einer Lösung mit einer Konzentration von je 50 µg/L. Im Vergleich zum Versuch mit 10 µg/L verläuft die Akkumulation linear und die einzelnen Werte stimmen besser überein. Aber auch hier könnte die Expositionszeit noch länger sein. Es gibt noch keine Anzeichen einer Übersättigung, im Vergleich zum Versuch mit 100 µg/L bei Vorversuch 2 bei Punkt 3.4.

### 3.7 Bestimmung der Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen (Vorversuch 5)

**Tabelle 18 :** Resultate der Akkumulation von Antimon, Wolfram und Uran in Anwendung eines Eisenoxid- und Chelex-100-Harzes bei verschiedenen pH-Werten

	Temperatur [°C]	akkumulierte Menge [ng]					
		MW (Sb)	RSD [%]	MW (W)	RSD [%]	MW (U)	RSD [%]
Harz	20	589	14	505	23	<30	-
	15	503	17	379	28	<30	-
	10	458	11	300	12	<30	-
	5	449	74	277	194	<30	-
Lösung	20	56	0.4	51	0.3	48	0.6
	15	56	2.3	49	0.8	47	0.8
	10	55	2.7	48	0.5	44	0.4
	5	53	2.2	45	2.4	40	2.1

Die Tabelle zeigt die Resultate zur Bestimmung der akkumulierten Masse der während 24 h exponierten DGT's und der Konzentration der Lösung, bei verschiedenen Temperaturen mit der relativen Standardabweichung der Dreifach-Bestimmung. Die Konzentrationsbestimmungen der Lösungen, in denen die DGT's exponiert wurden, stimmen sehr gut überein. Die relative Standardabweichung liegt zwischen 0.5 und 2%. Es fällt auf, dass der Fehler bei tieferen Temperaturen zunimmt. Bei der Bestimmung der akkumulierten Masse ist der Fehler schon grösser. Die relative Standardabweichung liegt zwischen 10 und 50 %. Bei 5°C liegt sie sogar zwischen 75 und 195%.

Da praktisch kein Uran absorbiert wurde, konnte die der Diffusionskoeffizient von Uran nicht berechnet werden. Dieser Versuch wurde in E-Wasser, statt wie bei den vorherigen Versuchen in Hahnenwasser, durchgeführt und deswegen wurde wahrscheinlich kein Uran absorbiert. Der pH-Wert der Lösung fiel auf pH4 und so konnten sich aus der verwendeten Standardlösung wahrscheinlich gar keine anionischen Komplexe bilden, die zur Absorption von Uran hätten führen können. Da die Fehler bei dieser Bestimmung relativ gross sind, sind die berechneten Diffusionskoeffizienten dementsprechend ungenau und dienen nur als Richtwert.

**Tabelle 19:** : Resultate der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Antimon und Wolfram

	Temperatur [°C]	Zeit [h]	akk. Menge [ng]	C [µg/L]	D [cm <sup>2</sup> /s]
<b>Sb</b>	20	24	589	57	<b>3.54E-06</b>
	15	23.6	449	56	<b>2.80E-06</b>
	9.4	24	369	55	<b>2.31E-06</b>
	5	24	451	53	<b>2.90E-06</b>
<b>W</b>	20	24	505	51	<b>3.38E-06</b>
	15	23.6	276	49	<b>1.96E-06</b>
	9.4	24	188	48	<b>1.35E-06</b>
	5	24	213	45	<b>1.63E-06</b>

Die Tabelle zeigt die berechneten Diffusionskoeffizienten für Antimon und Wolfram, berechnet aus der Konzentration, der Zeit, der Fläche der Diffusionsschicht, der Geldicke und der akkumulierten Menge. Die Werte liegen in etwa im Bereich der bereits Bekannten wie z.B. der für Mangan von  $5.09 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s bei 20°C. Da der pH-Wert der Lösung etwa bei pH ist und bei diesem pH-Wert deutlich mehr Antimon absorbiert wird, als bei pH 8 sind die Werte der Diffusionskoeffizienten für Antimon bei pH 8 nicht einsetzbar. Beim Wolfram hat der pH-Wert keinen grossen Einfluss auf die Akkumulation, so dass die bestimmten Koeffizienten als Richtwerte durchaus zu gebrauchen sind.

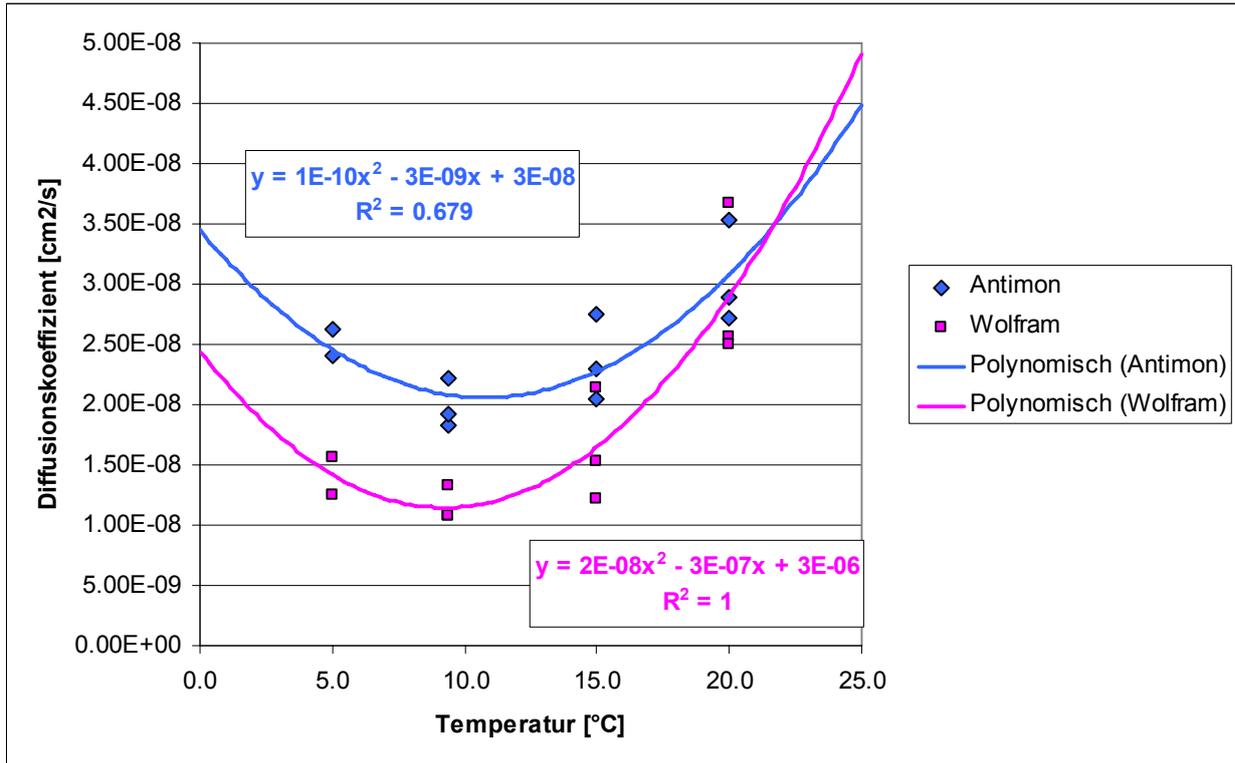


Abb. 27 : Diffusionskoeffizienten von Antimon und Uran in Abhängigkeit der Temperatur

Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit von Temperatur und Diffusionskoeffizient. Die Beziehung entspricht einer quadratischen Funktion. Die bereits bekannten Abhängigkeiten von Diffusionskoeffizient und Temperatur verlaufen aber flacher und nicht durch ein Minimum in diesem Temperaturbereich[15]. Insgesamt lässt sich sagen, dass der Diffusionskoeffizient und die akkumulierte Masse mit steigender Temperatur zunehmen. Je höher die Temperatur desto stärker wird die Molekularbewegung und umso grösser ist die Diffusion. Die Zunahme des Koeffizienten bei 5°C könnte damit erklärt werden, dass die Probe für die Bestimmung bei 5°C nicht am selben Tag aufgeschlossen wurde, wie die der anderen drei Punkte und es somit zu dieser Abweichung kam.

Die Diffusionskoeffizienten von Wolfram sind zwischen 5 und 20 °C kleiner als die von Antimon. Es wird in diesem Bereich etwas mehr Antimon als Wolfram akkumuliert, was im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen steht, was auf den tiefen pH-Wert der Lösung zurückzuführen ist. Bei 25 °C liegt die Wolfram-Kurve über der von Antimon. Somit wird in diesem Temperaturbereich mehr Wolfram als Antimon akkumuliert.

Die Werte streuen relativ stark und die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ist nicht sehr genau und können deshalb nur als Richtwerte verwendet werden.

### 3.8 Feldversuch Wichlenalp (Feldversuch 1)

**Tabelle 20** : Resultate der Bestimmung von Antimon, Wolfram und Uran in den drei Wichlen-Wasserproben

Probe	Standort	Sb		W		U	
		Konz. [ $\mu\text{g/L}$ ]	RSD [%]	Konz. [ $\mu\text{g/L}$ ]	RSD [%]	Konz. [ $\mu\text{g/L}$ ]	RSD [%]
FV1-1	1	1.9	0.4	<b>45</b>	<b>0.31</b>	<0.3	-
FV1-2	2	1.9	0.2	<b>8</b>	<b>0.09</b>	<0.3	-
FV1-3	3	1.9	0.4	<b>0.7</b>	<b>1.62</b>	0.7	0.4

Die Tabelle zeigt die Resultate der Doppelbestimmung der drei Wasserproben aus Standort 1, 2 und 3. Die Bestimmungen stimmen gut überein, denn die relative Standardabweichung war jeweils kleiner als 1%, mit Ausnahme des Wolframs bei der Probe aus Standort 3, wo aber auch nur eine geringe Konzentration vorhanden war. Antimon und Uran waren in den drei Proben nur in geringen Mengen vorhanden. Bei Standort 1 und 2 lag die Urankonzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze. Wie zu erwarten, war die Wolframkonzentration bei Standort 1 unterhalb des Zielhangs mit 45  $\mu\text{g/L}$  am grössten, gefolgt von Standort 2 mit 8  $\mu\text{g/L}$ . Bei Standort 3, dem Referenzwasser war weniger als 1  $\mu\text{g/L}$  Wolfram vorhanden. Die drei Wasserproben eignen sich ideal für die Durchführung von Laborversuchen.

**Tabelle 21** : Resultate der Wolfram-Akkumulation in Abhängigkeit der Zeit bei den Laborversuchen mit den Wichlen-Wasserproben

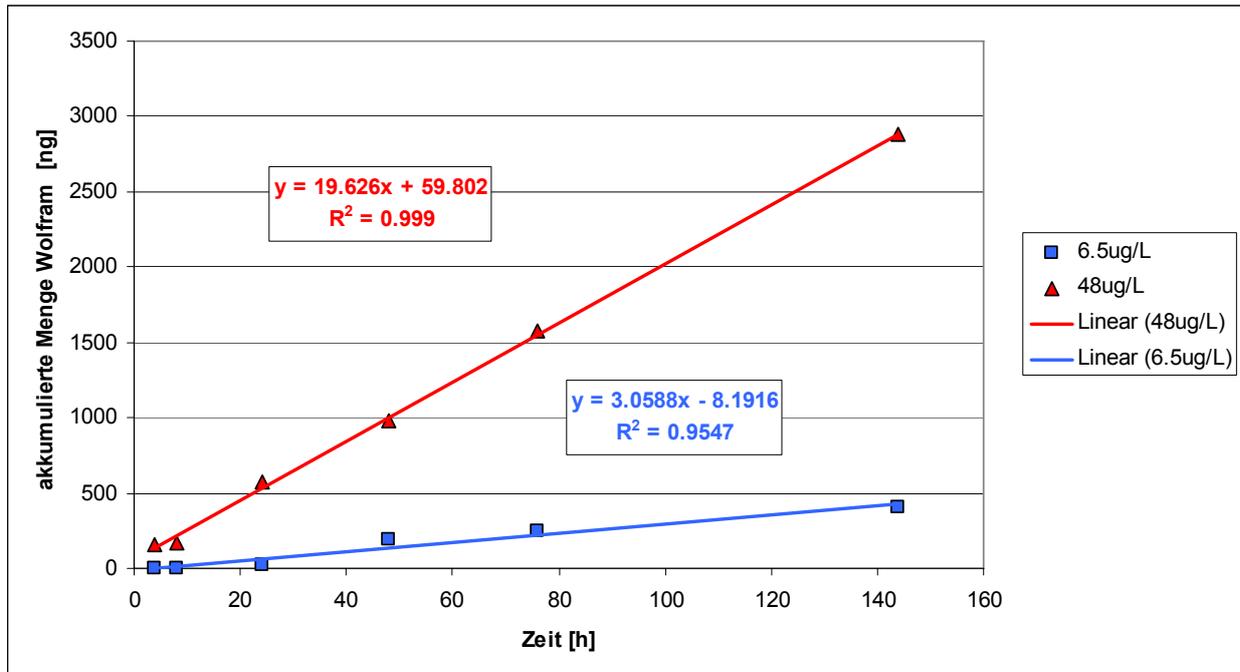
Zeit [h]	c(Lösung)								
	0.7 $\mu\text{g/L}$			6.5 $\mu\text{g/L}$			48 $\mu\text{g/L}$		
	akk. Menge [ng]	C(DGT) [ $\mu\text{g/L}$ ]	Wiederfindung [%]	akk. Menge [ng]	C(DGT) [ $\mu\text{g/L}$ ]	Wiederfindung [%]	akk. Menge [ng]	C(DGT) [ $\mu\text{g/L}$ ]	Wiederfindung [%]
4	7	<b>1.8</b>	256	5	<b>1.3</b>	20	154	<b>37.1</b>	77
8	6	<b>0.7</b>	96	5	<b>0.6</b>	10	173	<b>20.8</b>	43
24	5	<b>0.2</b>	27	19	<b>0.8</b>	12	575	<b>23.2</b>	48
48	3	<b>0.1</b>	8	190	<b>3.8</b>	59	974	<b>19.6</b>	41
76	<3	<b>&lt;0.1</b>	-	253	<b>3.2</b>	49	1570	<b>20.0</b>	42
144	<3	<b>&lt;0.1</b>	-	409	<b>2.7</b>	42	2880	<b>19.3</b>	40

Die Tabelle zeigt die Resultate der Wolfram-Akkumulation in Abhängigkeit der Zeit bei den Laborversuchen mit den Wichlen-Wasserproben. Bei der Wasserprobe aus Standort 3 konnte keine erhöhte Akkumulation im Laufe der Zeit festgestellt werden. Die Konzentrationen der Probelösungen waren entweder knapp über oder unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Bei der Probe aus Standort 2 fällt auf, dass sich die berechnete Konzentration erst nach 48 Stunden stabilisiert. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass es einen Moment dauert, bis sich das Gleichgewicht bei der Diffusion eingestellt hat und dass die Messung genauer wird, umso höher die Konzentration und umso länger die Expositionszeit ist. Um eine genauere Konzentrationsbestimmung durchzuführen, müssten die DGT-Einheiten wahrscheinlich noch länger exponiert werden.

Bei der Probe aus Standort 1 erkennt man dass nach 48 Stunden die berechnete Konzentration sich bei etwa 20  $\mu\text{g/L}$  einpendelt. Die ideale Exponierzeit liegt in diesem Fall zwischen 2 und 6 Tagen.

Der DGT-labile Anteil oder die Wiederfindung beträgt bei beiden Lösungen etwa 40 %. Dass dieser Anteil so tief ist, kann einerseits daran liegen, dass das Wolfram in diesen Wasserproben nicht in anionischer Form vorliegt oder dass es in Huminsäuren oder anderen Komplexen gebunden ist, so dass es ebenfalls nicht akkumuliert werden kann. Um dies herauszufinden, wären noch weitere Abklärungen, bezüglich der Spezies in der das Wolfram vorliegt, nötig. Der Anteil an Huminsäuren könnte mit einer Bestimmung des TOC (Total organic carbon) abgeschätzt werden.



**Abb. 28 :** *Akkumulierte Menge Wolfram in Abhängigkeit der Zeit bei Exponierung der DGT's in der Wasserprobe aus Standort 1 und 2.*

Die Abbildung zeigt die Wolfram-Akkumulation in Abhängigkeit der Zeit der Wasserproben aus Standort 1 und 2. Bei der Probe aus Standort 3 war praktisch kein Wolfram vorhanden, dass es zu keiner linearen Akkumulation kam. In diesem Fall ist die Wolfram-Akkumulation bei beiden Wasserproben linear und dies über einen sehr grossen Zeitraum. Es kommt also auch nach 6 Tagen zu keiner Sättigung des Eisenoxid-Harzes. Es können bis zu 3000 ng auf dem Harz akkumuliert werden, was den Einsatzbereich stark vergrössert. Anders als beim Vorversuch 2, als es schon nach 600-700 ng akkumuliertem Wolfram zu einer leichten Sättigung kam. Dies kann natürlich durch die Anwesenheit von anderen Anionen, wie es bei Vorversuch 2 mit Uran und Antimon der Fall war, stark beeinflusst werden. Wie stark der Einfluss von anderen Anionen, die natürlich im Wasser vorkommen, wie z.B. Sulfat-Ionen ist, müsste noch abgeklärt werden.

Bei der Probe mit einer Wolframkonzentration von 6.5 µg/L wäre es durchaus möglich oder sogar vorteilhafter, wenn man die Expositionsdauer noch erhöhen würde.

### 3.9 Praxistauglichkeit der DGT-Technik

Wie die Versuche ergeben haben, ist eine Akkumulation von Wolfram, Antimon und Uran auf einem Eisenoxid-Harz mittels der DGT-Technik möglich.

Die DGT-Technik ist insgesamt gesehen relativ einfach anzuwenden. Es kann ohne grossen Aufwand an mehreren Standorten gleichzeitig die Konzentration z.B. an Wolfram, Antimon und Uran bestimmt werden.

Die DGT-Einheiten müssen vor ihrem Einsatz im Normalfall nicht vorbereitet werden. Sie werden vor ihrem Einsatz mit etwas Wasser abgespült. Wichtig ist jedoch, dass sie kühl und in einem Grippsäcklein feucht gelagert werden, denn die Diffusionsschicht darf nicht austrocknen. Das Plastiksäckchen enthält einige Tropfen Natriumnitratlösung 0.01 M. Die DGT's können so bis zu einem halben Jahr aufbewahrt werden. [16]

Die Installation ist ebenfalls relativ einfach. Zur Exposition können die DGT's entweder an einer Fischerschnur irgendwo befestigt oder in eine Plastikbox mit entsprechenden Aussparungen gesteckt werden. Wichtig ist, dass die Diffusionsschicht immer vollständig im Wasser eingetaucht ist. Während der Messung muss nur die Temperatur und die Exponierzeit aufgezeichnet werden. [16]

Die Entnahme der Einheiten ist relativ schnell durchgeführt. Die DGT-Zelle wird wiederum kurz mit Wasser abgespült, in eine Kühlbox verpackt und zurück ins Labor transportiert. Im Labor wird die Zelle mit Hilfe eines Messers geöffnet und das Harz entnommen, welches anschliessend aufgeschlossen wird. Der Mikrowellenaufschluss ist zeitlich etwas aufwendig, liefert aber bessere Resultate als eine Extraktion.

Ein Vorteil der DGT-Methode ist, dass die akkumulierten Metalle am Harz stabil gegenüber Veränderungen sind. Somit besteht keine Gefahr des Verlustes von Analyten. Die Kontaminationen können ebenfalls auf ein Minimum reduziert werden. Eine Quelle der Kontamination könnte die Natriumnitrat-Lösung bei der Quellung der DGT's vor dem Gebrauch sein. Die DGT-Einheiten können in einem Grippsäcklein ohne Kontakt zur Aussenwelt vom Labor ins Feld und wieder zurück transportiert werden. [1]

Insgesamt ist der Zeitaufwand für eine Wasseranalyse mittels DGT-Technik geringer als bei einer herkömmlichen Probenahme. Der Materialtransport erleichtert sich ebenfalls enorm, da die DGT's sehr klein sind und so gut in einer Kühlbox verstaut werden können. Einzig ein Temperaturlogger und eine Stoppuhr müssen zusätzlich mitgenommen werden.

Die Berechnung der Konzentration im Gewässer erfolgt mittels der Gleichung 6. Ist man aber nicht nur an der Konzentration, was nicht immer sehr aussagekräftig ist, sondern auch an der Fracht interessiert, muss während der DGT-Exponierung der Fluss bestimmt werden.

Hier ein Beispiel zur Berechnung der Konzentration mittels Gleichung 6.

$$C = \frac{M * \Delta g}{D * A * t} = \frac{500ng * 0.08cm}{3.38 * 10^{-6}cm^2/s * 3.14cm^2 * 86400s} = 43.6\mu g/L \quad \text{Gleichung 7}$$

Beträgt die akkumulierte Masse an Wolfram z.B. 500 ng, die Temperatur 20 °C und die Exponierzeit 24 h lässt sich daraus die Konzentration der Lösung berechnen.  $\Delta g$  ist die Geldicke, A die Fläche des Gels, D der Diffusionskoeffizient von Wolfram bei 20°C und t die Exponierzeit. Die so berechnete Konzentration beträgt dann 43.6  $\mu g/L$

Zum Einsatzbereich der DGT-Einheiten lässt sich sagen, dass diese für höhere Konzentrationen über 100 µg/L sicher nicht ideal sind, da das Harz dann relativ schnell in den Sättigungsbereich gelangt. Aber schon z.B. bei einer Wolframkonzentration von 50 µg/L können die DGT's bis zu sechs Tagen exponiert werden. Ideal ist eine Exponierzeit von drei bis sechs Tagen. Der pH-Bereich, wie er in natürlichen Gewässern vorkommt ist für den Einsatz der DGT's ideal. Bei pH 8 funktionieren die DGT's einwandfrei für alle drei Metalle. Wolfram kann auch bei pH 4, ohne Abnahme der akkumulierten Masse bestimmt werden. Für Antimon funktioniert die Akkumulation bei pH 4 sogar besser. Für Uran kann bei tieferen pH-Werten idealerweise ein Kationenaustauscher, bzw. ein Chelex-100-Harz eingesetzt werden.

#### 4 Schlussfolgerung und Ausblick

Wie die Versuche ergeben haben, ist es möglich Wolfram, Antimon und Uran mittels DGT-Methode zu bestimmen. Mit dem Eisenoxid-Harz wurde ein Bindungsreagent gefunden, der es ermöglicht diese drei Schwermetalle zu akkumulieren. Die akkumulierten Massen waren in etwa vergleichbar mit denen der Diplomarbeit von Christian Müller auf einem Chelex-100-Harz für Kationen.

Es wurde eine Aufschlussmethode entwickelt, die es ermöglicht eine Fehlerquelle der DGT-Technik zu eliminieren, da mittels der Aufschlussmethode keine Verluste, wie es bei der Extraktion möglich ist, entstehen. Die Wiederfindung beträgt praktisch 100% und Kontaminationen konnten vermieden werden, so dass die Blindwerte des Aufschlusses tief genug waren.

Die Bestimmung der Schwermetalle mittels ICP-MS wurde mittels längeren Auswaschzeiten und einer Erhöhung der Säurekonzentration der Spüllösung (Matrix-Matching) so optimiert, dass die Bestimmungsgrenze auf 0.3 µg/L für die drei Metalle herabgesetzt werden konnte.

Am Besten verlief die Akkumulation von Wolfram. Schon die Laborversuche waren erfolgversprechend, denn die akkumulierte Masse war hoch genug und die Akkumulation wird durch kleine Veränderungen des pH-Werts nicht stark beeinflusst. Feldversuche haben ergeben, dass die Bestimmung von Wolfram in realen Wasserproben, welche auf dem Schiessplatz Wichlen genommen wurden, möglich ist. Der DGT-labile Anteil betrug 40%.

Die Bestimmung von Antimon sollte durchaus auch möglich sein. Dies wurde zwar nur mittels eines Laborversuches abgeklärt, indem ein Antimonat-Salz in Hahnenwasser gelöst wurde, aber die Ergebnisse waren zufrieden stellend.

Beim Uran lässt sich sagen, dass bei tiefen pH-Werten besser ein Chelex-100-Harz eingesetzt wird. Aber bei pH 8 funktioniert die Akkumulation mit einem Eisenoxid-Harz relativ gut.

Für einen Einsatz der DGT-Technik müssten die genauen Diffusionskoeffizienten der drei Schwermetalle genauer bekannt sein. Die Bestimmung dieser Koeffizienten während dieser Diplomarbeit war sehr ungenau und konnte nur für Antimon und Uran bestimmt werden. So dienten die Diffusionskoeffizienten nur als Richtwerte. Da der Einfluss auf den Fehler sonst zu gross wird, kann die Bestimmung der Konzentration mit diesen Koeffizienten nicht sehr genau bestimmt werden. Aber DGT-Research ist momentan damit beschäftigt die Diffusionskoeffizienten für Wolfram und Antimon genau zu bestimmen und so sollte bei der Verwendung von DGT's bald nichts mehr im Wege stehen.

Weiter sollte noch abgeklärt werden, ob die Bestimmung von Antimon und Uran im Feld auch möglich ist. Für die Bestimmung von Wolfram wäre ein Feldversuch auch noch angebracht, denn ein Versuch im Labor mit Realwasser kann nicht mit einem Feldversuch gleichgesetzt werden.

Interessant zu wissen wäre ebenfalls in was für Spezies die drei Metalle im Wasser vorliegen. Kommen diese wirklich nur als Anionen vor und wie stark werden sie von Huminsäuren komplexiert? Dies sind die Fragen, die sich nun stellen. Leider sind in der Literatur nicht allzu viele Informationen verfügbar, da dieses Gebiet noch wenig erforscht ist. Eine Bestimmung der Spezies könnte zum Beispiel mittels einer Kopplung von Ionenchromatographie und ICP-MS erfolgen. Ebenfalls interessant wäre es den Einfluss vom DOC-Gehalt auf den DGT-labilen Anteil zu untersuchen. Noch nicht abgeklärt wurde ausserdem der Einfluss von anderen Anionen, wie z.B. Sulfat-Ionen auf die Akkumulation. Hat das Eisenoxid eine höhere Affinität für anionische Metallkomplexe oder wird ihre Akkumulation durch andere Anionen gestört?

Es gäbe noch viele Fragen zu beantworten, aber eine Bestimmung von Antimon, Wolfram und Uran mittels DGT-Technik ist sicher möglich und ist eine interessante alternative zu anderen Bestimmungsmethoden. Ohne grossen Aufwand kann in einem Gewässer die Konzentration mehrerer Schwermetalle, auch in Kombination mit einem Chelex-100-Harz für Kationen, in Situ und in tiefen Konzentrationen unter 100 µg/L bestimmt werden. Ideal ist eine Expositionszeit von drei bis sechs Tagen. Bei tieferen pH-Werten ist für Uran ein Chelex-100-Harz vorzuziehen, aber ansonsten ist das Eisenoxid-Harz für die drei Metalle sehr leistungsfähig.

Das wichtigste Ziel der Diplomarbeit, eine DGT-Methode für die Erfassung von anionischen Metallkomplexen in Gewässern zu entwickeln und einen geeigneten Anionenaustauscher für die Akkumulation von Wolfram, Antimon und Uran zu finden, wurde erreicht. Ebenso wurden Modellversuche durchgeführt, eine Aufschlussmethode entwickelt, die ICP-MS-Messung optimiert und zum Schluss konnten sogar Versuche mit einer realen Wasserprobe durchgeführt werden. Mit Sicherheit kann gesagt werden, dass die Bestimmung von Wolfram, Antimon und Uran mit der DGT-Technik möglich ist.

## 5 Bibliographie

- [1] Christian Müller; « Ermittlung und Berechnung des Eintrages von Schwermetallen in Fließgewässer – Probenahme mittels DGT-Methode und automatischem Probenahmesystem »; Diplomarbeit HEVs / Labor Spiez; 2006
- [2] Rudolf Bock; "Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden"; WILEY-VCH-Verlag; 2001
- [3] H. Hein, W. Kunze; « Umweltanalytik mit Spektrometrie und Chromatographie »; WILEY-VCH Verlag; 3. Auflage; 2004
- [4] Dr. Th. Eickhorst; Dissertation: " Anionenanalytik mit der Online-Kopplung von Ionenchromatographie und induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie"; Philipps-Universität Marburg; 2005
- [5] [www.wikipedia.org/wiki/Ionenaustauscher](http://www.wikipedia.org/wiki/Ionenaustauscher); freie Enzyklopädie; Ionenaustauscher; 7. Juni 2007
- [6] Caterina Elisabetta Tommaseo; Dissertation "EXAFS-Untersuchungen zur Rolle von Silizium bei der Sorption von umweltrelevanten Schwermetallen (Zn, As, Pb) in Speichermineralen"; Johannes Gutenberg-Universität Mainz; 2002
- [7] [www.wikipedia.org/wiki/eisen\(III\)-oxid](http://www.wikipedia.org/wiki/eisen(III)-oxid); freie Enzyklopädie; Eisen-(III)-oxid: 16. November 2007
- [8] [www.wikipedia.org/wiki/antimon](http://www.wikipedia.org/wiki/antimon); freie Enzyklopädie; Antimon; 7. Juni 2007
- [9] N.N. Greenwood, A. Earnshaw; « Chemie der Elemente »; VCH-Verlag; 1. Auflage 1988
- [10] [www.wikipedia.org/wiki/wolfram](http://www.wikipedia.org/wiki/wolfram); freie Enzyklopädie; Wolfram; 7. Juni 2007
- [11] Erwin Riedel; « Anorganische Chemie »; de Gruyter-Verlag; 2. Auflage 1990
- [12] [www.wikipedia.org/wiki/uran](http://www.wikipedia.org/wiki/uran); freie Enzyklopädie; Uran; 7. Juni 2007
- [13] Emily R. Unsworth, Phil Jones and Steve J. Hill; "The effect of thermodynamic data on computer model predictions of uranium speciation in natural water systems"; Department of Environmental Sciences, Plymouth Environmental Research Centre, University of Plymouth; November 2001
- [14] Georg Schmitt; DINTEST, Auswertung der Kalibrationsgeraden nach DIN 32645; © 1998-2005 analytiksoft.de, Version 2005 DE
- [15] Shaun Scally, William Davison, Hao Zhang; Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradient in thin films; Analytica Chimica Acta 558, S. 222-229, 2006
- [16] DGT Research Ltd; DGT – for measurements in waters, soils and sediments; <http://www.dgtresearch.com/dgtresearch/dgtresearch.pdf>, DGT Research Ltd, Lancaster UK

## 6 Danksagungen

Mein Dank gilt in erster Linie Alfred Jakob für die Betreuung während meiner Diplomarbeit. Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Marc Stauffer für die Unterstützung bei den ICP-MS-Messungen, dem Feldversuch in Wichlen und für die guten Ratschläge. Bedanken für die Unterstützung in Sachen Qualitätssicherung möchte ich mich bei Thomas Sarbach. Für den Einsatz in der Kälte und die Unterstützung bei der Probenahme in Wichlen möchte ich mich auch bei Hofer Marc herzlich bedanken. Ich wurde im Labor Spiez herzlich aufgenommen und konnte jederzeit auf die Unterstützung aller zählen! Nochmals ein herzliches Dankeschön an alle, die mich während diesen drei Monaten meiner Diplomarbeit unterstützt haben!

Brig, den 23. November 2007

Hagen Sarah

## **7 Anhang**