

Untersuchung einer realen Gewässerprobe mittels ICP-OES und TXRF

Ziel des Versuchs:

Es soll der Gehalt an Schwermetallen (Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ni) mittels Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma sowie Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse in zwei realen Gewässerproben bestimmt werden. Hierzu bringt jede Praktikumsgruppe zwei Wasserproben (mit und ohne Suspension) mit zum Versuch, welche beide jeweils einmal mikrowellenassistiert aufgeschlossen werden und einmal direkt analysiert werden (nach Filtration). Ziel der beiden Praktikumsversuche ist es, einen Vergleich zwischen mikrowellenassistiertem Aufschluss und direkter Analyse zu ziehen und mögliche Matrixeffekte zu erkennen. Des Weiteren soll ein Vergleich der beiden Analysemethoden (ICP-OES und TXRF) für die Schwermetallanalyse der beiden Gewässerproben gezogen werden.

Grundlagen:

Induktiv gekoppelte Plasmen finden in der Elementanalytik eine breite Anwendung. Sie stellen eine besonders hohe Energiedichte zur Verfügung, mit der eine eingebrachte Probe nicht nur verdampft und atomisiert, sondern auch angeregt und sogar ionisiert werden kann. Im Gegensatz zu den relativ kalten Flammen, die in der AAS/AES verwendet werden, können mit den im Plasma vorherrschenden hohen Temperaturen eine Vielzahl der Elemente zur Emission von Strahlung angeregt werden.

Im Versuch wird das ICP-OES Spektrometer Genesis der Firma Spectro verwendet. Die von den angeregten Atomen emittierte Strahlung wird radial betrachtet. Mit Hilfe eines Polychromators (ORCA, Optimized Rowland Circle Alignment) und optimierter Paschen-Runge-Aufstellung wird die Strahlung in ihre Wellenlängen zerlegt und kann dann mittels mehrerer CCD-Detektoren nachgewiesen werden. Das zentrale Element zur Wellenlängenseparation ist ein konkaves Reflexionsgitter, welches simultan den gesamten Bereich von 175 – 777 nm abdeckt.

Die Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) bietet die Möglichkeit, feste und flüssige Proben direkt und ohne aufwändige Probenvorbereitung zu analysieren. Hierbei wird die Totalreflexion der Röntgenstrahlung an der Probe ausgenutzt. Hierdurch dringt die Strahlung nur wenige nm- μ m in die Probe ein, wodurch ein besseres Signal-/Rausch-Verhältnis und dementsprechend eine niedrigere Nachweisgrenze als bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) resultiert.

Ziel eines mikrowellenassistierten Aufschlusses ist es, die Probe quantitativ in Lösung zu überführen und in flüssiger Form der analytischen Bestimmungsmethode zuzuführen. Bei der quantitativen Bestimmung spielt daher die Vollständigkeit des Aufschlusses eine entscheidende Rolle. Bei der Zersetzung der Matrix sind Analytverluste oder Kontaminationen zu vermeiden. Die verwendeten nasschemischen Aufschlüsse mittels Salpetersäure und Wasserstoffperoxid werden mikrowellenassistiert durchgeführt.

Versuchsdurchführung (Aufschluss und Probenvorbereitung):

Für den **mikrowellenassistierten Aufschluss** werden von den beiden mitgebrachten Gewässerproben jeweils **2 mL** der Probe mit je **3 mL** Wasserstoffperoxid (30%ig) und **5 mL** Salpetersäure (65%ig) in ein Mikrowellengefäß überführt. Um Geräteschwankungen und mögliche Matrixeffekte zu minimieren wird **für ICP-OES Yttrium** in einer Endkonzentration von **400 µg/L** als interner Standard verwendet, oder **für TXRF Gallium** in einer Endkonzentration von **10 pg/µL**. Anschließend werden die Proben mit

dem in *Tabelle 1* angegebenen Mikrowellenprogramm aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Aufschlusslösung vollständig in einen **25mL** Messkolben überführt und mit Reinstwasser aufgefüllt.

Für die **direkte Bestimmung** des Schwermetallgehaltes werden **2 mL** der Gewässerprobe mittels Spritzenfilter filtriert und in einen **25 mL** Kolben überführt, 5 mL Salpetersäure zugesetzt und mit Reinstwasser aufgefüllt. Auch hier wird Yttrium (100 µg/L) als interner Standard verwendet bzw. Gallium (10 pg/µL).

Tabelle 1: Mikrowellenprogramm zum Aufschluss der Milchpulverproben

Dauer	Leistung
3 min	250 W
2 min	0 W
3 min	250 W
2 min	0 W
1,5 min	250 W
2 min	0 W
0,5 min	600 W
2 min	0 W
5 min	200 W

Versuchsdurchführung (TXRF):

Es werden die mit Gallium versetzten Proben (mikrowellenassistiert aufgeschlossene und filtrierte Proben) mittels TXRF auf ihren Schwermetallgehalt untersucht.

Versuchsdurchführung (ICP-OES):

Für die Quantifizierung der Schwermetalle in den beiden Gewässerproben wird eine externe Kalibrierung verwendet. Hierzu werden aus einem Multielementstandard Kalibierlösungen mit den Konzentrationen 0; 50; 100; 200; 400; 800 µg/L der Analyten angesetzt. Zu diesen Lösungen wird ebenfalls Yttrium (400 µg/L) als interner Standard sowie Salpetersäure (5 mL) hinzugegeben.

Hinweise zum Vorgespräch:

Folgende Stichpunkte sind nicht vollständig und sollen nur als Anregung zur Vorbereitung dienen.

Allgemein:

- Aufschlüsse
- analytische Güteziffern

ICP-OES:

- Induktiv gekoppelte Plasmen (Funktion und Prozesse im Plasma)
- Anregung im Plasma (Vergleich mit AAS)
- Überblick über unterschiedliche Optiken und Detektoren in der OES
- Mono- und Polychromatoren
- Matrixeffekte und spektrale Interferenzen
- Zerstäubertypen (Aufbau und Funktion)

TXRF:

- Fluoreszenz
- WW Röntgenstrahlung mit Materie, Effekte (Streuung etc.)
- Matrixeffekte
- Aufbau/Funktion Röntgenröhre
- Bremsstrahlung (Duane-Hunt-Limit etc.)
- Aufbau TXRF
- TXRF vs. RFA
- Detektionsarten (EDRFA vs. WDRFA)

Literatur:

- Montaser, A. „Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry“, Wiley-VCH 1992.
- Bock, R. „Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden“, Wiley-VCH, 2001.
- Prof. Dr. Bings, Vorlesungsskripte zu den Modulvorlesungen „Instrumentelle Elementanalytik“.
- D.A. Skoog und J.J. Leary: Instrumentelle Analytik (1996) Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Viktor Kanický, Fresenius J Anal Chem (2001) 370 :387-392.