

Bestimmung von Chrom und seinen Spezies im Boden

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund zur Erlangung des

Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von Michael Hippler aus Kamen

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert
2. Berichterstatter: Prof. Dr. B. Lippert

Universität Dortmund

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Umweltforschung der Universität in der Zeit von 1992 bis 1997 durchgeführt. Für die wissenschaftliche Betreuung danke ich dem Lehrbereich Anorganische Chemie, Arbeitskreis Analytische Chemie der Universität Dortmund unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. A. C. Broekaert. Für die interessante Aufgabenstellung und der guten Betreuung danke ich hiermit vielmals.

Herrn Prof. Dr. B. Lippert danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Univ. Prof. Dr. C. Ullrich, Leiter des Instituts für Umweltforschung, für die Förderung dieser Arbeit

Herrn F. Mathey, Geschäftsführer der Fa. CEM GmbH danke ich für die Bereitstellung des Aufschlußsystems.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Umweltforschung sowie des Arbeitskreises Analytischer Chemie danke ich für die Diskussionsbereitschaft und Ihre praktische Hilfestellung.

Meiner Frau Martina Hippler gebührt Dank für Ihre Unterstützung und für Ihr Verständnis für die Wichtigkeit dieser Arbeit für mich. Meinen beiden Söhnen Domenic und Sebastian danke ich für die Möglichkeit, das Leben aus anderen Blickwinkeln betrachten zu können.

Meinen Eltern danke ich für die Unterstützung während meines Studiums und während der folgenden Zeit, durch die selbstlose Hilfe in den unterschiedlichsten Lebenslagen.

Darüber hinaus danke ich all den Freunden und Verwandten, die ungenannt geblieben sind, aber dennoch die Arbeit unterstützt haben.

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AES	Atomemmissionsspektrometrie
c_l	Nachweisgrenze
EDL	Elektrodenlose Entladungslampe
HHPN	„Hydraulic High Pressure Nebulizer“ / Hydraulische Hochdruckzerstäubung
HKL	Hohlkathodenlampe
HPLC	„High Pressure Liquid Chromatographie“ / Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IC	Ionenchromatographie
ICP	„Inductively coupled plasma“ / induktiv gekoppeltes Plasma
PEEK	Polyetheretherketon
PFA	Perfluoralkoxy
PTFE	Polytetrafluorethylen
f	Mikrowellenfrequenz
τ	Relaxationszeit
ω	Mikrowellenenergie

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2	THEORETISCHER TEIL	2
2.1	Chrom	2
2.1.1	Biologische und toxikologische Wirkung von Chrom	5
2.2	Böden und ihre Bestandteile	7
2.3	Aufschlüsse	10
2.3.1	Mikrowellenassistierter Druckaufschluß	16
2.4	Atomabsorptionsspektrometrie	20
2.5	Atomemissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppeltem Plasma	24
2.6	Speziation von Chrom	29
2.6.1	Speziation von Chrom in wässrigen Proben	29
2.6.2	Speziation von Chrom in festen Proben	37
2.7	Bewertung von Analyseverfahren	39
3	EXPERIMENTELLER TEIL	41
3.1	Bestimmung des Gesamtgehaltes von Chrom	42
3.1.1	Entwicklung eines mikrowellenassistierten Druckaufschluß von Bodenproben	42
3.1.2	Bestimmung des Gesamtchromgehaltes mittels AAS	48
3.1.3	Bestimmung des Gesamtchromgehaltes mittels ICP-OES	52

3.1.4	Schüttelversuche zur Dotierung von Sand und Ton	59
3.2	Speziation von Chrom	68
3.2.1	Chromatographie	69
3.2.2	Betrieb der Ionenchromatographie in Verbindung mit der ICP-OES	71
3.2.2.1	Auswahl des geeigneten Eluenten	72
3.2.3	Untersuchung der analytischen Güterziffern des chromatographischen Systems	82
3.2.4	Einsatz der Ionenaustauschchromatographie in Verbindung mit der ICP-OES	87
3.2.5	Absicherung der Analyseergebnisse	93
3.3	Einsatz des Verfahrens zur Bestimmung von Cr (III) und Cr (VI) in einer realen Bodenprobe	97
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	99
5	REAGENZ- UND GERÄTELISTE	103
6	LITERATURVERZEICHNIS	104

1 Einleitung und Problemstellung

Durch die große Nutzung und Verbreitung von Chrom und durch ein signifikant unterschiedliches biologisches und toxikologisches Verhalten von Chrom in seinen beiden Hauptwertigkeitsstufen Cr(III) und Cr(VI), werden an die Analytische Chemie der einzelnen Spezies erhöhte Anforderungen gestellt. So müssen für die notwendigen und gezielten Untersuchungen zum Verhalten sowie zum Studium der möglichen Umwandlungen der Spezies in der Umwelt, analytische Verfahren zur Verfügung gestellt werden. Hierbei müssen die systematischen Fehler bei ausreichender Genauigkeit, durch die sorgfältige Optimierung der unterschiedlichen Arten der Probenvorbereitungsschritte minimiert werden.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Verfahrens, bei dem ohne weitere Probenvorbereitungsschritte, die Konzentrationen der einzelnen Spezies simultan bestimmt werden können. Ein vielversprechender Ansatz ist hierbei die Nutzung der Ionenchromatographie in Verbindung mit der ICP-OES zur elementspezifischen Detektion. So muß erst eine Trennung der unterschiedlichen Cr-Spezies mittels der IC unter Einsatz unterschiedlicher mobiler Phasen optimiert werden und es muß die Langzeitstabilität des gesamten Nachweisverfahrens optimiert werden.

Bevor aber Aussagen über die einzelnen Cr-Spezies in einer Probe gemacht werden können, ist es notwendig, den Gesamtgehalt an Chrom in der jeweiligen Probe zu bestimmen. Um dieser Fragestellung gerecht werden zu können, wird in dieser Arbeit der mikrowellenassistierte Aufschluß zur Bestimmung von Chrom in umweltrelevanten Proben erarbeitet und eingesetzt.

Die erarbeiteten Verfahren werden in ihren analytischen Güteziffern charakterisiert, wobei die Güteziffern des Aufschlusses und der anschließenden Bestimmung anhand der Analyse von Standardreferenzmaterial validiert werden. Die Möglichkeit zur Umsetzung dieses Verfahrens soll anhand von Modellsubstanzen, woraus Böden aufgebaut sind, im Vergleich mit unabhängigen Verfahren untersucht werden. Aus den gewonnenen Erkenntnissen sollen aber auch grundlegende Informationen über die

Adsorptionsfähigkeit der unterschiedlichen Bodenfraktionen für Cr-Verbindungen erhalten werden, mit dem Ziel Aussagen über die weiteren Verwertungsmöglichkeiten eines kontaminierten Bodens erhalten zu können.

2 Theoretischer Teil

2.1 Chrom

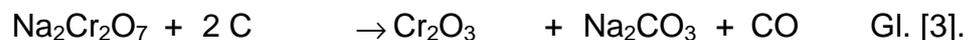
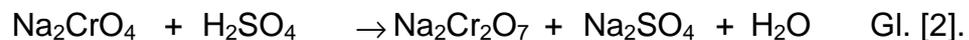
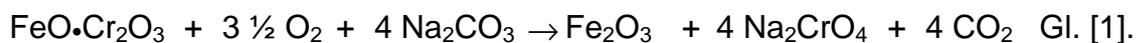
Durch die zunehmende Industrialisierung und dem daraus resultieren Gebrauch von aus Rohstoffen hergestellten Erzeugnissen, kommt es zu einer Mobilisierung von Schwermetallen über die verschiedenen Kompartimente der Umwelt. Zu den Elementen, welche in immer größeren Maß in Produkten des täglichen Lebens eingesetzt werden, gehört das Chrom. Der Name Chrom leitet sich vom griechisch – lateinischen Wort „chroma“ = Farbe her und trägt in der Namengebung seiner farbigen Verbindungen Rechnung. Das Element Chrom wurde 1797 durch den französischen Chemiker Louis Nicolas Vauquelin im Rotbleierz entdeckt. Chrom steht mit der Ordnungszahl 24 in der 4 Periode / 6 Nebengruppe im Periodensystem und besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^54s^1$ [1]. In Tab. 1 sind die wichtigsten physikalischen Daten des Elementes Chrom aufgelistet.

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften von Chrom [1, 2]

Rel. Atomasse	51,9961
Dichte (20°C)	7,14 g/m ³
Schmelzpunkt	1875 °C
Siedepunkt	2665 °C
Normalpotential	-0,7 V

Chrom kommt in der Natur mit durchschnittlich 100 mg/kg vor und wegen seiner Affinität zu sauerstoffreichen Verbindungen ist es ausschließlich in gebundener Form in der Natur vorhanden. Es steht an 21. Stelle der Häufigkeitsverteilung der Elemente [3]. Sehr selten kommt Cr in der Modifikation des Crocoit, einem Rotbleierz der

Zusammensetzung $\text{PbO} \cdot \text{CrO}_3$ oder als Spurenbestandteil von Smaragden oder Rubinen vor. So ist das wichtigste Chrommineral der Chromit (Chrom Eisenstein), wovon die Zusammensetzung der Formel $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ entspricht. Beim Chromit handelt es sich um ein Spinell mit Cr(III) - Ionen in oktaedrischen Hohlräumen und Fe (II) auf den tetraedrischen angeordneten Plätzen. Häufig ist das Fe durch Mg und das Cr durch Al ersetzt. Hierdurch kann der Chrom Gehalt im Chromit zwischen 14 und 65 % variieren. Wichtige Lagerstätten von Chromit befinden sich in Südafrika, der ehemaligen UdSSR, Albanien und der Türkei, um nur einige zu nennen. Weltweit wurde in den Jahren 1987 und 1988 jeweils ca. 11 Mio. t Chromerz gefördert [4, 5]. Die Darstellung des metallischen Chrom erfolgt nach dem Thermit - Verfahren, bei dem im einem ersten Schritt Cr_2O_3 aus dem Chromit gewonnen wird und im zweiten Schritt erfolgt die aluminothermische Reduktion. Zuerst muß aber das Eisen aus dem Erz entfernt werden, indem es in wasserunlösliches Fe_2O_3 überführt wird. Bei diesem Vorgang entsteht das Na_2CrO_4 , welches anschließend durch Behandlung mit Schwefelsäure zum $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ reagiert. Nach einem Reinigungsschritt wird das Dichromat mit Kohlenstoff reduziert. Die folgenden Reaktionen laufen dabei ab:



Nach der abschließenden Reduktion mit Aluminium wird metallisches Chrom in einer Reinheit von 99% erhalten [6]. In reinem Zustand ist Chrom ein silberweiß glänzendes, zähes, dehn- und schmiedbares Metall. Bis auf wenige Ausnahmen im Flugzeugbau und bei der Herstellung metallkeramischer Werkstoffe findet Chrom in seiner reinen Form kaum Anwendung. Chrom tritt in seinen Verbindungen in allen Wertigkeitsstufen von Cr (-II) (im Cr - Carbonylmetallat) über (0) (im Cr - Hexacarbonyl) bis Cr (VI) auf, hiervon sind aber in wäßriger Lösung nur Verbindungen des Cr (III) und Cr (VI) stabil. In anderen genannten Wertigkeitsstufen lassen sich die Chromverbindungen nur durch Komplexbildung oder durch Ausbildung spezieller Kristallgitter stabilisieren. Die stabilste Wertigkeitsstufe des Chroms ist Cr (III) mit einer Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^3$. Hierbei ist in einem oktaedrischen Komplex jedes t_{2g} Niveau

halb besetzt. Aus diesem Grund ist das Bestreben zur Ausbildung von Cr (III) - Komplexen, welche sechsfach (oktaedrisch) koordiniert und kinetisch relativ stabil sind, sehr hoch. Die Ligandenaustauschgeschwindigkeit ist sehr gering, was auf die relative Reaktionsträgheit der Cr (III) Komplexe in wässrigen Lösungen zurückzuführen ist. Zu den auffälligen Eigenschaften von Cr (III) zählt die Neigung zur Hydrolyse bei pH-Werten > 7 . Bei dieser Hydrolyse entstehen polynukleare Komplexe der Cr (III) - Verbindungen, die brückenbildende OH-Gruppen enthalten. Die Bildung dieser polynuklearen Komplexe wird durch Abspaltung eines Protons aus einem koordinierten Wassermolekül eingeleitet, worauf das so entstandene Hydroxid-Ion Brücken bilden kann. Hieraus entstehen dann schwerlösliche Cr (III) Komplexe. Die Komplexstabilität hängt sowohl von der Komplexbildungskonstanten als auch vom pH - Wert ab. Cr (VI), welches nur in den Oxoverbindungsderivaten wie CrO_3 , CrO_4^{2-} und CrO_2F_2 existiert, wirkt stark oxidierend. In Lösungen mit einem pH - Wert > 6 bildet sich aus CrO_3 das tetraedrische, gelbe Chromation CrO_4^{2-} , bei pH-Werten zwischen 2 und 6 stehen das HCrO_4^- und das orangefarbene Dichromation $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ im Gleichgewicht; Bei einem pH-Wert < 1 überwiegt das H_2CrO_4 [1].

Neben den mineralischen Vorkommen tritt Chrom als ubiquitäres Element in der belebten und unbelebten Natur auf. So liegt die Konzentration von Chrom in Oberflächengewässern im unteren $\mu\text{g/L}$ Bereich, in Meerwasser um ca. eine Größenordnung niedriger. Die Konzentration an Chrom in verschiedenen Gesteins- und Bodenarten erstreckt sich bei stark variierender Verteilung über einen Bereich von 0,1 bis zu 200 mg/kg. Auch in der Luft schwanken die Konzentrationen von Chrom je nach Standort zwischen 1 bis 140 ng/m^3 [7, 8].

Chrom weist eine breite Anwendungspalette auf und besitzt eine Anwendungsvielfalt wie kaum ein anderes Element. Eine Übersicht einiger Anwendungen von Chromverbindungen ist in Tabelle 2 wiedergegeben

Tabelle 2. Anwendungsgebiete von Chromverbindungen [5]

Industriezweig	Verwendung
Bauindustrie	Pigmente zum Einfärben von Baustoffen
Chemische Industrie	Oxidationsmittel, Katalysatoren, Herstellung von Chromkomplexfarbstoffen
Druckindustrie	Photomechanische Reproduktionsverfahren, Verchromen und Beschichten von Druckwalzen
Erdölindustrie	Additive in Bohrölen, Korrosionsschutz
Holzindustrie	Salzgemische zum Holzschutz gegen Pilze und Insekten
Textilindustrie	Färben und Beizen von Textilien
Phonoindustrie	magnetische Tonträger
Dampf- und Energieerzeugung	Korrosionsinhibitoren
Zündholz- und Feuerwerksindustrie	Zusatz in Zündmischungen
Metallindustrie	Flammspritzen, Poliermittel

2.1.1 Biologische und toxikologische Wirkung von Chrom

Wegen des ubiquitären Charakter des Chroms ist der Mensch über Lebensmittel, Wasser und infolge der Inhalation von Partikeln über die Atemwege aber auch infolge des Hautkontakt von Chrom – Verbindungen exponiert. Durch die großen Unterschiede in der toxikologischen Wirkung auf den Menschen von dreiwertigen und sechswertigen Chromverbindungen muß die Exposition an Chrom wertigkeitsspezifisch betrachtet werden [9, 10]. So zeigen Untersuchungen, daß Cr (III) für den Menschen essentiell ist, da es eine Bedeutung für die Kontrolle des Fett- und Glucosestoffwechsels besitzt [11, 12]. Im Gegensatz hierzu ist bekannt, daß Cr (VI) eine toxische

Wirkung im Körper hat. Diese ist direkt oder indirekt auf das Oxidationsvermögen von Cr (VI) zurückzuführen. Dieses zeigt sich daran, daß Cr (VI) Verbindungen, die pulmonal oder dermal aufgenommen werden primäre Effekte wie z. B. Haut- und Schleimhautreizungen, Ekzeme sowie Allergien, auslösen können. Bei dermalen Kontakt mit Cr (VI) Verbindungen wurden chronische Geschwüre und Kontaktallergien beobachtet. Auch durch Cr (III) Verbindungen können aber allergische Reaktion ausgelöst werden [13-15].] [13, 14, 15]. Als letale orale Dosis für Cr (VI) Verbindungen wird für den erwachsenen Menschen ein Wert von 50 - 70 ng/kg Körpergewicht angegeben [10, 16]. Anders als bei der Cr (III) Spezies ist für das Chromat-Anion, welches über spezifische Anionen Carrier die Zellmembran passieren kann, eine krebserzeugende Wirkung nachgewiesen worden [17]. Da im Zellinneren jedoch nur Cr (III)-Spezies nachgewiesen werden konnten, müssen die Cr (VI) - Verbindungen Reduktions- oder Komplexverbindungen eingehen. Dieser Mechanismus wurde in den letzten Jahren von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, daß für die genotoxischen Eigenschaften reaktive Cr-Spezies, wie z. B. Cr (V) oder Komplexbildungsreaktionen und schließlich die wirkenden Cr (III) - Spezies verantwortlich ist (siehe Abb. 1) [18-21].][18, 19, 20, 21].

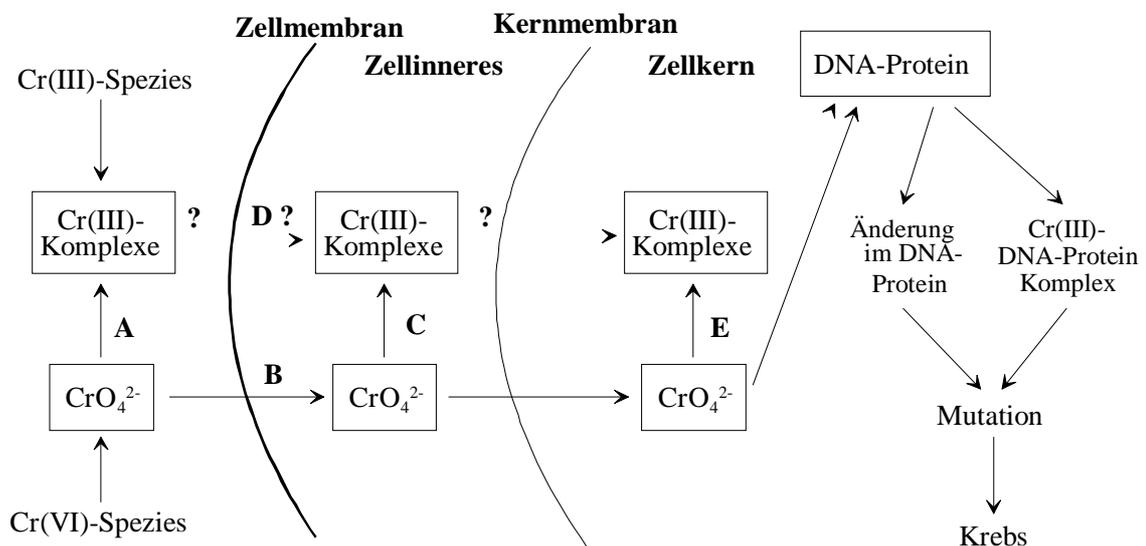


Abbildung 1. : Mutagenität und Carcinogenität von Chromverbindungen nach Bianchi und Lewis [22]
 A - Reduktion durch Serumproteine, äußere Zellmembran, Erythrozyten usw.; B - Transport durch Diffusion; C - Reduktion durch lösliches Cytoplasma in Mikrosomen; D - Endocytose (bisher nicht nachgewiesen); E - Reduktion

Zwar bestehen in Abhängigkeit von der Löslichkeit der jeweiligen Cr (VI) Verbindungen her Unterschiede in der cancerogenen Wirkung. So wurde in klinischen Berichten mitgeteilt, daß Zinkchromat mit hoher Sicherheit ein cancerogenes Potential hat. Für das schwerlösliche Bleichromat wurde dieses aber bisher noch nicht bestätigt. Es wird jedoch von einer generellen Cancerogenität der Cr (VI) - Verbindungen ausgegangen [23]. Der MAK - Wert für CrO₃ wurde in Deutschland auf 0,1 mg/m³ festgelegt [24]. Die Inaktivität der Cr (III) - Verbindungen resultiert aus der Neigung der Cr (III) Verbindungen in Form von Aqua - Hydroxo - Komplexe der Form [Cr(H₂O)_n(OH)_{6-n}]ⁿ⁻³ vorzuliegen. Diese Komplexe können aufgrund ihrer Größe die Zellwände nicht oder nur in geringem Maße passieren [18].

2.2 Böden und ihre Bestandteile

Der Boden (Pedosphäre) bildet die Grenzfläche des festen Gesteinsmantels der äußeren Erdschale (Lithosphäre) zur Atmosphäre und ist die Grundlage für alle Lebewesen. Der Boden umgibt in unterschiedlicher Ausprägung unsere Erde und bedeckt, gemessen am Durchmesser der Erde (ca. 12750 km), diese nur hauchdünn. Insbesondere in Mitteleuropa beträgt die Dicke der Bodenschicht weniger als einen Meter [25].

Böden bestehen aus Mineralien und Humus. Diese beiden Bestandteile bilden das Bodengefüge und dieses Gefüge ist im Wesen ein Hohlraumsystem. In diesem Hohlraumsystem befindet sich Wasser mit darin gelösten Gasen und Salzen, welches als Bodenlösung bezeichnet wird. Im Hohlraumgefüge befindet sich zudem die Bodenluft. Ein Boden läßt sich allgemein in verschiedene Horizonte aufgliedern. Durch Kombination von z.B. humusangereicherten Mittelhorizont und dem mineralischen stauwasserleitenden Horizont, entstehen Bodentypen. Weiterhin läßt sich ein Boden in verschiedene Bodenfraktionen unterteilen, die sich aufgrund ihrer Korngröße unterscheiden. Die Hauptfraktionen sind das Bodenskelett mit über 2 mm und der Feinboden mit einem Korndurchmesser von unter 2 mm. Der Feinboden wird dann konventionsgemäß in Sand- (63-2000 µm), Schluff- (2-63 µm) und Tonfraktionen (<2 µm) unterteilt. Bei der Differenzierung des Bodenskeletts wird die äußere Form des Bodens mit kantig (Stein) oder gerundet (Geröll) bezeichnet. Gemische von Sand, Schluff und Ton werden Bodenarten genannt. Zur Ermittlung der Bodenart wird der Boden gesiebt und aufgrund der erhaltenen prozentuellen Anteilen an Bodenfraktionen klassifiziert [26, 27]. In den

Magmatiten, die durch Erstarrung von Magma entstehen, sind die Silikate mit 80 % die häufigsten Mineralien. Bei der Verwitterung von Magmatiten und anderen Gesteinen werden die leichtlöslichen Anteile durch Wasser als ionische Stoffe überwiegend in Seen oder Meere verfrachtet. Durch Organismen werden sie in Schalen und Skeletten eingebaut, aus denen biogene Sedimente entstehen. Chemische Sedimente entstehen bei einer Abnahme des CO_2 -Gehaltes in $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -haltigen Gewässern. Im Gegensatz zu den leichtlöslichen Bestandteilen der Magmatiten verbleiben die schwerlöslichen Bestandteile entweder am Ort der Verwitterung oder sie werden durch Wasser, Wind, Gletschereis oder allein durch Gravitation im festen Zustand verlagert und als mechanische Sedimente abgelagert. Je nach Größe der abgelagerten Sedimente entstehen Kies, Sand, Ton oder Mischsedimente.

Der Humus umfaßt die Gesamtheit der organischen Verbindungen im Boden. Nach dem Grad der Umwandlung von organischen Bestandteilen unterscheidet man zwischen Streustoffen, die nicht oder nur schwach umgewandelt sind, und den Huminstoffen. Bei den Streustoffen sind die Gewebestrukturen noch erkennbar. Hierzu gehören oberirdisch abgestorbene Pflanzenreste, aber auch tote Wurzeln und Bodenorganismen. Die Streustoffe enthalten im wesentlichen Lipide, Lignin- und Polysaccharide. Huminstoffe sind braun bis schwarz gefärbt und treten als organische Kolloide ($<2 \mu\text{m}$) auf [26]. Die Huminstoffe bestehen aus einfachen und kondensierten, iso- und heterocyclischen Ringen, die durch Brücken verbunden sind. Als Kerne treten Benzol, Pyridin, Chinon, Furan, Pyrrol, Naphthalin, Chinolin und Indol auf [28]. Diese Kerne tragen reaktionsfähige funktionelle Gruppen, wie Hydroxyl-, Carboxyl-, Carbonyl-, Methoxy- und Aminogruppen. Da die Huminstoffe eine nichtdefinierbare Zusammensetzung aufweisen, werden sie nach ihrer Laugenextrahierbarkeit (mit verdünnter NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ oder NaF) in die nicht-extrahierbaren Humine und in die extrahierbaren Huminsäuren aufgeteilt .

Mit über 99% haben die Sauerstoffverbindungen von Si, Al, Ca, Fe, K, Mg und Ti einen überwiegenden Anteil an der Zusammensetzung der Erdkruste. Die weiteren Metalle werden wegen ihrer viel geringeren Konzentration in den Böden als Spurenelemente bezeichnet. In der Lithosphäre liegt der größte Anteil dieser Metalle dispers verteilt vor. Geogene Anreicherungen führen zu Erzlagerstätten. Durch Verwitterungsprozesse von Mineralien und Gesteinen sowie durch biogeochemische Vorgänge werden Metalle aus

ihrem Gitterverband herausgelöst und in die natürlichen Kreisläufe der Lithosphäre, der Atmosphäre und der Hydrosphäre eingebracht. Zu den durch Verwitterung entstehenden Verbindungen gehören die Oxide und Hydroxide des Fe, Al und Mn [26].

Durch den gewachsenen Bedarf an Werkstoffen wurden seit den letzten Jahrhunderte natürlichen Erzlagerstätten intensiv genutzt. Beim Erzabbau kam es zu einer Anreicherung von Metallen in der Atmosphäre und im Boden. Für die einzelnen Elemente bestimmen die Adsorption, Desorption und Fällungsprozesse ihrer Verbindungen, ihre Verteilung zwischen dem in der Festphase gebundenen und dem gelösten Anteil. Hierbei ist zu bemerken, daß die Verteilung stark von den sehr unterschiedlichen Eigenschaften des Bodens abhängig ist. Die gelösten Metalle können durch die Bodenlösung transportiert oder durch Pflanzen aufgenommen werden. Dadurch kommt dem Boden die Rolle eines Filters und Puffersystems zu [25, 26].

Die Mobilität, Aktivität und damit die Bioverfügbarkeit der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen wird durch die verschiedenen Eigenschaften der Böden beeinflusst. Als Bioverfügbarkeit wird die Möglichkeit der Spurenmetalle bezeichnet, in den natürlichen Nahrungskreislauf überzugehen [29]. Hierbei sind nicht nur der pH-Wert, der Humus-Gehalt und das Redoxverhalten, sondern auch weitere externe Faktoren wie die Temperatur, die Bodennutzung und die Bodenerosion zu nennen [30]. In Tabelle 3. sind die häufigsten Gesamtgehalte einiger Metalle in Böden wiedergegeben. Als ubiquitäres Element kommt Chrom in allen Bodensorten vor. In Abhängigkeit von den Redoxbedingungen und dem pH-Wert kann es als Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ und eventuell als $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorliegen. In Anwesenheit von organischem Material, welches als Elektronendonator fungiert, findet eine Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) statt [27]. Bei pH-Werten $<4,5$ liegt Chrom im Boden als Cr^{3+} -Ion vor. Dieses dreiwertige Kation wird vor allem durch Fe(III)-Oxide sehr stark adsorbiert.

Tabelle 3. Gesamtgehalte einiger Elemente in Böden [31]

Element	Gesamtgehalt im Boden [mg/kg]		
Arsen	0,1	-	20
Cadmium	0,1	-	1
Kobalt	1	-	10
Chrom	2	-	50
Kupfer	1	-	20
Quecksilber	0,01	-	1
Nickel	2	-	50
Blei	0,14	-	20
Thallium	0,01	-	0,5
Zink	3	-	50

2.3 Aufschlüsse

Um die Konzentration eines zu bestimmenden Elementes mit einer Reihe von analytischen Methoden in einer Probe ermitteln zu können, muß die Probe nach der erfolgten Probennahme in eine für die anschließende Bestimmung geeigneten Form überführt werden. So ist es für eine Reihe von Bestimmungsmethoden oft erforderlich, daß die Probensubstanz in flüssiger Form vorliegt. Aus diesem Grund wird nach dem Homogenisieren und Trocknen fester Proben dann ein Aufschlußprozeß durchgeführt. Ziel dieses Aufschlusses muß es auch sein, eine weitgehend störungsfreie Bestimmung des Analyten zu ermöglichen. Nach dem Aufschluss soll weiterhin eine weitgehende homogene Lösung vorliegen, in der der Analyt bestimmt werden kann. Bei den Aufschlüssen wird daher auf ein rückstandsfreies Lösen gezielt, wobei „die Absolutmengen aller interessierenden Elemente und Verbindungen sich nicht ändert“ [32]. Bei den Aufschlußmethoden unterscheidet man zwischen den Naßaufschlüssen, Trockenaufschlüssen und in den Aufschluß durch Reaktionen in der Gasphase. Das jeweilige Aufschlußverfahren muß immer der Aufgabenstellung angepaßt werden [33]. Da in dieser Arbeit ausschließlich Naßaufschlüsse eingesetzt werden, soll hier auch nur auf diese Arten von Aufschlüssen eingegangen werden.

Das Lösen einer festen Probensubstanz in Wasser, Säuren oder Säuregemischen mit Flüssigkeiten wird als naßchemischer Aufschluß bezeichnet. Diese Aufschlüsse können im offenen oder geschlossenen System durchgeführt werden. Bei offenen Aufschlüssen ist es ein Nachteil, daß ein Stoffaustausch mit der Umgebung erfolgen kann. Bei dieser Art von Aufschlüssen muß somit sichergestellt werden, daß keine Kontamination der Probe auftreten oder daß keine flüchtige Verbindungen der Elemente entweichen kann, was zu Minderbefunden führen würde. Zur Vermeidung von Verlusten an Spuren können Gefäße mit aufgesetzten Kühlfallen oder Rückflußkühlern eingesetzt werden. Aufschlußgefäße sind in den unterschiedlichsten Formen kommerziell erhältlich und reichen von Bechergläsern über Erlemeyerkolben bis zu Kjeldahlkolben. Oftmals ist aber ein rückstandsfreies Lösen komplexer Probenarten jedoch nicht erreichbar, da die Aufschlußtemperatur bei Atmosphärendruck durch den Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels begrenzt ist. Als Alternative bieten sich sogenannte Druckaufschlüsse in geschlossenen Systemen an, mit denen meistens mit Säuren Aufschlüsse unter drastischeren Bedingungen durchgeführt werden können. Dabei kann die Temperatur so weit gesteigert werden, bis der Dampfdruck der Säure dem zulässigen Druck erreicht hat und die Materialeigenschaften ein weiteres Aufheizen nicht mehr erlauben. Mit solchen Druckgefäßen, welche meistens aus einem Polytetrafluorethylen (PTFE) in einem druckfesten Mantel bestehen, können Temperaturen bis 250 °C und Drücke von 200 bar erreicht werden. Zudem werden Spurenverluste nach außen vermieden [34]. Eine der ältesten Methoden für Druckaufschlüsse ist die nach Carius [35]. Bei dieser Methode werden die Proben zusammen mit einem Oxidationsmittel in einen zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt. Um den Nachteil dieser umständlichen Arbeitsweise zu vermeiden und eine Reihe neuer Materialien auch aufschließen zu können, wurde eine Vielzahl neuer Arten von Druckaufschlußsystemen eingeführt [33]. Druckaufschlüsse können sowohl beim Aufschluß von anorganischen als auch bei organischen Materialien verwendet werden. Auch für Aufschlüsse in geschlossenen Systemen gilt, daß sie wie alle Aufschlüsse eine der Hauptfehlerquellen bei den Analysen darstellt. Neben Minderbefunden infolge von unvollständigen Aufschlüssen und Adsorptionen der gelösten Analyten an den

Rückstand, müssen Kontaminationen durch die Gefäßmaterialien und Reagentien, sowie Verluste aufgrund von Reaktionen mit oder aber Adsorptionsvorgänge an der Gefäßwand vermieden werden. An jedem Material können Verunreinigungen freigesetzt werden oder es können Reaktionen mit dem Analyten auftreten, die von der Zusammensetzung des Gefäßmaterials, der Größe und des Zustandes der Oberfläche, der Vorbehandlung, der Temperatur und der Berührung von Probe und Gefäßmaterial abhängen [36]. Der verwendete Werkstoff muß demnach entsprechend der analytischen Aufgabenstellung ausgewählt werden. Für Aufschlüsse in Druckgefäßen werden Gefäße aus PTFE aber auch Quarzglas, Edelstahl und Glaskohlenstoff verwendet [32]. Heutzutage wird für Druckaufschlüsse wegen seiner relativen porösen Oberfläche PTFE nur noch wenig verwendet. In der Spurenanalyse hat man festgestellt, daß bei einer vielfachen Verwendung der Aufschlußgefäße, die bei der Herstellung des Kunststoffes durch Staubeinschlüsse eingelagerten Verunreinigungen durch die Aufschlußsäuren herausgelöst werden und so zu beträchtlichen Blindwerten führen können. Desweiteren können einige Elemente bei hohen Temperaturen und Drücken in die Gefäßwandungen hinein diffundieren, was zu Verlusten, Memoryeffekten und somit zu systematischen Fehlern führt. Quarz wird oft als Gefäßmaterial bevorzugt, da es eine Temperaturbeständigkeit bis zu 1300°C aufweist [37]. Bei Aufschlüssen mit Flußsäure werden Materialien aus Perfluoralkoxy (PFA) verwendet, das bis ca. 260°C formstabil ist [36]. Günstige Eigenschaften hat auch Glaskohlenstoff, das bis zu 500°C an der Luft und bis zu 200°C in Säuren und Laugen beständig ist. Glaskohlenstoff ist bis zu hohen Temperaturen gasundurchlässig, es setzen sich aber unter bestimmten Bedingungen Verunreinigungen frei, welche zu erhöhten Blindwerten führen [37]. Bei der Auswahl der Gefäßmaterialien muß also auf das Einschleppen von Blindwerten besonders geachtet werden. Je niedriger die zu bestimmenden Elementkonzentrationen sind, desto mehr muß auf die Reinheit der Gefäße beachtet werden. In Tabelle 4 sind die Konzentrationen einiger Elemente in verschiedenen Gefäßmaterialien wiedergegeben. Neben der Reinheit der verwendeten Materialien ist bei der Spurenanalyse auch der Aufwand für eine leichte und effektive Reinigung der Materialoberfläche entscheidend [38]. Konventionelle Reinigungsprozesse wie das Ausspülen der Gefäße führen hier nicht zum Erfolg. Wirkungsvoll ist hingegen ein Ausdämpfen der Gefäße mit HNO₃ oder HCl in einer speziellen Apparatur.

Tabelle 4. Elementkonzentrationen (in ng/g) in verschiedenen Gefäßmaterialien [39]

Element	Borosilicat- Glas	Quarz (Heralux)	Quarz (Suprasil)	PTFE (Teflon)	Glaskohlen- stoff
Cr	3000	5	3	30	80
Mn	6000	10	10	--	100
Fe	2*10 ⁵	800	200	10	2000
Co	100	1	1	2	2
Ni	2000	--	---	--	500
Cu	1000	70	10	20	200
Zn	3000	50	100	10	300

Zum Aufschluß können je nach ihrem Oxidationsvermögen viele verschiedene Säuren in verdünnter oder konzentrierter Form verwendet werden. Das Oxidationsvermögen nimmt bei binären Säuren mit der Elektronegativität ($F^- > Cl^- > Br^- > I^-$) des Anions zu. Zudem ist die Oxidationswirkung eine Funktion der Temperatur, so daß es oft günstig ist, Säuren mit einem hohen Siedepunkt, wie H_3PO_4 und H_2SO_4 zu verwenden. Gleichzeitig sollte die entstandenen Oxidationsprodukte eine gute Löslichkeit besitzen, weshalb bevorzugt HNO_3 verwendet wird.

Von den binären Säuren wird für den Aufschluß von Proben mit einer silikatischer Matrix **HF** verwendet, was besonders bei geologischen Proben zum Einsatz kommt. Da HF mit dem im Glas enthaltenen Silizium zu SiF_4 reagiert, ist die Verwendung von Glas für Aufschlußgefäße nicht möglich, so daß statt dessen PTFE oder PFA benutzt werden muß [32]. Bei Aufschlüssen in offenen Gefäßen besteht die Gefahr des Verlustes leichtflüchtiger Fluoride, wie die des Si, As und B. Andererseits können sich schwerlösliche Fluoride der Erdalkalimetalle bilden, die durch eine Zugabe von Borsäure gelöst werden können [40].

Mit verdünnter **HCl** lassen sich zahlreiche Carbonate, Oxide, Hydroxide, Phosphate, Borate und einige Sulfide lösen. Chlorokomplexe werden erst in stark salzsauren Lösungen gebildet. Die Sulfate von Sr, Pb und Ba sowie die Fluoride der Erdalkalime-

talle sind unlöslich. Ebenso können viele Silikate und hochgeglühte Oxide unter normalen Bedingungen nicht in HCl gelöst werden. Unter Verwendung von erhöhtem Druck werden in PTFE Gefäßen Al_2O_3 und SnO_2 jedoch aufgeschlossen [41].

Die stark oxidierende Wirkung von HNO_3 beruht auf der Bildung von NO_2 und NO aus dem Nitration. HNO_3 kann zum Lösen einiger Sulfide, sowie von Metalle mit einem Oxidationspotential unterhalb von 0,96 V (z.B.: Hg, Ag und Cu) verwendet werden. Fe, Cr, Al, In, Ta und Ti in metallischer Form werden jedoch wegen einer Oberflächenpassivierung von der Säure nicht angegriffen [1]. Auch lassen sich viele organische Proben mit Hilfe eines Druckaufschlusses mit HNO_3 mineralisieren [37, 42].

Für Aufschlüsse werden auch andere ternäre Säuren wie Perchlor-, Schwefel- und Orthophosphorsäure eingesetzt. In konzentrierter Form ist HClO_4 ein sehr starkes Oxidationsmittel, welches mit organischem Material explosionsartig reagieren kann, so daß meistens mit Gemischen von HClO_4 und HNO_3 oder H_2SO_4 gearbeitet werden muß. In verdünnter Lösung nimmt die oxidierende Wirkung jedoch stark ab. Verwendung findet HClO_4 beim Aufschluß von Stählen und Fe-Legierungen. Nur in konzentrierter Lösung wirkt H_2SO_4 oxidierend und sie wird zum Aufschluß von As-, Sb-, Sn- und Pb- Legierungen sowie zum Mineralisieren organischer Proben benutzt. Beim Einsatz von Schwefelsäure werden jedoch mit Ba, Sr, Ca und Pb schwerlösliche Sulfate gebildet. H_3PO_4 wird auch als Aufschlußmittel verwendet, z.B. bei der Bestimmung von zweiwertigem Eisen in Ferriten und Chromiten. Ein Nachteil ist, daß H_3PO_4 schwer zu reinigen ist und darüber hinaus nur schwer aus den Aufschlußlösungen zu entfernt werden kann. Beim Einsatz der Flammen-AAS führen die Säurerückstände zu Zerstäubungseffekten und im Falle der Graphitofen-AAS treten Untergrundstörungen auf.

Durch die Zugabe von H_2O_2 kann das Oxidationsvermögen von Mineralsäuren gesteigert werden und dieses wird beim Aufschluß organischen Proben verwendet. In Verbindung mit Fe^{2+} entsteht das sogenannte Fenton's Reagenz, bei dem sich oxidierende OH-Radikale bilden [1].

Oft kann eine komplex zusammengesetzte Probe mit einer Säure auch bei erhöhtem Druck nicht aufgeschlossen werden, so daß Säuremischungen benutzt werden. Oft wird Königswasser verwendet. Die Wirkung dieser Mischung aus drei Teilen an konzentrierter HCl und einem Teil an konzentrierter HNO₃ beruht zum einen auf der Bildung von Chlorokomplexen, sowie auf der Beschleunigung der Oxidation durch Entstehung von aktivem Chlor und Nitrosylchlorid. Oft wird HF zugesetzt, um den silikatischen Anteil der Probe zu lösen. Die Anwendungsmöglichkeiten von einigen Säuren und Säuregemischen sind in der Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5. Häufig verwendete Säuren bei Naßaufschlüsse [32]

Reagens	Gefäßmaterial	Einsatzgebiet
HF	Pt, PTFE, PFA Polyäthylen, Polypropylen, Glaskohlenstoff	Silicate
HF + HClO ₄	Pt, PTFE, PFA, Glaskohlenstoff	Silicate, Nb- und Ta-Metalle und Erze
HCl	Glas, Quarzglas, Porzellan PTFE, Glaskohlenstoff	Mineralien, Erze, Metalle, Oxide, Salze etc.
HNO ₃	Glas, Quarzglas, PTFE, Glaskohlenstoff	Cu, Ag, Bi, Pb, Cd, V, Legierungen, biologische Proben
HNO ₃ + HCl (1/3 : Königswasser)	Glas, Quarzglas, PTFE, Glaskohlenstoff	Au, Pt, Pd, Mo, Edelmetalle, Sulfide, Erze
H ₂ SO ₄	Glas, Quarzglas, PTFE, Glaskohlenstoff	Legierungen von As, Sb, Sn, Pb, Oxide, organische Substanzen
H ₂ SO ₄ + HNO ₃	Glas, Quarzglas	Metalle, Legierungen, Carbide, organische Substanzen
H ₂ O ₂ + HCl, H ₂ SO ₄ oder HNO ₃	Glas, Quarzglas	pflanzliche Proben

2.3.1 Mikrowellenassistierter Druckaufschluß

Für die Erwärmung der Aufschlußlösung und des Probengutes können zwei verschiedene Wärmeübertragungsmöglichkeiten genutzt werden. So ist auf der einen Seite die üblicherweise durch konvektive Wärmeübertragung, z. B. mit Hilfe von Heizplatten oder Öfen, zu nennen. Diese Art der Wärmeübertragung ist bei Aufschlüssen wenig effektiv, da das Reaktionsgemisch nicht effektiv und schnell genug beheizt wird. Dieses hängt damit zusammen, daß die durch Wärmestrahlung oder -leitung aufzuheizende Probe die thermische Energie nur über die im Verhältnis kleine Oberfläche einkoppeln kann, wie es in Abb. 2 links dargestellt ist. Hier findet der Wärmeaustausch nur über Konvektion statt, was nicht sonderlich effektiv ist, da die Energie nur über die im Verhältnis zur Masse des Reaktionsgemisches kleine Oberfläche abgegeben wird. Dieses führt bei konventionellen Aufschlußtechniken zu langen Aufheizzeiten.

Alternativ dazu kann von der Einkopplung von Mikrowellenenergie zur Beheizung Gebrauch gemacht werden. Von Koirtzjohann [43] et al. wurde in 1975 die Aufheizung von wässrigen Lösungen infolge der Absorption von Mikrowellenenergie bei Aufschlußverfahren vorgeschlagen. Seitdem hat sich diese Technik weiterentwickelt und immer mehr an Bedeutung gewonnen [44, 45, 46]. Beim mikrowellenassistierten Aufschluß wird die Wärmeenergie an alle heteropolaren Moleküle in der Lösung abgegeben, wie es in Abb. 2 rechts dargestellt ist. Das führt zu einer sehr schnellen und effektiven Aufheizung, da hier die Moleküle des Reaktionsgemisches die Energie direkt aufnehmen und nicht erst über ein Konvektionsvorgang an einer Wand die Wärmeenergie weitergegeben wird.

Die Mikrowellen werden in einem Magnetron erzeugt. Dort wird in einer zylindrischen Diode ein elektromagnetisches Feld zwischen der Anode und einer Glühkathode angelegt und die Energie nach Verstärkung durch Resonanzvorgänge angekoppelt.

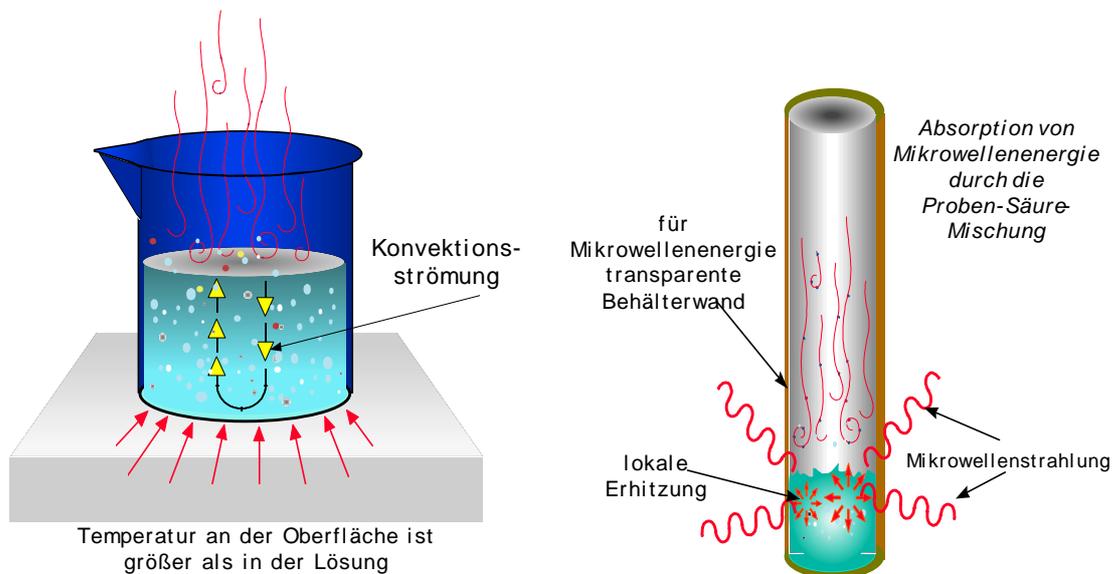


Abbildung 2. Wärmeübertragung durch Konvektion und Mikrowellen

Die Wärmeübertragung durch Mikrowellen basiert auf der Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit heteropolaren Molekülen. Im Mikrowellenfeld werden also die Ionen in die Richtung des elektromagnetischen Feldes bewegt und polarisierte Moleküle in Richtung der Feldlinien ausgerichtet. Im Wechselfeld ändert sich die Richtung der Ionenwanderung und die Ausrichtung der polarisierten Spezies mit der Frequenz der Mikrowelle. Als Frequenzen können die von den Behörden freigegebenen Frequenzen 915, 2450, 5800 und 22125 MHz verwendet werden. Bei der am meisten verwendeten Frequenz von 2450 MHz, wechselt ein polares Molekül $4,9 \cdot 10^9$ mal pro Sekunde seine Ausrichtung.

Die Antenne des Magnetrons befindet sich in einem rechtwinkligen, metallischen Wellenleiter. Bei einem geschlossenen System wird die Mikrowellenenergie bei einer Leistung von bis zu 1700 Watt durch den Wellenleiter in den Entladungsraum geleitet und dort mittels einer rotierender metallischer Antenne gleichmäßig in dem gesamten Raum verteilt [47]. Die Mikrowellenstrahlung durchdringt das Behältermaterial und erhitzt nur die Probe und das Aufschlußgemisch. Dies verursacht ein Rückflusseffekt an der kühleren nicht erwärmten Innenwand des Behälters [48]. Aufgrund der niedrigen Energie sind Mikrowellenstrahlen kaum in der Lage Molekülstrukturen zu ändern. Das Erwärmen einer Lösung durch Mikrowellen ist von deren Absorption beim Durch-

gang durch eine Stoff abhängig. Ein Maß für die Absorption der Mikrowellenenergie ist der sogenannte Dissipationsfaktor $\tan \delta$, welcher das Verhältnis des dielektrischen Verlustes ϵ'' zur Dielektrizitätskonstante ϵ' darstellt [49].

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{Gl. [5].}$$

Die Größe des Dissipationsfaktors eines Materials hängt von verschiedenen Faktoren ab, dabei spielt der Mechanismus der Energieeinkopplung eine große Rolle. Grundsätzlich werden zwei verschiedene Mechanismen betrachtet, zum einem die Ionenleitung und zum anderen die Dipolrotation.

Unter Ionenleitung versteht man die Ausrichtung und Wanderung von Ladungen in einem elektrischen Feld. Werden Ionen aber an dieser Bewegung gehindert, so kommt es zu einer Erwärmung, ähnlich wie bei der Widerstandsheizung. Je stärker die Stoß- oder Reibungsverluste sind, desto geringer ist die mögliche Mobilität. Große Ionen haben eine geringere Mobilität, genau wie es bei kleinen Ladungen und in hochviskosen Flüssigkeiten der Fall ist. Um so mehr Ionen in einer Lösung vorhanden sind, um so mehr werden im Feld der Mikrowelle beschleunigt und zu Stößen angeregt, welche dann für eine höhere Absorption von Energie verantwortlich sind und die Energieumwandlung beschleunigen.

Der zweite Mechanismus der Energieübertragung hängt zusammen mit der Möglichkeit eines Moleküls Dipolrotationen auszuführen. Mit der Frequenz der Mikrowelle wechselt sich ein sogenannter geordneter Zustand der Moleküle bei hoher Feldstärke mit dem ungeordneten. Für die Effizienz der Energieeinkopplung ist die Zeit verantwortlich, die die Moleküle brauchen, um vom geordneten Zustand in den ungeordneten Zustand zu gelangen. Diese Zeit wird als dielektrische Relaxationszeit (τ) bezeichnet und ist der Kehrwert der Winkelfrequenz der Mikrowellenenergie (ω).

$$\tau = 1/\omega \quad \text{mit } \omega = 2 * \pi * f \quad \text{Gl. [6].}$$

f = Mikrowellenfrequenz

Die Energie wird optimal in die Materie eingekoppelt, wenn die Relaxation von einem Ordnungs- in den Unordnungszustand mit der Frequenz des Auf- und Abbau des Mikrowellenfeldes geschieht. Die Wechselwirkung von Mikrowellen mit Materie kann, wie in Tabelle 6 wiedergegeben wird, drei verschiedene Auswirkungen haben.

Tabelle 6. Wechselwirkung von Mikrowellenenergie mit Materie

Stoffart	Reaktion auf die Mikrowelle	Auswirkung
Leiter	Reflexion	kein Aufheizen, Reflexion der Mikrowelle
Isolator	Durchlässig	kein Aufheizen, keine Absorption
Dielelektrikum	Absorption	Aufheizen

Wie schon vorher gesagt, liegt der Hauptvorteil der Mikrowellenbeheizung darin, daß die Energie im Gegensatz zur konventionellen Beheizung nicht über eine kleine Phasengrenzfläche übertragen werden muß, sondern direkt an die Moleküle oder Ionen übertragen wird. Dies resultiert zwangsläufig in einer höheren Aufheizgeschwindigkeit. Hieraus ergibt sich aber auch sofort der Nachteil, daß nur ionische oder am wenigsten polare Stoffe mittels Mikrowellenenergie erhitzt werden können. Dieser Nachteil steht wiederum dem Vorteil gegenüber, daß Werkstoffe als Tiegelmaterial eingesetzt werden können, die gegenüber der Mikrowellenenergie als transparent fungieren. Im Gegensatz hierzu sollte natürlich der $\tan \delta$ Wert (siehe Gleichung 5) der Aufschlußlösungen möglichst hoch sein. In der Tabelle 7 sind die $\tan \delta$ der häufigsten Gefäßwerkstoffe und einiger Lösungsmittel aufgelistet [50].

Tabelle 7. Dissipationsfaktoren verschiedener Materialien und Lösungsmittel

Material	$\tan \delta$	Lösungsmittel	$\tan \delta$
Quarzglas	6	H ₂ O	15700
Bor-Silicatglas	106	HCl (36%)	8600
Phosphat-Glas	460	H ₂ SO ₄ (96%)	13500
Corning-Glas	1260	HF (48%)	11000
Polyethylen (HD)	23	HNO ₃ (70%)	11000
Polypropylen	24	H ₃ PO ₄ (85%)	12000
Polystyrol	29	CH ₃ COOH (100%)	10500
Polycarbonat	32	HClO ₄ (20%)	12000
PTFE	17		
PFA	22		
PVDF	75		

Wegen ihrer Mikrowellenabsorptionsraten sind PFA und Quarz bevorzugte Materialien für Druckaufschlußsysteme.

2.4 Atomabsorptionsspektrometrie

Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) [51] beruht auf dem Prinzip, daß die Atome in der Lage sind, die elektromagnetische Strahlung ihrer Termübergängen korrespondierenden Atomspektrallinien zu absorbieren. Dadurch werden die Atome von einem Grundzustand in einen angeregten Zustand gehoben. Die Wellenlänge der dabei adsorbierten monochromatischen Strahlung hängt nach dem Planck'schen Gesetz mit der Energiedifferenz zwischen dem angeregten und Grundzustand zusammen. Bei der AAS wird die Absorption einer Primärstrahlung durch die sich in einem Absorptionsreservoir befindlichen Analytatomme gemessen, wobei die Extinktion nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz mit deren Konzentration zusammenhängt.

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

Gl. [7].

E : Extinktion ε : Extinktionskoeffizient

d : Schichtdicke c : Konzentration

Walsh legte in 1955 die Grundlagen zur Entwicklung einer der wichtigsten und nachweisstärksten Bestimmungsmethoden der analytischen Chemie [52], wie sie heute für die Bestimmung von Elementspuren unentbehrlich geworden ist. Die wesentlichen Komponenten der AAS-Apparatur sind eine Strahlungsquelle, eine Atomisierungseinrichtung und ein Monochromator.

Da der Absorptionskoeffizient für die Absorption von Resonanzstrahlung besonders hoch ist, soll die verwendete Strahlungsquelle die Resonanzlinie des zu bestimmenden Elements emittieren. Als Primärstrahler werden in der AAS insbesondere Hohlkathodenlampen (HKL) verwendet. Es kann sich dabei um Niederdruckentladungen in einem geschlossenen Glaszylinder, der mit Edelgasen bei einem Druck von wenigen mbar gefüllt ist, handeln. Die Kathode besteht aus dem zu bestimmenden Element oder beinhaltet dieses. Diese Entladungen werden bei 1 - 20 mA betrieben. Die bei der Glimmentladung im Inneren der hohlförmigen Kathode gebildeten energiereichen Gasionen schlagen aus der Hohlkathodenwand Metallatome aus, die bei ihrer Anregung das elementspezifische Emissionsspektrum ausstrahlen. Diese Emissionslinien sind sehr schmal. Für einige flüchtige Elemente wie As, Sb oder Te werden elektrodenlose Entladungslampen (EDL) verwendet.

Um aber freie Atome im Grundzustand zu erhalten, muß die Probensubstanz in einer Atomisierungseinrichtung atomisiert werden. Dieses kann in einer Flamme geschehen, bei der mittels eines pneumatischen Zerstäubers die flüssige Probe als Aerosol eingebracht wird. Da bei der Flammen AAS die Effizienz von pneumatischen Zerstäubern niedrig und die Verweilzeiten in der Flamme kurz sind, reicht diese Methode für eine effiziente Atomisierung oft nicht aus. Durch die Verwendung eines Graphitofens können diese Einschränkungen der Effizienz der Probendampferzeugung wesentlich verändert werden. So hat sich die AAS mit der elektrothermischen Verdampfung als sehr

nachweisstarke Methode für Elementbestimmungen entwickelt. Für elektrothermische Atomisierung wird meistens ein Graphitrohrföfen eingesetzt. Die Temperatur des Graphitrohrföfens durchläuft ein Temperaturprogramm. Nachdem ein Volumen an Probenlösung von 10-200 μL in den Ofen gebracht wird, wird die Flüssigkeit während eines "Trockenschritts" (90-120 $^{\circ}\text{C}$) getrocknet. Die Temperatur beim anschließenden "Veraschungsschritt" muß so gewählt werden, daß eine thermische Zerstörung und eine Verflüchtigung der Matrix gewährleistet ist. Die dazu erforderliche Temperatur ist von der Thermochemie der in der Probe vorhandenen Elemente abhängig und muß je nach Element und Matrix kritisch erarbeitet werden. Der dritte Schritt des Temperaturprogramms beinhaltet die "Atomisierung" des zu bestimmenden Elementes. Innerhalb von einigen Sekunden müssen Temperaturen erreicht werden, bei denen das zu bestimmende Element als Atom vorliegt. Die dazu erforderlichen Temperaturen liegen zwischen 1000 $^{\circ}\text{C}$ (für flüchtige Elemente) und 2700 $^{\circ}\text{C}$ (für refraktäre Elemente). Bei einem abschließenden "Ausheizschritt" wird, um Rückstände zu entfernen, das Graphitrohr für einige Sekunden bis auf 2800 $^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Durch den Einsatz von pyrolytisch beschichteten Graphitrohren kann die Lebensdauer dieser Graphitrohre aber auch das Nachweisvermögen beträchtlich erhöht werden. Techniken zur direkten Atomisierung von festen Proben wurden besonders bei der Analyse von biologische Proben eingesetzt [53]. Während die Nachweisgrenzen in der Flammen AAS für die meisten Elemente bei 1-200 ng/mL liegen, können mit der Ofen AAS Nachweisgrenzen im Bereich von 0,1 - 1 ng/mL erhalten werden. Allerdings können bei der Analyse von realen Proben aufgrund der thermochemischen Eigenschaften der zu bestimmenden Elemente und der Probenmatrix Störungen auftreten. Um dieses zu minimieren muß das Temperaturprogramm optimiert werden. Ideal wäre es hierbei, die störenden Elemente während des Atomisierung vorangehenden Veraschungsschrittes eliminieren zu können. Um eine noch genauere Bestimmung der Konzentration eines Elementes in einer Probe mit komplexen Matrix durchführen zu können, kann auch nach dem Zugabeverfahren kalibriert werden. Auch soll dafür Sorge getragen werden, daß eindeutige Analysensignale erhalten werden. Die chemischen Interferenzen können durch den Einsatz von Matrixmodifiern teilweise beseitigt werden. Dabei wird die Probenmatrix durch eine thermodynamische Reaktion oft in eine refraktäre Substanz oder in eine flüchtige Substanz umgewandelt, so daß sie bei der Atomisierung des Analyten nicht verflüchtigt bzw. bereits verflüchtigt ist.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Analysen mittels der Ofen-AAS kann in der Atomisierung der Probe im Graphitrohr liegen. Da das Rohr bis zur Atomisierung schnell aufgeheizt wird, befindet sich die Probe nicht in einem räumlichen und zeitlichen thermischen Gleichgewicht mit der Rohrwand. Hierdurch kann es zu Unterschieden in der Atomisierung an verschiedenen Orten im Graphitrohr kommen, die zu Doppelpeaks führen. Durch den Einsatz einer L'vov-Plattform [54], welche in das Rohr eingeklemmt ist und in die die Probe in eine Mulde injiziert wird, kann die Atomisierung solange verzögert werden, bis sich das gesamte Rohr in einem thermischen Gleichgewicht befindet.

Für Elemente die flüchtige Hydride bilden, können um das Nachweisvermögen zu steigern, auch sogenannte Hydridtechniken verwendet werden. Mit dieser Technik können die Analyte nämlich vollständig und matrixfrei in das Atomreservoir gebracht werden. Die Hydride werden durch eine Reduktion von Elementen wie As, Se, Ge usw. mit naszierendem Wasserstoff gebildet. Meistens verwendet man eine Natriumborhydrid-Lösung, die in ein starkes Säuregemisch geleitet wird. Dabei entstehen Hydride, die in einer beheizten Quarzküvette gelangen und dort thermisch zersetzt werden. Bei der Hydridtechnik können Störungen durch die Anwesenheit unterschiedlicher Konzentrationen an organischen Verbindungen aber auch durch die Anwesenheit der zu bestimmenden Elemente in unterschiedlichen Wertigkeiten beobachtet werden. Die Kaltdampftechnik wird zur Bestimmung von Quecksilber eingesetzt. Die mit modernen Geräten erreichbaren Nachweisgrenzen liegen bei 0,1 – 0,001 µg/L [55].

In der AAS können systematische Fehler durch eine Streuung der Primärstrahlung an Aerosolen und an Molekülen oder von nicht elementspezifischer Absorption vorgerufen werden. Um diese Interferenzen zu korrigieren, kann eine Kompensation mittels Kontinuumstrahlers oder durch Ausnutzen des Zeemann-Effekts eingesetzt werden. Bei der Untergrundkompensation mittels einer Deuterium-Bogenlampe wird mit Hilfe eines rotierenden Sektorspiegels in rascher Folge die Strahlung der HKL und die Strahlung der Deuteriumlampe durch das Atomreservoir geleitet. Nach dem Durchgang werden die Absorptionen der beiden Strahlungen gemessen. Hierbei nimmt man an, daß die Untergrundabsorption kontinuierlich verläuft. Auch der Zeemann Effekt kann für die Untergrundkompensation ausgenutzt werden. Es ist bekannt, daß in einem transversalen Magnetfeld Spektrallinien in ihre π - und σ - Komponenten aufgespaltet werden. Die σ -

Komponenten sind in ihrer Wellenlänge gegenüber der nicht aufgespalteten Linie verschoben, nicht aber die π -Komponenten. Daher kann man durch eine getrennte Erfassung der σ - und π -Komponenten einmal die Brutto- und einmal die elementspezifische Absorption erfassen. Durch Messung der Absorption für die σ -Komponente ohne und mit einem longitudinalen Magnetfeld können die Untergrund- und die Linienbeiträge ebenfalls getrennt erfaßt werden. Auch kann das Magnetfeld an der Strahlungsquelle oder an der Atomisierungseinrichtung angelegt werden.

Die Vorteile der AAS können vor allem voll genutzt werden beim Einsatz elementspezifischer Strahlungsquellen, welche die Spektrallinien des zu bestimmenden Elementes mit niedriger Breite emittieren. Die interessierenden Spektrallinien müssen mit Hilfe eines Monochromators ausgesondert werden und die Intensitäten mit Hilfe von Photovervielfachern gemessen werden. Es werden üblicherweise Monochromatoren eingesetzt, die eine Fokallänge von 0,1 - 0,4 m besitzen und deren spektrale Spaltbreite bei 0,1 nm liegt [56].

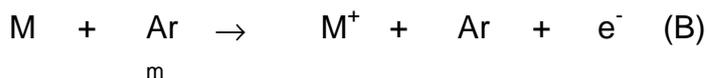
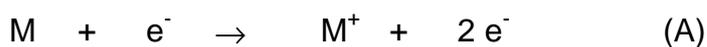
2.5 Atomemissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppeltem Plasma

Als Quelle für die Atomemissionsspektrometrie (OES) von flüssigen Proben wird heute das induktiv gekoppelte Plasma (ICP) sehr viel eingesetzt. Es wurde in 1964 von Greenfield [57] sowie in 1965 von Wendt und Fassel [58] erstmalig erwähnt. Die ersten kommerziellen Geräte wurden bereits 1975 erhältlich. Beim ICP wird die Hochfrequenzenergie eines Generators, bei einer Leistung von bis zu 4kW und einer Frequenz von 20 - 50 kHz in ein Gas eingekoppelt und es bildet sich ein 5000 - 10000 K heißes Plasma. Als Plasma werden Gase bezeichnet, deren Moleküle oder Atome zu einem gewissen Grad ionisiert wurden. Ein Plasma kann erst bei einer genügend großen Anzahl von Elektronen, die ihre Bewegungsenergie durch Stöße auf andere Teilchen des Plasmas übertragen, erhalten werden. Nur dann können die zur Atomisierung und Ionisierung der Analyten erforderlichen hohen Temperaturen realisiert

werden. Die meisten analytischen Plasmen werden in Argon betrieben, wobei man davon ausgeht, daß für die Anregungs- und Ionisierungsprozesse im Plasma, neben Ionen und Elektronen auch metastabile Atome maßgeblich an den Wechselwirkungsprozessen beteiligt sind.

Die vorhandenen Ladungsträger nehmen Energie aus dem elektromagnetischen Feld auf und übertragen diese auf andere Partikel. Dabei heizt sich das Entladungsgas so auf, daß es über eine Vielzahl von Einzelprozessen zur Verdampfung, Dissoziation, Anregung und Ionisation der zu analysierenden Probe kommt [59].

Die Ionisation des in das heiße Plasma hineingebrachten Probenmaterials erfolgt über verschiedene Mechanismen, bei denen die Elektronenstoßionisation (A), die Penning-Ionisation (B) und die Umladungsprozesse dominieren.



Eine ICP-Atomemissionspektrometer besteht aus einem Generator zur Erzeugung der notwendigen Energie für den Betrieb des Plasmas, einem Probenzuführungssystem, einer Plasmafackel und ein optisches Spektrometer.

Beim Probenzuführungssystem muß aus der Probensubstanz ein Aerosol erzeugt werden, dessen Atome im Plasma unter kontrollierten Bedingungen angeregt bzw. ionisiert werden können. Die Anforderungen an ein Probenzuführungssystem hängen von der Beschaffenheit und dem Aggregatzustand der zu analysierenden Probe ab. So können feste Proben mittels Laserverdampfung oder Funkenabtrag in ein Aerosol überführt und somit ohne vorherigen Aufschluß oft direkt mittels Plasmaspektrometrie analysiert werden. In dem hier zu betrachtenden Fall der Lösungsanalyse muß aus der Probenlösung mittels eines Zerstäubers ein Aerosol gebildet werden, wovon die Eigenschaften einen entscheidenden Einfluß auf die erzielbaren analytischen Ergebnisse hat. Hauptaufgabe des Zerstäubers ist es aus der Probenlösung ein möglich feindispersives Aerosol zu erzeugen, welches anschließend und eventuell unter Ver-

wendung eines Trägergases in das Plasma transportiert und dort ionisiert werden kann. Bei der ICP-OES werden am meisten pneumatische Zerstäuber verwendet. Die mittlere Teilchengröße des Aerosols im Falle dieser Zerstäuber beträgt ca. 10 µm. Für den Transport der Probenflüssigkeit zum Zerstäuber wird oft eine peristaltische Pumpe verwendet, während bei freiansaugenden pneumatischen Zerstäubern der Venturi-Effekt ausgenutzt werden kann. Die Aerosolausbeute der pneumatischen Zerstäuber liegt meistens bei ca. 1- 2%. Die am häufigsten benutzten Zerstäuber sind in Abb. 3 dargestellt [56]. Besonders häufig wird der konzentrische Zerstäuber (*Meinhard*-Zerstäuber, Abb. 3A) eingesetzt. Nachteilig bei diesem Zerstäuber wirken sich hohe Salzkonzentrationen und bei ungelösten Partikeln die Neigung zur Verstopfung der Kapillare aus. Eine Förderung der Probenflüssigkeit mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe ist nicht unbedingt notwendig, führt aber in der Regel zu einer Verbesserung der Signalstabilität. Der *Cross-Flow*-Zerstäuber (auch *Knierohr*-Zerstäuber genannt, Abb. 3b) besteht aber aus zwei austauschbaren und justierbaren Kapillaren und besitzt eine ähnliche Zerstäubungscharakteristik wie der konzentrische Zerstäuber. Bei dieser Art der Zerstäubung ist der Einsatz einer peristaltischen Pumpe zur Probenzuführung unbedingt erforderlich. Zur Analyse von Proben mit einem hohen Salzgehalt oder ungelösten Partikeln, ist der *Babington*-Zerstäuber sehr geeignet (Abb. 3c), da die Probenlösung hier nicht durch eine dünne Kapillare gepumpt werden muß. Der Ultraschallzerstäuber zeichnet sich gegenüber den vorher erwähnten pneumatischen Zerstäubern aus (Abb. 3d) hat eine um den Faktor 5 höhere Zerstäubereffizienz von ca. 10 %. Die Zerstäubung beruht hier auf der Tatsache, daß die Ultraschallwellen auf die Oberfläche der Flüssigkeit einwirken und davon kleine Tröpfchen ablösen, die dann ein Aerosol bilden. Aufgrund der hohen Feuchte des Aerosols muß aber der Zerstäubung eine Desolvatisierung nachgeschaltet werden, da sonst ein reibungsloser Betrieb des Plasmas nicht möglich ist.

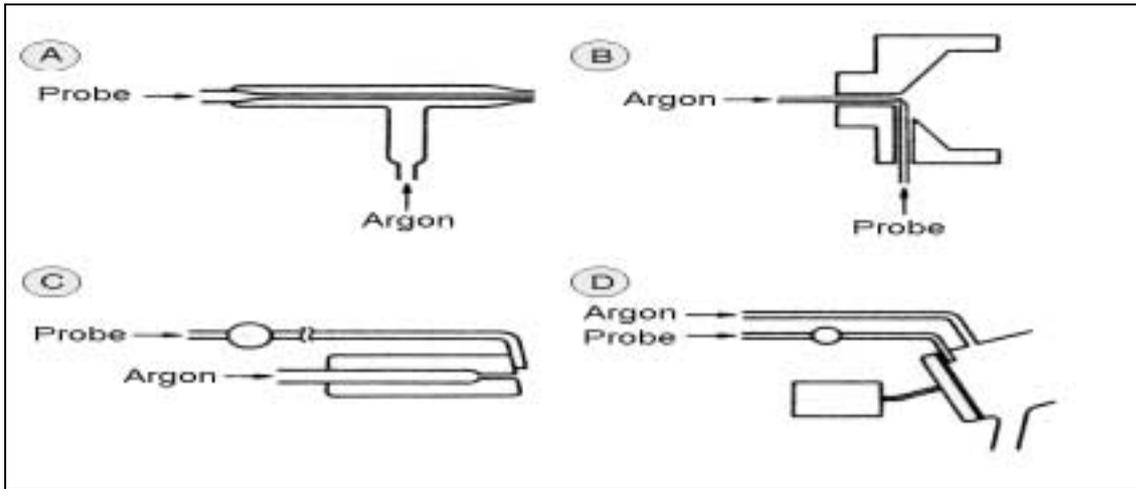


Abbildung 3. Verschieden Zerstäubertypen für die ICP

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete hydraulische Hochdruckzerstäubung (HHPN = Hydraulic High Pressure Nebulization), als Neuentwicklung eine Alternative zur pneumatischen Zerstäubung, ist durch eine hohe Effizienz gekennzeichnet. Als Einsatzbereiche für einen solchen Zerstäubers ist auch die Zerstäubung von Lösungen mit hoher Salzkonzentrationen und hoher Viskosität zu nennen. Der prinzipielle Aufbau einer solchen Hochdruckzerstäubereinheit, wie er durch Berndt in 1988 [60] zuerst beschrieben und für die Flammen AAS vorgeschlagen wurde, ist in Abb. 4 dargestellt.

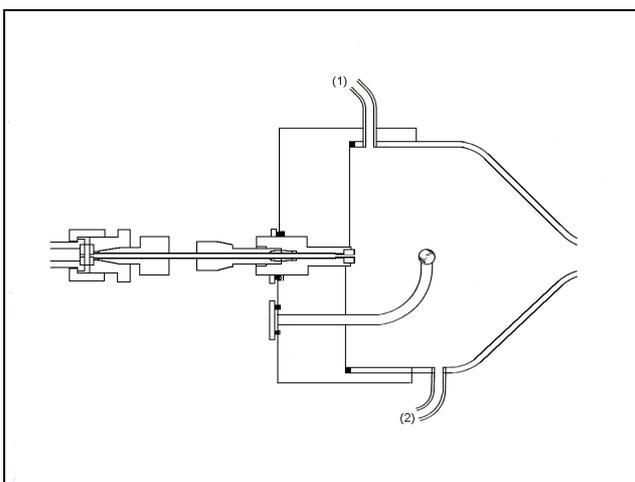


Abbildung 4. Hydraulische Hochdruckzerstäubung, 1 = Gaszuführung, 2 = Ablauf, 3 = Düse und 4 = Vorfilter

Bei der hydraulischen Hochdruckzerstäubung wird die Analysenlösung mittels einer HPLC Pumpe mit einem konstanten Fluß (z. B. 1,4 ml/min) durch eine kreisrunde Öffnung in einem Düsenplättchen von 10 – 30 µm Durchmesser gepreßt, wobei sich ein Flüssigkeitsdruck von bis zu 200 bar aufbaut. Nach dem Durchtritt der Lösung durch die Düse entspannt sich der Flüssigkeitsstrom spontan und es bildet sich ein feiner Niederdruckaerosolstrahl. Mit Hilfe eines Konverterkörpers wird der Aerosolstrahl weiter aufgeweitet und das Aerosol dann mittels eines Trägergases in das Plasma eingeleitet [61]. Mit Hilfe eines Ti-Siebfilter wird die Düse vor Verstopfungen durch in der Lösung vorhandener Partikel geschützt. Die Effizienz dieses Zerstäubers liegt mit ca. 30% sehr hoch. Wegen der hohen Feuchtebelastung muß auch hier nach der Zerstäubung eine Desolvatisierung des Aerosols vor seiner Einleitung in das Plasma erfolgen [60, 62, 63]. Ein weiterer Vorteil der Hochdruckzerstäubung besteht darin, daß aufgrund des apparativen Aufbaus eine einfache „on-line“-Kopplung mit der ICP-OES mit allen Arten von Fließsystemen möglich wird. Beispielsweise kann zur Matrixabtrennung bzw. Voranreicherung oder für chromatographische Zwecke zwischen der HPLC-Pumpe und dem Zerstäuber eine Trennsäule vorgesehen werden [62, 64].

2.6 Speziation von Chrom

Da sich die drei- und sechswertigen Verbindungen von Chrom in ihrem biologischen und toxikologischen Verhalten stark unterscheiden, müssen in der analytischen Chemie Methoden entwickelt werden, die eine Speziation von Chrom ermöglichen, um somit Fragestellungen aus dem arbeitsmedizinischen, toxikologischen und umweltrelevanten Bereichen bearbeiten zu können [65, 66]. So wurden in den letzten Jahren viele verschiedene Verfahren für die Bestimmung von Chrom in seinen unterschiedlichen Wertigkeiten in der Literatur beschrieben. Insbesondere ist das Problem der Bestimmung des Chrom in seinen Wertigkeiten bei Proben mit komplexen Matrices unzureichend gelöst [67, 68]. Die bis jetzt entwickelten Verfahren zur Speziation von Chrom haben verschiedene Grundlagen und lassen sich in folgende Gruppen einteilen [9]:

- Verfahren auf der Basis von Mitfällungsreaktionen
- Elektrochemische Verfahren
- Verfahren auf der Basis von Komplexbildungsreaktionen mit anschließender Extraktion und spektroskopischer Detektion
- chromatographische Verfahren

Diese hier aufgeführten Prinzipien zur Speziation von Chrom sind allerdings bis jetzt nur bei wässrigen Proben angewendet worden. So zeigen sich bei der Speziation von Chrom aus festen Proben Schwierigkeiten auf die später im Detail noch eingegangen wird.

2.6.1 Speziation von Chrom in wässrigen Proben

Bei der Erarbeitung von Methoden zur Speziation von Chrom in wässrigen Proben wurde in den letzten Jahren häufig von elektrochemischen Verfahren, von der Bestimmung von Komplexen von Chrom nach deren Extraktion oder von Trennungen mittels „Reversed-Phase“ Hochdruckflüssigkeitschromatographie (RP-HPLC) und anschließender Bestimmung mit verschiedenen Detektionsverfahren gebrauch gemacht. Ebenfalls wurden häufig Kopplungen der Ionenchromatographie mit spektroskopischen Methoden verwendet.

Bei der quantitativen Bestimmung von Cr (III) und Chromat wird üblicherweise eine der einzelnen Spezies bestimmt, während die andere durch Differenzbildung zu der Gesamtkonzentration an Chrom berechnet wird. Wie in den „Deutschen Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung“ beschrieben, kann das Chromat nach Komplexbildung spektralphotometrisch bestimmt werden. Nach einer Oxidation von Cr (III) wird der Gesamtchromgehalt analog bestimmt [69]. Dieses Verfahren ist sehr zeitaufwendig und in seinen Nachweisgrenzen sowie im linearen Bereich sehr beschränkt. Für Analysen im Routinebetrieb müssen Verfahren bereitgestellt werden, die eine On-line Speziation sowie eine Bestimmung der Spezies in einem Analysenschritt ermöglichen. So beschrieben z. B. Pacey et al. [70] ein Verfahren zur Bestimmung von Cr

(VI) mit 1,5 Diphenylcarbazid unter Verwendung der Fließinjektionstechnik (FIA). Der lineare Bereich liegt bei diesem Verfahren zwischen 0,5 und 40 mg/L. Ein Verfahren bei dem beide Cr Spezies unter Einsatz der Fließinjektionsanalyse nacheinander bestimmt werden, wurde durch Ruz et al. [71] beschrieben. Der Arbeitsbereich für die Bestimmung von Chrom liegt bei diesem Verfahren zwischen 0,2 und 10 mg/L. Niedrigere Nachweisgrenzen werden mit einem Verfahren, welches von Trojanowicz et al. [72] vorgestellt wurde erhalten. Hier wird nach einer Trennung der beiden Spezies mittels Ionenaustauschchromatographie eine Bildung des Cr-Diphenylcarbazon in einen Fließinjektionssystem realisiert. Die Bestimmung erfolgt spektralphotometrisch und die Nachweisgrenzen liegen bei 10 µg/L.

Mitfällungsmethoden haben den Vorteil hoher Anreicherungsfaktoren von 2-3 Größenordnungen und sie können somit sowohl für die Ultrapurenanalyse als auch für Speziesbestimmungen eingesetzt werden [9]. Da sie durchweg im mittleren pH-Wert angewendet werden, ist die Gefahr des Verlustes der Speziesinformationen oft geringer als bei anderen Verfahren. Durch den hohen Anreicherungsfaktor wird die Methode daher für ultraspurenanalytischen Bestimmungen bei der Wasseranalyse im Meer- und Oberflächenwasser eingesetzt. Es werden Nachweisgrenzen im unteren µg/L Bereich erreicht [73 - 74, 75, 76, 77, 78]. Als Mitfällungsreaktion zur wertigkeitsspezifischen Bestimmung von Chrom erwies sich die Fällung des Cr (III) als Hydroxid besonders geeignet. Als Fängersubstanzen haben sich Al(OH₃) und Fe(OH₃) bewährt [79, 80]. Dagegen kann eine Mitfällung von Cr (VI) an schwerlöslichen Sulfaten, wie z. B. Ba- oder Pb - Sulfat durchgeführt werden [9]. Zur Bestimmung der verbleibenden Spezies kann die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), die optische Emissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES) oder die Spektralphotometrie nach Reaktion mit 1,5 Diphenylcarbazid verwendet werden.

Da sich die verschiedene Cr (III) und Cr (VI) - Verbindungen elektrochemisch unterschiedlich verhalten, zählt die Elektrochemie zu den wenigen wirklich wertigkeitsspezifischen Methoden. Infolge Ihrer Flexibilität und Vielfalt [81] finden elektrochemische Methoden einen breiten Anwendungsbereich. Die am häufigsten eingesetzte elektrochemischen Methode zur Speziation von Cr ist die Adsorptions-Differential-Puls-Voltametrie. An der tropfenden Quecksilber-Elektrode (HMDE) kann die

wertigkeitsselektive Bestimmung von Chrom in Meer- und Oberflächenwasser gut durchgeführt werden, da sich die Elektrodenoberfläche ständig erneuert. Hier können Nachweisgrenzen bis in den unteren $\mu\text{g/L}$ Bereich erreicht werden [82, 83].

Extraktionsverfahren sind die am weitesten verbreiteten Anreicherungsverfahren bei der Analyse umweltrelevanter Proben. Sie werden verwendet, um einerseits den Analyten von der Matrix abzutrennen und andererseits eine Aufkonzentration des Analyten zu erreichen. Die beiden wichtigsten Methoden für die Speziesanalyse bei wässrigen Proben sind die flüssig-flüssig Verteilung (LLE) und die Festphasenextraktion (SPE) [84]. Bei der Trennung können eine Vielzahl an Komplexbildnern eingesetzt werden. Große Bedeutung kommen dabei den Dithiocarbamatderivaten wie z.B. dem Ammonium-Diethyldithiocarbamat (DDTC) und Ammonium-Pyrrolidindithioat zu. Anwendung finden aber auch 8-Hydroxy-Chinolin und flüssige Anionentauscher wie Amberlite LA-2. Als Extraktionsmittel werden dabei Methylisobutylketon (MIBK) oder Chloroform eingesetzt [77, 85, 86]. Auch bei diesem Verfahren kann dann die Bestimmung einer Spezies z. B. mit der F - AAS geschehen, wobei die andere Spezies durch Differenzbildung aus dem Gesamtgehalt bestimmt werden kann. Die Nachweisgrenzen bei den LLE-Verfahren liegen typischerweise bei $0,01 \mu\text{g/L}$.

In den letzten Jahren hat sich die SPE zu einem leistungsfähigen Verfahren für die Speziesanalyse entwickelt. Sie ermöglicht zwar nur geringere Anreicherungsfaktoren verglichen mit der LLE, bietet aber mit ihrer einfachen Handhabung die Möglichkeit zur Automatisierung [84, 87]. Sperling et al. [88] entwickelten ein kontinuierliches Verfahren, bei dem Cr (VI) selektiv Dithiocarbamate bildet und diese mittels SPE aufkonzentriert werden. Die so erhaltenen Nachweisgrenzen liegen für Gewässer im unteren ng/L Bereich. Dieses Verfahren ist zwar automatisierbar, hat aber den Nachteil, daß hier Cr (III) über Differenzbildung berechnet werden muß.

Bei der Spurenanalyse von Chrom sind die Nachweisgrenzen chromographische Methoden niedriger und sie liegen bei Gewässern im unteren $\mu\text{g/L}$ Bereich. Auch für die Speziesbestimmung haben diese Methoden einen hohen Stellenwert. Mit Chromatographie bezeichnet man eine Vielzahl von physikalisch-chemischen Trennverfahren, mit denen Substanzgemische aufgrund der unterschiedlichen Verteilung

oder Adsorption der einzelnen Stoffe zwischen einer mobilen und stationären Phase, getrennt werden [89]. Es können sowohl Verteilungsgleichgewichte als auch Adsorptionsgleichgewichte zur Trennung genutzt werden. Eine systematische Klassifizierung der verschiedenen chromatographischen Trennmethode richtet sich nach dem Aggregatzustand dieser beiden Phasen und ist in Tabelle 8 wiedergegeben.

Tabelle 8. Aggregatzustände bei den verschiedenen chromatographischen Methoden (G = Gas, L = Liquid, S = Solid, C = Chromatographie)

Mobile Phase	stationäre Phase	Verfahren
Flüssigkeitschromatographie:		
Flüssig	est	LSC
Flüssig	lüssig	LLC
Gaschromatographie:		
Gasförmig	est	GSC
Gasförmig	lüssig	GLC

Neben der Einteilung nach den verwendeten Phasen sind auch Gliederungen nach der Ausführungsart gebräuchlich. Dabei unterscheidet man nach Säulenchromatographie, Dünnschichtchromatographie, Papierchromatographie und Gaschromatographie [90]. Die ersten chromatographischen Verfahren wurden von Runge beschrieben. Er führte schon vor ca. 150 Jahren die Auftrennung von Farbstoffgemischen an Filterpapieren durch. Als Begründer der eigentlichen Chromatographie gilt der Russe Tswett, der im Jahr 1903 grüne Blattpigmente durch Adsorption an einer stationären festen polaren Phase auftrennen konnte. Die Grundlagen für die Dünnschichtchromatographie wurden in 1938 durch Izmailov und Schraiber entwickelt [91]. Im Jahre 1952 publizierten Martin und James die ersten Arbeiten zur Gaschromatographie [92].

Der bedeutendste Vorteil liegt bei den chromatographischen Verfahren in ihrer Kopplungsmöglichkeit mit unterschiedlichen elementspezifischen Detektionsmethoden. Die Bestimmung der Species von Chrom nach ihrer Trennung mittels Gaschromatographie (GC)

erfolgt häufig nach der von β -Diketonaten, da der zugehörige Komplex einen geringen Dampfdruck aufweist [93, 94]. Weiterhin ist auch eine gaschromatographische Trennung über die Cr-Dithiocarbamat-Komplexe möglich. So wird hier das Bis(Trifluorethyl)-dithiocarbamat als Komplexbildner eingesetzt, da hierbei ein Bildung eines sauerstoffhaltigen Cr(III)-Chelates als Nebenprodukt vermieden wird [95]. Bei beiden genannten Verfahren besteht aber aufgrund der langen Reaktionszeit bei hohen Temperaturen die Gefahr der Veränderung der Spezieszusammensetzung infolge von möglichen Redoxreaktionen mit Matrixbestandteilen. Anwendung finden die gaschromatographischen Bestimmungsverfahren von Chrom bei der Wasseranalyse und bei der Analyse von biologischen Materialien (z.B. Blut, Urin) [9, 94, 96].

Die aus der Flüssigkeitschromatographie entwickelte Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC=High Performance Liquid Chromatographie) basiert auf den Arbeiten von Horvath, Knox und Scott [97]. Die HPLC gehört seit der Entwicklung von Säulen mit hoher Trennleistung zu den wichtigsten Trennmethoden der modernen instrumentellen Analyse. Zwischen den verschiedenen Arten der Flüssigkeitschromatographie wird (Abb. 5) anhand der Polarität der stationären und mobilen Phase unterschieden.

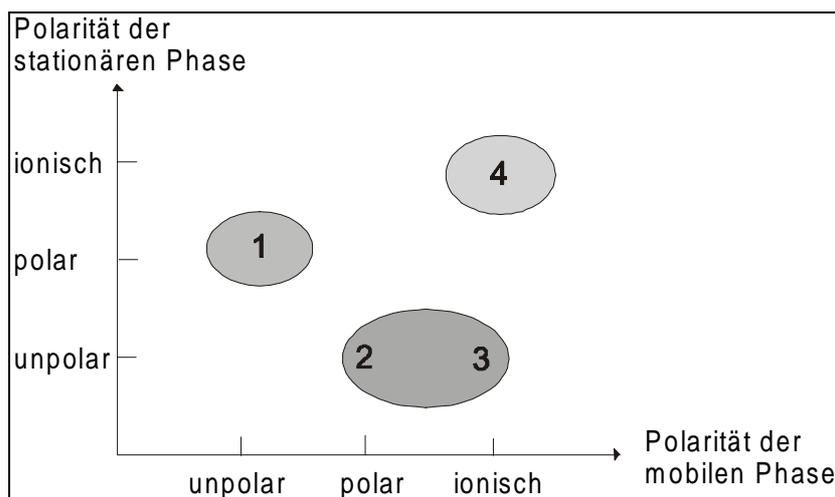


Abbildung 5. Verschiedene Methoden der Flüssigkeitschromatographie; (1 = Normalphasenchromatographie, 2 = Chromatographie in der Umkehrphase (reversed-phase-chromatographie), 3 = Ionenpaarchromatographie, 4 = Ionenchromatographie)

Für die Bestimmung von Spezies von Chrom weist die Flüssigkeitschromatographie viele Möglichkeiten auf, da neben der HPLC in der Umkehrphase auch die Ionenchromatographie in Betracht kommt. Bei der HPLC in der Umkehrphase können Komplexe von Chrom erzeugt werden, die entweder durch Extraktion oder direkt auf der Säule getrennt und anschließend detektiert werden. Je nach Anforderungen werden als stationäre Phase Aluminiumoxid, Kieselgel oder chemisch modifiziertes Kieselgel verwendet. Als mobile Phase eignen sich Acetonitril, Tetrahydrofuran oder Wasser/Methanol-Gemische. Die Detektion kann spektralphotometrisch, fluorimetrisch oder mit atomspektrometrischen Methoden erfolgen. Für die selektive Bestimmung von Cr(III)-Verbindungen werden 8-Hydroxychinolin, Tropolon Derivate und Pyridylazo-Derivate als Komplexbildner verwendet [98, 99]. Cr (VI) Verbindungen werden häufig in einem pH-Bereich $< 4,5$ mit Dithiocarbaminaten komplexiert [100, 101]. Neben den Methoden, welche auf eine Spezies beschränkt sind, lassen sich auch Cr(III) und Cr(VI)-Verbindungen aus einem Gemisch auch simultan als Dithiocarbamate mittels RP-HPLC bestimmen. Bei diesem Verfahren liegen die Nachweisgrenzen im unteren $\mu\text{g/L}$ Bereich und ein linearer Bereich erstreckt sich bis zu 5 mg/L [102].

Die Ionenchromatographie (IC) ist ein Teilgebiet der Flüssigkeitschromatographie und hat sich nach der Einführung durch Small, Stevens und Baumann 1975 [103] schnell zu einer eigenständigen und vielseitig einsetzbaren Trennmethode für unterschiedliche ionische Spezies entwickelt. Sie basiert auf drei verschiedene Trennmechanismen, die auch zugleich die Grundlage für die Nomenklatur bilden [90, 104].

Bei der **Ionenpaarchromatographie** beruht die Trennung vorwiegend auf einer Adsorption der zu trennenden Analyten an der stationären Phase. Als stationäre Phase wird hierbei ein völlig neutrales Polystyrol/Divinylbenzol-Harz verwendet. Mit dieser Methode ist die Trennung von Metallkomplexen und von oberflächenaktiven Anionen wie auch Kationen möglich. Bei diesem Verfahren muß aber dem Eluenten noch ein Moderator (Modifier) und ein Ionenpaarreagenz zugesetzt werden. Die physikalisch-chemischen Phänomene, die dem Retentionsmechanismus zugrunde liegen, sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch Gegenstand der Forschung [90].

Bei der **Ionenausschlußchromatographie** wird ein sulfonierter Kationenaustauscher auf Polystyrol/Divinylbenzol-Basis als stationäre Phase verwendet. Diese sehr robuste Methode basiert auf den sogenannten donnan oder sterischen Ausschluß sowie auf die Adsorption und es können organische Säuren geringer Säurestärke, Aminosäuren, Carbonate und Borate getrennt werden [90].

Bei der **Ionenaustauschchromatographie** handelt es sich um eine Trennmethode bei der ein Ionenaustauschprozeß zwischen der mobilen Phase und der an der stationären Phase gebundenen funktionellen Austauscherguppen stattfindet. Bei hydrophoben Ionen tragen auch Adsorptionseffekte zum Trennmechanismus bei. Mit dieser Methode kann sowohl eine Trennung von Kationen als auch von Anionen erfolgen. Im Gegensatz zu der klassischen Trennung durch Säulenchromatographie, bei der stationäre Phasen auf Basis von Kieselgel verwendet werden, setzt man in der modernen Ionenchromatographie Trägergerüste aus organischen Materialien auf der Basis polymerer Kunststoffe ein. Als Trägermaterial wird dabei häufig ein Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol verwendet, wie es in Abb. 6 dargestellt wird [105]. Diese Verbindungen zeichnen sich durch eine gute mechanische Stabilität und eine hohe pH-Stabilität (von 0 bis 14) aus.

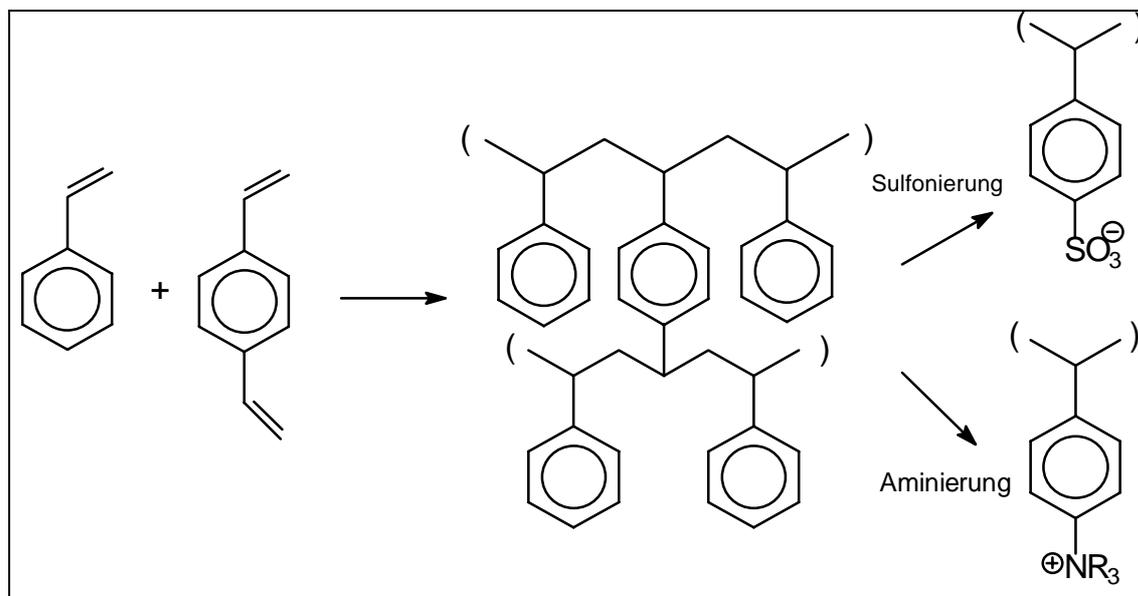


Abbildung 6. Austauschgrundgerüst mit funktionellen Gruppen

Im Fall eines Anionentauschers wird durch nachträgliche Aminierung des Harzes eine quarternäre Ammoniumbase erzeugt, welche dann die Austauschfunktion übernimmt. Im Falle des Kationentauschers fungiert eine Sulfongruppe als funktionelle Gruppe. In der Umgebung der funktionellen Gruppe, welche eine fixierte Ladung trägt, befindet sich ein entsprechendes Gegenion, so daß die Gruppe nach außen hin elektrisch neutral ist. Während der chromatographischen Trennung wird dieses Gegenion durch ein Analytation aus der mobilen Phase ausgetauscht und das Analytation an der stationären Phase zurückgehalten. Infolge der differenzierten Affinität der zu trennenden Analytionen zur stationären Phase können die einzelnen Komponenten der Probe getrennt und anschließend detektiert werden. Dieser Austauschvorgang ist für jede Ionenspezies durch ein entsprechendes Ionenaustauschgleichgewicht charakterisiert, welches die Verteilung eines jeden Analyten zwischen mobiler und stationärer Phase bestimmt. Für ein beliebiges Anion A^- gilt:



Bei dem A das Probeanion und E das Eluentanion (Gegenion) ist. Der Selektivitätskoeffizient K_A ergibt sich so als:

$$K_A = \frac{[A^-]_{\text{stat}} \times [E^-]_{\text{mob}}}{[A^-]_{\text{mob}} \times [E^-]_{\text{stat}}} \quad \text{Gl. [9].}$$

Durch die Auftragung des detektierten Signals gegen die Zeit wird die Elutionskurve, auch Chromatogramm genannt, erhalten. Im idealen Fall sieht die Elutionskurve aus wie in Abb. 7 wiedergegeben. Es gibt einen Injektionspeak, der durch eine Veränderung des Eluenten nach der Totzeit (t_0) entsteht. Die Retentionszeit wird als $t_{R,n}$ bezeichnet, wobei n die Numerierung des Peaks ist. Ein solcher Peak besitzt eine Netto-retentionszeit (t_R), eine Peakhalbwertsbreite ($w_{0,5}$) und eine Peakbasisbreite (w_b)

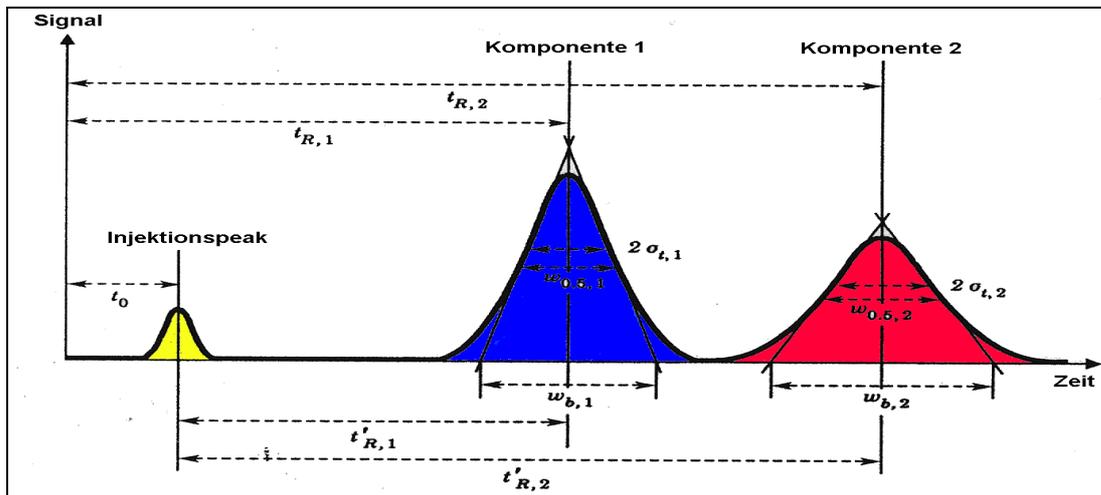


Abbildung 7. Chromatogramm für ein Gemisch mit 2 Komponenten und die charakteristischen Parameter

Bei dem Vorliegen symmetrischer Elutionsprofile kann die Form chromatographischer Peaks annähernd durch eine Gaußkurve beschrieben werden. Innerhalb der Retentionszeit erreicht das Konzentrationsmaximum für eine injizierte Substanz das Ende des Trennsystems. Über die Retentionszeiten lassen sich bei einer konstanten Flußrate die entsprechenden Volumina (Totvolumen, Retentionsvolumen und Nettoretentionsvolumen) errechnen. Quantitative Analysenergebnisse werden durch Auswertung der Peakflächen bzw. Peakhöhen erzielt, welche jeweils den Konzentrationen proportional sind [90].

Bei der Trennung der beiden interessierenden Chromspezies verwendet man handelsübliche Anionentauscher, auf dem das relativ große, zweifach negativ geladene Chromat-Anion festgehalten und von den anderen Anionen sowie von den anderen Kationen getrennt wird. Als Laufmittel dient meist verdünnte Natriumcarbonatlösungen. Die Detektion kann über eine Leitfähigkeitsmessung erfolgen. Die Nachweisgrenze liegt im unteren mg/L-Bereich [9, 106]. Diese Methode kann aber durch den Einsatz selektiver und empfindlicher Detektionsmethoden (AAS, ICP-OES oder ICP-MS) im Hinblick auf die Nachweisgrenze wesentlich verbessert werden, so daß sich die Nachweisgrenzen in den unteren µg/L Bereich verschieben lassen [9, 107-110] 108, 109, 110]

2.6.2 Speziation von Chrom in festen Proben

Im Gegensatz zu wässrigen Proben, für die eine Reihe Verfahren zur Speziation von Chrom erarbeitet wurden und Anwendung finden, existieren bisher kaum zuverlässige Methoden zur wertigkeitselektiven Bestimmung von Chrom in festen Proben. In festen Proben, wie Böden, Sedimenten, Schlämmen oder Stäuben, kommt Chrom in seinen unterschiedlichen Wertigkeiten vor [111]. Allgemein unterteilt man bei Chromverbindungen in austauschbare ionogene Verbindungen, die in anorganischen oder organischen Komplexen gebunden sind, und die an andere oxidischen Verbindungen wie Mineralen oder Huminstoffen adsorbiert oder in schwerlösliche Verbindungen (z.B. Oxide) gebunden sind.

Die Hauptschwierigkeit bei solchen festen Proben liegt vor allem darin, die Probe so zu behandeln, daß eine Bestimmung der Spezies überhaupt möglich ist und dieses ohne daß dabei durch chemische Reaktionen die Speziesinformation verändert wird.

In den Arbeiten zur Speziation von Chrom in festen Proben wird hauptsächlich von verschiedenen Verfahren zur Extraktion von Chrom in seinen verschiedenen Verbindungen Gebrauch gemacht. Dabei werden verschiedene Extraktionsmittel eingesetzt, wobei es sich meist um verdünnte Lösungen anorganischer Salze handelt. Das Auslaugen wird mit Hilfe von unterschiedlichen Prozessen wie Schütteln, Erhitzen oder durch Behandlung mit Ultraschall in seiner Effizienz gesteigert. So beschreiben Tessier et al. [112] eine sequentielle Extraktion zur Abtrennung verschiedener Analyten aus Sedimenten mittels fest-flüssig-Verteilung. Hierbei werden die Extrakte in fünf Gruppen unterteilt, nämlich in die austauschbaren Verbindungen, Verbindungen gebunden an Carbonaten, Verbindungen gebunden an Fe- und Mn-Oxide, Verbindungen gebunden an organischen Substanzen und den dann verbleibenden Rückstand. Die erhaltenen Lösungen können dann mit den entsprechenden Bestimmungsmethoden, wie z. B. AAS oder ICP-OES analysiert werden. Diese Methode bietet aber keine Möglichkeit zur Speziation von Chrom, kann aber Hinweise auf die Bindungsform der verschiedenen Verbindungen geben. In weiteren Arbeiten wurde diese Methode zur Bestimmung von verschiedenen Metallen in Böden, Schlämmen und Sedimenten modifiziert [111, 113].

Für die Extraktion der einzelnen Cr-Species wurden in der Literatur zahlreiche Verfahren beschrieben, bei denen meist das leichtlöslichere Chrom (VI) extrahiert wird. Als Extraktionsmedium kommen z. B. Acetat-Puffer-Lösungen [114, 115], ammoniakalische Ammoniumchlorid-Puffer mit EDTA [116], Phosphat-Puffer-Lösungen, Natriumcarbonat/Natriumhydroxid-Lösungen [117] und verdünnte Essigsäure und EDTA Lösungen zum Einsatz [118]. Die Bestimmung des extrahierten Chroms erfolgt mit der AAS oder spektralphotometrisch nach einer Reaktion mit Diphenylcarbazid.

Bei der Erarbeitung von geeigneten Verfahren zur Speziation von Chrom in festen Stoffen, zeigt sich immer wieder als Hauptproblem, daß kaum Standardreferenzmaterialien für die Überprüfung der Verfahren erhältlich sind. So versuchte zwar Solano et al. [119] ein Referenzmaterial für Cr (III)- und Cr (VI) - Verbindungen in Böden herzustellen, doch es zeigte sich, daß die Cr (VI) Verbindungen in dieser Probenmatrix nicht stabil waren.

2.7 Bewertung von Analyseverfahren

Um die Leistungsfähigkeit eines Analysenverfahrens zu bewerten, bedient man sich analytischer Güteziffern. Diese Güteziffern geben die Möglichkeit und Grenzen eines Analysenverfahrens an [120, 121]

Bei einem Analysenverfahren bilden die mit Hilfe eines Detektors registrierten Signale häufig Peakst. Die quantitative Auswertung der Signale erfolgt durch Ermittlung der Peakflächen oder der Peakhöhen. Hierbei wird davon ausgegangen, daß die Peakhöhe h oder die Peakfläche F unter einem Peak innerhalb des linearen Bereiches direkt proportional zur bestimmenden Substanzmenge ist. Die Bestimmung über die Peakhöhe ist jedoch nur sicher anwendbar, wenn die Peakform über das zu betrachtenden Konzentrations- und Zeitintervall hinweg konstant ist. Daher stellt die Auswertung über die Peakhöhe meist ein schnelles und einfaches Näherungsverfahren da. Eine präzise quantitative Bestimmung erfolgt meistens über die Peakfläche und ist in den meisten heute verwendeten Auswerteeinheiten mit softwaremäßig vorgesehen.

Für eine statistische Bewertung bei Analysen werden die folgenden Größen verwendet:

Bei Wiederholungsmessungen ergibt sich der Mittelwert aus einer Anzahl von Einzelmessungen F_i und Ihrer Peakfläche x_i als:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n_i} \quad \text{Gl. [10].}$$

Unter der Voraussetzung einer Gaußverteilung der Meßwerte wird die Standardabweichung für n_i Meßwerten gegeben durch:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n_i - 1} \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Gl. [11].}$$

Die relative Standardabweichung wird gegeben durch:

$$\sigma_r = 100 \times \frac{\sigma}{\bar{x}} \quad \text{Gl. [12].}$$

Um nun aus bekannten Konzentrationen c und den erhaltenen Signalen eine unbekannte Konzentration zu berechnen, wird erst mit Hilfe der linearen Regression eine Kalibrierfunktion der Form $y = a x + b$. Für a und b gelten folgende mathematische Beziehungen:

$$a = \frac{\sum y_i - b + \sum x_i}{n} \quad \text{Gl. [13].}$$

$$b = \frac{n \times \sum (x_i \times y_i) - \sum x_i \times \sum y_i}{n \times \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad \text{Gl. [14].}$$

Hierbei ist n die Anzahl der Werte (x_i, y_i) und x_i, y_i Wertepaare, wobei y_i der Meßwert (Peakfläche F_i) und x_i die Konzentrationen der einzelnen Kalibrierprobe sind.

Der Korrelationskoeffizient r für die Kalibriergerade wird gegeben durch:

$$r = \frac{n \times \sum x_i y_i - \sum x_i \times \sum y_i}{\sqrt{(n \times \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2) \times (n \times \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2)}} \quad \text{Gl. [15].}$$

Die Empfindlichkeit eines Meßverfahrens wird durch die Steigung der Kalibriergerade (dA/dx) gegeben. Die Nachweisgrenze c_L ist die niedrigste Konzentration, wobei sich das Meßsignal mit einer vorgegebenen statistischen Sicherheit noch vom Blindwert unterscheidet [121]. Die in dieser Arbeit angegebenen Nachweisgrenzen wurden nach dem 3σ-Kriterium bestimmt und über die reziproke Empfindlichkeit errechnet:

$$c_L = \left(\frac{dA}{dx} \right)^{-1} 3 \sqrt{2} \sigma_B \quad \text{Gl. [16].}$$

3 Experimenteller Teil

Im Rahmen dieser Arbeit zur Bestimmung von Chrom und seinen Spezies in Böden werden zunächst der mikrowellenassistierte Aufschluß in geschlossenen Gefäßen zum Lösen der zu analysierenden Proben erarbeitet und durchgeführt. Weiter wurde eine Bestimmung des interessierenden Elementes Chrom mittels Graphitofen-AAS

und ICP-OES ausgearbeitet und anhand eines Standardreferenzmaterials validiert. Nach der Bestimmung des Gesamtgehaltes an Chrom in den zu untersuchenden Proben wurden Bestandteile der Bodenmatrix mit den unterschiedlichen Cr-Spezies dotiert und dann nach einem Aufschluß der adsorbierte und der nicht adsorbierte Anteil bestimmt, um so Aussagen über den immobilisierten Anteil zu bekommen. Nach Bestimmung der Gesamtgehalte an Chrom die Ionenchromatographie mit der ICP-OES als elementspezifische Detektionsmethode optimiert und die Ergebnisse des gesamten Verfahrens mit denen von zur Zeit noch gültigen, aber arbeitsaufwendigen DIN Verfahren verglichen.

3.1 Bestimmung des Gesamtgehaltes von Chrom

Im Gegensatz zu dem bei der Boden- und Abfallanalyse üblichen Verfahren der Auslaugung der Böden mit Königswasser nach DIN-38414-S7, wird hier für die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Chrom im Boden ein Komplettaufschluß erarbeitet.

3.1.1 Entwicklung eines mikrowellenassistierten Druckaufschluß von Bodenproben

Für den Mikrowellenassistierten Aufschluß der Bodenproben bei erhöhten Druck wurde das Gerät MDS 2100 der Fa. CEM verwendet, das über eine integrierter Druck- und Temperatursteuerung verfügt. Dieses System hat eine maximale Leistung von 930 Watt, die in Abstufungen von 1% eingestellt werden kann und es arbeitet bei einer Frequenz von 2450 MHz. Die Aufschlußzeit ist dabei frei wählbar. Die Programmierung eines mehrstufigen Aufschlußprogrammes ist möglich, wobei vorgegebene Druck- und Temperaturwerte gezielt angesteuert werden. Neben den normalen Programmschritten sind auch zwei spezielle Programmvarianten durchführbar. So steht mit der Programmvariante „Time-to-temperature“ eine gezielte Ansteuerung einer Temperatur zur Verfügung, die automatisch die höchstzulässige steuerbare Behälterdruckbelastbarkeit als oberstes Limit vorgibt. Während der zweiten Variante „Time-to-

pressure“ wird die Temperaturbelastbarkeit der Behälter als Obergrenze vorgegeben und der Aufschluß hiernach gesteuert. Bei dem eingesetzten Aufschlußsystem können auf einen Drehteller bis zu 6 Hochdruckbehälter (Heavy Duty Vessels) simultan eingesetzt werden. In Abb. 8 wird der Aufbau eines HDV Referenzbehälters zur Messung des Temperatur- und Druckverlaufes während des Aufschlusses wiedergegeben.

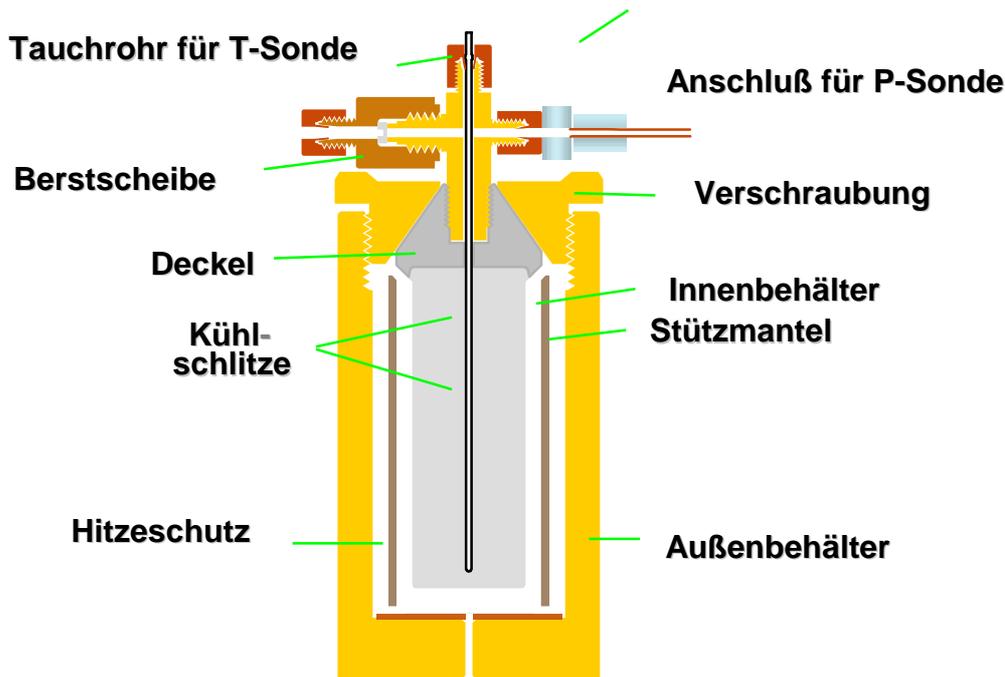


Abbildung 8. HDV Aufschlußbehälter

Der HDV Behälter besteht aus drei Schalen, bei dem die Außenschale aus Polypropylen angefertigt ist. Der eigentliche, innere Aufschlußbehälter ist aus Hostaflon-TFM™ gefertigt, einem modifizierten Polytetrafluoroethylen-Derivat, welches sich durch eine besonders porenarme, gas- und flüssigkeitsundurchlässige Oberfläche auszeichnet. Dieser ist zur Stabilisierung mit einem Stützmantel aus Glasfaser-Ultem®-Verbundmaterial umgeben. Das Behältervolumen liegt bei 100 mL. In den Deckeln ist eine Sicherheitsmembran eingesetzt, um die Behälter bei einem, über den zulässigen Maximaldruck hinausgehenden, plötzlichen Druckanstieg zu schützen. In einem Referenzbehälter wird durch den Deckel ein Saphiertauchrohr geführt, welches

es erlaubt, eine fiberoptische Sonde zur Temperaturmessung einzubringen. Vom Hersteller wird empfohlen die Arbeitstemperatur nicht über 200°C und den Druck nicht über 41 bar zu wählen.

Bei der Optimierung des Aufschlusses wird auf eine vollständige Lösung der zu untersuchenden Probe gezielt. Weiterhin sollen die benötigten Säuremengen auf ein Minimum beschränkt werden, um möglichst wenig Matrixeffekte in den anschließenden Bestimmungsverfahren berücksichtigen zu müssen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zur Optimierung des Aufschlusses eine Bodenprobe aufgeschlossen und analysiert, die von einem Gelände stammt, die als Altlast eingestuft wurde. Auf diesem Gelände stand ein Betrieb, der Metallverarbeitung betrieb. Dieses ist ein üblicher Boden, wie er als Probe täglich in einem Routinelabor anfällt. Für den mikrowellenassistenten Druckaufschluß von Böden werden in der Literatur verschiedene Verfahren beschrieben, bei denen unterschiedliche Säuremischungen verwendet werden. Die Mischungen machen meistens von Königswasser Gebrauch. Weiter wird oft Flußsäure zugesetzt, um den silikatischen Anteil zu lösen und als zusätzliches Oxidationsmittel zur Zerstörung des organischen Anteils wird Wasserstoffperoxid verwendet. Wegen des normalerweise hohen Ca- Anteils in Böden wird nach dem Aufschluß zur Säuremischung oft Borsäure zugegeben und kurz erhitzt, um das sich gebildete CaF_2 wieder in Lösung zu bringen. Dies geschieht nach [122]:



H

In der Tabelle 9 sind einige Säuremischungen aufgeführt, die bisher erfolgreich zum Aufschluß von Böden eingesetzt wurden.

Tabelle 9. Säuregemische zum Aufschluß von Böden, Sedimenten, Gesteinen und Klärschlämmen und die bestimmten Elemente.

Säure-Gemisch	Einsatzgebiet	Bestimmte Elemente	Lit.
HNO ₃ /HF	Böden, Sand, Klärschlämmen		[123]
HNO ₃ /HF	Böden, Klärschlamm	Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni, Ti, Zn	[124]
HNO ₃ /HF	Sand, Quarzit	Si	[125]
H ₂ SO ₄ /HF	Silikatisches Gestein	Li, Rb, Cs	[126]
H ₂ SO ₄ /HF	Silikatisches Gestein	Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ba, Li, Be, Cu, V, Zn	[127]
HClO ₄ /HF	Silikatisches Gestein	Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Ti, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Li, Ni, Sr, Ta, V, Y, Zn, W	[128]
HNO ₃ /HCl/HF	Sedimente	Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mn, Ni, Pb, Zn	[129]

Die ersten Aufschlußprogramme mit dem MDS 2100 wurden in Anlehnung an die oben aufgeführten Aufschlußverfahren durchgeführt. Hierbei wurden HNO₃/HCl/H₂O₂/HF Gemische eingesetzt und die Aufschlußqualität visuell beurteilt. Eingesetzt wurde dabei ein bei 105°C getrockneter Standardboden, der mittels einer Kugelmühle feingemahlen worden ist. Es wurde solange gemahlen, bis ein Pulver mit einer Körnung von kleiner 2 µm erhalten wurde. In Anlehnung an bisher durchgeführte Arbeiten wurden mehrstufige Tempertur/- Druckprogramme erarbeitet, bei dem eine Voroxidation der organischen

Bestandteile bei verschiedenen Temperaturen und ein Aufschluß der Probe bei 190°C durchgeführt wurde. Zur Bindung des überschüssigen HF und zur Lösung des CaF₂ wurde jedem Aufschluß nach der ersten Abkühlphase noch einmal mit 30 ml einer kalten gesättigten wässrigen Lösung von Borsäure versetzt und noch einmal mittels Mikrowelle für 10 min. auf 140°C erhitzt. Die eingesetzten Säuren, die Einwaage und die visuellen Ergebnisse sind in Tabelle 10 aufgeführt. Hierbei bedeuten: ++ =großer Rückstand, + = geringer Rückstand, - = kein Rückstand

Tabelle 10. Auflistung der Aufschlussversuche mit Parametern und Ergebnissen

Mischung	1	2	3	5	5	6	7
Einwaage [mg]	100	100	100	100	200	200	300
HNO ₃ [ml]	6	6	8	8	8	8	8
HCl [ml]	2	2	3	3	3	3	3
H ₂ O ₂ [ml]	2	2	1	1	1	3	3
HF [ml]	1	3	3	3	3	3	6
1. Stufe							
Temp. [°C]	90	90	90	90	90	90	90
Ramp [min]	5	5	5	5	5	5	5
Hold [min]	5	5	5	5	5	5	5
2. Stufe							
Temp. [°C]	125	125	125	125	125	125	125
Ramp [min]	5	5	5	5	5	5	5
Hold [min]	5	5	5	5	5	10	10
3. Stufe							
Temp. [°C]	190	190	190	190	190	190	190
Ramp [min]	5	5	5	5	5	5	5
Hold [min]	20	20	20	30	30	30	40
Ergebnis	++	+	+	-	+	-	-

Die Untersuchungsergebnisse zeigten, daß die Mischung Nr. 7 bei der die höchste Einwaage eingesetzt wurde, mit der dort dargestellten Säuremischung und einer anschließenden Komplexierung mit Borsäure als Optimum anzusehen ist. Durch die

Möglichkeit die aktuelle Temperatur und Druck durch eine softwaremäßige Anbindung des MDS 2100 an eine Computer zu transferieren, ist es möglich sich die Aufschlusskurven anzusehen, um danach dann, wenn nötig, Veränderungen im Aufschlussprogramm vornehmen zu können. In Abbildung 9 ist die Druck- / Temperaturkurve des mikrowellenassistierten Aufschlusses der Bodenprobe nach dem in der Tabelle 10 wiedergegeben optimalen Aufschlussbedingungen und der dort als optimal ermittelten Säuremischung gegen die Aufschlusszeit aufgetragen. Es zeigt sich, daß bei einer maximalen Temperatur von 190 °C sich ein korrespondierender Druck von 12 bar einstellt, was deutlich unter den Belastungsgrenzen der HDV Behälter liegt.

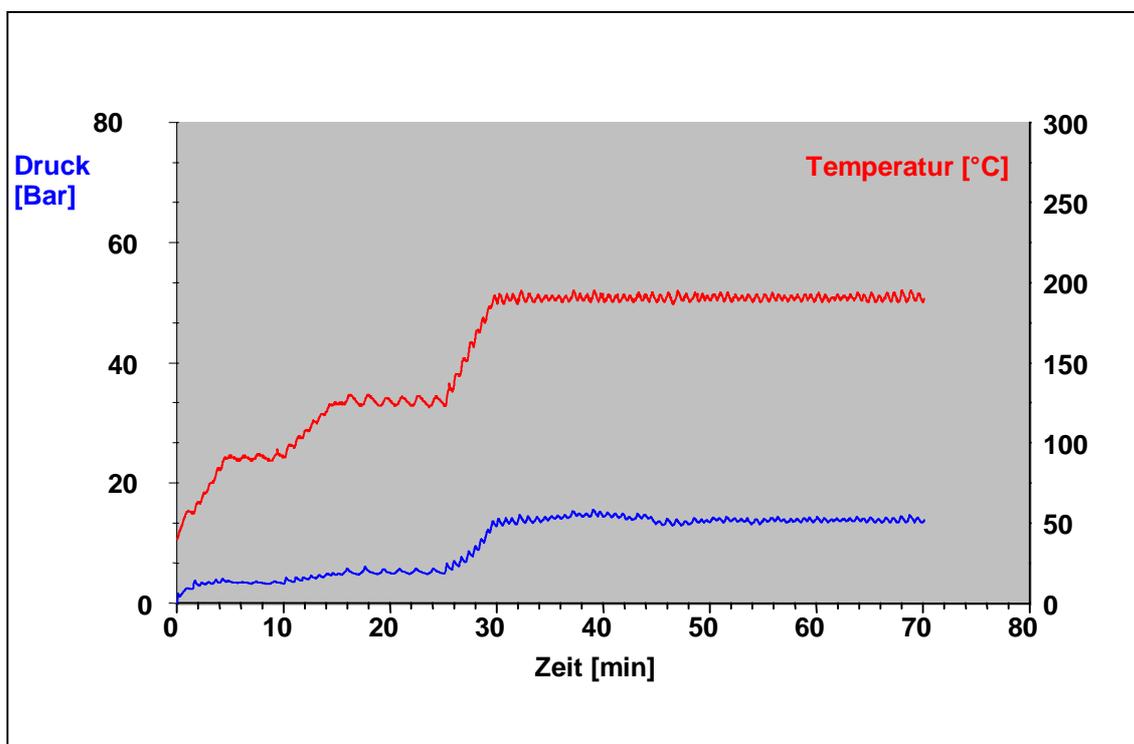


Abbildung 9. Aufschlussverlauf einer Bodenprobe im mikrowellenassistierten Aufschlussystem MDS 2100

3.1.2 Bestimmung des Gesamtchromgehaltes mittels AAS

Die Cr-Bestimmung wurde mittels einer Ofen-AAS durchgeführt. Die instrumentellen Parameter sind in Tabelle 11 wiedergegeben.

Tabelle 11. Instrumentelle Parameter für die Graphitofen-AAS

Parameter	Einstellungen
Probenvolumen	20 µL
Wellenlänge	357,9 nm
Spektrale Bandbreite	0,2 nm
Interner Gasfluß	300 ml/min Argon
Primärstrahler	Cr - HKL
Lampenstrom	10 mA
Untergrundabsorption	Deuterium

Als Atomreservoir wurde ein Graphitrohrföfen, der sich nahezu im thermischen Gleichgewicht befand, eingesetzt. Es wurden pyrolytisch beschichtete Graphitrohre eingesetzt und die Probe wurde auf eine L'vov Plattform gebracht [130]. Für die Bestimmung von Chrom wurde von folgendem Temperaturprogramm ausgegangen [131]. 20µL Probe wurden in den Ofen injiziert und während 60 s bei 100°C getrocknet. Danach wurde während 20 s eine Veraschung durchgeführt und ein anschließender Atomisierungsschritt bei 2700 °C für 3 s nachgeschaltet. Bei diesem Temperaturprogramm wurde bei der betrachteten Probenmatrix ein eindeutigen Peak erhalten, der gut auszuwerten war. Insbesondere die hohe Atomisierungstemperatur hatte aber zur Folge, daß schon nach ca. 20 Messungen ein deutlicher Signalabfall und ein Zerstören des Graphitrohres bemerkt werden konnte. Dieses Programm wurde dann wie in Tabelle 12 angegeben modifiziert, so daß ebenfalls noch ein gut auszuwertender Peak erhalten wird. Insbesondere nach einer Verlängerung des Veraschungsschrittes und einer Erhöhung der Veraschungstemperatur wurde ein eindeutiger Peak erhalten. Bei einer Verringerung der Atomisierungstemperatur konnte die Lebensdauer des

Graphitrohres auf ca. 200 Bestimmungen verlängert werden, was im normalen Lebensdauerbereich ein Graphitrohres liegt.

Tabelle 12. Optimiertes Temperaturprogramm

	Temperatur	Ramp [s]	Time Hold [s]	Time Ar-Fluß [ml/min]
Trocknung	120	15	10	300
Veraschung	950	10	25	300
Atomisierung	2550	1	6	0
Ausheizen	2800	1	3	300
Abkühlen	20	15	5	300

Bei den Analysen mittels GF-AAS wurde nach dem Zugabeverfahren kalibriert, da die Proben aufgrund Ihrer Zusammensetzung und der recht großen Säuremenge, die zum Aufschluß eingesetzt wurde, eine komplexe Matrix besitzten. Ferner wurde $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ als Matrixmodifizier eingesetzt [132] Die Additionslösungen wurden aus einer Probenlösung und einer Cr-Standardlösung [1mg/L] in Meßkolben, die vorher mit verdünnter HNO_3 ausgespült wurden so angesetzt, daß die Dotierungen 15, 30 und 45 $\mu\text{g/L}$ betragen. Zur Bestimmung des Gehalts an Cr wurden insgesamt 12 Aufschlüsse gemacht und jeweils 5 Wiederholungsmessungen durchgeführt. Der Gehalt an Chrom im Standardboden liegt bei $145 \pm 2,2$ mg/kg. Die Nachweisgrenze (3σ -Kriterium) [120], in den Aufschlußlösungen, beträgt 2,4 $\mu\text{g/L}$, was bei den Bodenproben mit einer Einwaage von 300 mg in einer Aufschlußlösung von 100 ml mit 0,8 mg/kg übereinstimmen würde.

Zur Überprüfung der Richtigkeit des Verfahrens wurde eine zertifizierte Bodenprobe unter den gleichen Bedingungen wie die untersuchte Bodenprobe aufgeschlossen und analysiert. Für diese Probe liegt der Richtwert für die Konzentration an Chrom bei $75 \pm 10,4$ mg/kg. Bei dem Standardreferenzmaterial handelt es sich um einen kalkhaltigen Boden des „Community Bureau of Referenc“ (BCR 141). Tabelle 13 zeigt die Zusammensetzung dieses Bodens.

Tabelle 13. Zusammensetzung des Standardbodens BCR 141:

Oxid	mg/g
SiO ₂	42,58
CaO	17,98
MgO	1,16
Al ₂ O ₃	10,56
TiO ₂	0,47
Fe ₂ O ₃	3,74
P ₂ O ₅	0,16
Na ₂ O	0,43
K ₂ O	1,56

Eine Bodenprobe mit einem zertifizierten Cr-Konzentration ist nicht erhältlich. In Tabelle 14 sind die Ergebnisse der Analysen wiedergegeben. Der Mittelwert dieser Ergebnisse ergibt eine Gesamtkonzentration von $74 \pm 1,8$ mg/kg. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem angegebenen Richtwert überein.

Um nun zu überprüfen, in wie weit der Aufschluß ebenfalls für andere überwachungs-pflichtige Reststoffe einzusetzen ist, wurde mit dem gleichen Aufschlußprogramm das Standardreferenzmaterial „City Waste Incineration Ash“ des BCR mit der Nummer 176 aufgeschlossen, bei dem der Cr-Gehalt zertifiziert ist. Dieses wurde nach dem gleichen Aufschlußprogramm aufgeschlossen, wie die vorher beschriebenen Bodenproben und Chrom nach gleichen Temperaturprogramm mit der Ofen-AAS bestimmt. Der Zertifizierte Gehalt liegt bei 863 ± 30 mg/kg. In der Tabelle 15 sind die Ergebnisse der Bestimmungen mit der AAS aufgelistet. Bei den Bestimmungen ergibt sich ein Mittelwert von 572 ± 21 mg/kg, welcher ein Minderbefund zum Standardreferenzmaterial von 35% darstellt. Um nun auszuschließen, daß es sich dabei um einen systematischen Fehler handelt, der auf die GF-AAS zurückzuführen ist, wurden die Proben ebenfalls mit der ICP-OES analysiert.

Tabelle 14. : Ergebnisse der Analyse der Bodenprobe BCR 141

Aufschluß	Einwaage	µg/L	Verdünnung	Volumen Meßkolben	mg/kg
1	0,314	80	3	100	76
2	0,289	71	3	100	73
3	0,294	76	3	100	77
4	0,295	74	3	100	75
5	0,276	67	3	100	72
6	0,326	81	3	100	74
7	0,317	79	3	100	74
8	0,324	82	3	100	75
9	0,312	81	3	100	77
10	0,298	71	3	100	71
11	0,321	81	3	100	75
12	0,279	69	3	100	74

Tabelle 15. Ergebnisse der Analyse der Flugaschenprobe BCR 176

Aufschluß	Einwaage	µg/L	Verdünnung	Volumen Meßkolben	mg/kg
1	0,289	65	25	100	562
2	0,279	62	25	100	555
3	0,341	74	25	100	542
4	0,312	74	25	100	592
5	0,284	68	25	100	598
6	0,295	65	25	100	550
7	0,314	72	25	100	573
8	0,335	76	25	100	567
9	0,315	78	25	100	619
10	0,297	67	25	100	563
11	0,314	72	25	100	573
12	0,298	69	25	100	578

3.1.3 Bestimmung des Gesamtchromgehaltes mittels ICP-OES

Zur Absicherung wurde auch eine Bestimmung von Chrom mittels ICP-OES durchgeführt. Für die Untersuchungen stand das ICP-OES Gerät der Fa. Varian, Liberty 200, zur Verfügung. Die analytischen Eigenschaften und somit die Leistungsfähigkeit der ICP-OES hängen aber von einer Vielzahl von Faktoren ab. Um bestmögliche Bedingungen für die Bestimmungen zu erhalten, müssen die Betriebsparameter der ICP-OES mit kritischem Sinn betrachtet werden. Neben dem zeitaufwendigen „Trial and error“ Verfahren im Falle der vielen Betriebsparameter sind Simplex Verfahren zur simultanen Optimierung mehrerer Faktoren sehr geeignet. Die Basic Simplex Methode wurde schon im Jahr 1962 von Spendley et al. für analytische Zwecke eingeführt [133]. Unter dem Begriff Simplex versteht man eine geometrische Figur die $(n+1)$ Eckpunkte hat, wenn n die Anzahl der zu optimierenden Parameter ist. Für jeden Eckpunkt (Vertex) wird die Antwortfunktion ermittelt und auf ein Maximum optimiert. Durch Spiegelung der Vertices führt diese Prozedur in wenigen Schritten zum Optimum. So ist also der Simplex bei zwei Parametern ein Dreieck und bei drei Parameter ein Tetraeder [134]. Da in der OES die Elemente verschiedenen Emissionslinien aufweisen, muß auf die Auswahl geeigneter Analysenlinien, die nicht mit Linien der Matrixelemente interferieren, besonders geachtet werden. So haben Voruntersuchungen [135] gezeigt, daß die Chrom 267,716 nm Linie als optimal anzusehen ist. Bei der ebenfalls in der DIN 38406-E22 vorgeschlagenen Emissionslinien für die Bestimmung von Chrom ($\text{Cr} = 283,563 \text{ nm}$) ist eine Interferenz mit einer Fe-Linie zu beobachten [136]. Um bei einer Lösung von 10 mg/L von Chrom in der Aufschlußlösung ein möglichst großes Nettosignal bei der Linie $\text{Cr} = 267,716 \text{ nm}$ zu erhalten, wurde eine Simplexoptimierung durchgeführt. So wurde an einer beliebigen Stelle im Untersuchungsbereich ein Start-Simplex gewählt und entsprechende Antwortfunktion das Nettosignal ermittelt (Tab. 16/ 17). Von dort an wurden dann durch die Simplexmethode weitere Vorschläge zur Änderung der Einstellungen gemacht, wie es in der Tabelle 17 aufgelistet ist.

Tabelle 16. : Einflußgrößen des Start-Simplexes mit Schrittweiten und Randbedingungen für die Bestimmung von Chrom mit der Cr 267,716 nm Linie

Einflußgröße	Startwert	Schrittweite	Minimaler Wert	Maximaler Wert
Beobachtungshöhe des Plasmas [mm]	8	1	0	13
Leistung des HF-Generators [kW]	1,2	0,1	1	1,5
Plasmagasstrom [L/min]	15	1,5	10,5	22,5
Pumpengeschwindigkeit [U/min]	20	5	1020	40
Zerstäuberdruck [kPa]	150	20	100	300

Tabelle 17. Simplexoptimierung mit der Signalhöhe als Antwortfunktion für eine 10 mg/L Cr-Lösung mit der Cr = 267,716 nm Linie

Messung	Beobachtungshöhe [mm]	Leistung [kW]	Plasma-gas [L]	Pumpen-geschwindigkeit [U/min]	Zerstäub-berdruck [kPa]	Signalhöhe
1	8	1,2	15	20	150	120600
2	12	1,2	15	20	150	101600
3	8	1,4	15	20	150	148000
4	8	1,2	18	20	150	65580
5	8	1,2	15	30	150	127900
6	8	1,2	15	20	210	107300
7	8	1,4	12	30	150	235000
8	6	1,5	13,5	30	150	157700
9	7	1,5	12	25	140	165000
10	7	1,5	13,5	30	140	154200
11	7	1,5	13,5	25	140	137000
12	8	1,4	10,5	30	150	272900
13	8	1,4	10,5	25	150	242800
14	7	1,5	12	30	140	185500
15	7	1,5	12	30	150	217600

Die mit Simplexoptimierung erhaltenen optimalen Parameter sind in der folgenden Tabelle 18 wiedergegeben.

Bei den in der Tabelle 18 angegebenen Betriebsparametern konnte mit der ICP-OES für Chrom eine Nachweisgrenze von 12 µg/L erhalten werden, was bei den Proben mit einer Einwaage von 300 mg in einer Aufschlußlösung von 100 ml mit 4 mg/kg übereinstimmen würde.

Tabelle 18. Optimale Betriebsparameter für die Bestimmung von Cr bei der Cr 267,716 nm Linie

Einflußgröße	Optimierter Wert
Beobachtungshöhe des Plasma [mm]	8
Leistung des HF-Generators [kW]	1,2
Argongasstrom [L/min]	15
Pumpengeschwindigkeit [U/min]	20
Zerstäuberdruck [kPa]	150

Der Gehalt des Elementes Chrom in den Aufschlußlösungen des Standardreferenzmaterial BCR 176 wurden mittels ICP-OES unter Einsatz der ermittelten optimalen Geräteparametern durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 19 wiedergegeben. Hierbei wurde mit Hilfe von synthetischen Standardlösungen kalibriert, bei denen die Säurezusammensetzung der bei den Aufschlüssen entspricht.

Tabelle 19. Ergebnisse der Analyse der Flugaschenprobe BCR 176 mit der ICP-OES

Aufschluß	Einwaage	mg/L	Verdünnung	Volumen Meßkolben	mg/kg
1	0,289	1,68	1	100	581
2	0,279	1,57	1	100	562
3	0,341	1,89	1	100	554
4	0,312	1,75	1	100	560
5	0,284	1,64	1	100	577
6	0,295	1,69	1	100	572
7	0,314	1,72	1	100	547
8	0,335	1,84	1	100	549
9	0,315	1,78	1	100	565
10	0,297	1,64	1	100	552
11	0,314	1,76	1	100	560
12	0,298	1,64	1	100	550

Aus den Bestimmungen ergibt sich ein Mittelwert von 561 ± 11 mg/kg. Auch hier wurde ein Minderbefund zum Referenzwert des Standardreferenzmaterial von 35% erhalten. So kann davon ausgegangen werden, daß obwohl nach dem Aufschluß eine wasserklare Lösung vorliegt, einige Verbindungen des Chroms noch nicht aufgeschlossen worden sind oder einige leicht flüchtige Verbindungen des Chroms gebildet worden und verflüchtigt sind. So wurden die Aufschlußparameter noch einmal geändert, mit dem Ziel eine höhere Temperatur und eine längere Zeit bei der maximalen Temperatur zu erreichen (siehe Tabelle 20). Die Einwaage von 0,3 g wurde beibehalten und als Säuremischung wurde ebenfalls 8 ml HNO₃, 3 ml HCl, 3 ml H₂O₂ und 6 ml HF verwendet.

Tabelle 20. Erweitertes Temperaturprogramm für den Aufschluß

Stufe	Temperatur [°C]	Ramp [min]	Hold [min]
1	90	5	5
2	125	5	10
3	190	5	10
4	200	5	50

Zur Überprüfung des Aufschlusses und der anschließenden Bestimmung wurden jeweils 6 Proben der Standardreferenzmaterial BCR 141 (Bodenprobe) und BCR 176 (Flugasche) aufgeschlossen und dann die Aufschlußlösungen mittels AAS und ICP-OES analysiert. In Abbildung 10 ist die Druck / Temperaturkurve des mikrowellenassistenten Aufschlusses einer Flugaschenprobe nach dem in Tabelle 20 wiedergegebenen Aufschlussprogramm gegen die Aufschlusszeit aufgetragen. Auch ist hier zu erkennen, daß obwohl eine Temperturerhöhung des Aufschlusses auf 200 °C durchgeführt wurde, die Druckgrenzen des HDV Behältersystems nicht erreicht werden und so ein Aufschluss bei der Temperatur von 200°C ohne Bedenken für einen Zeitraum von 50 min durchgeführt werden kann. Tabelle 21 und 22 sind die Analysenergebnisse wiedergegeben. Hierbei wurden die vorher als optimal ermittelten Parameter für die GF-AAS und ICP-OES Parameter gewählt.

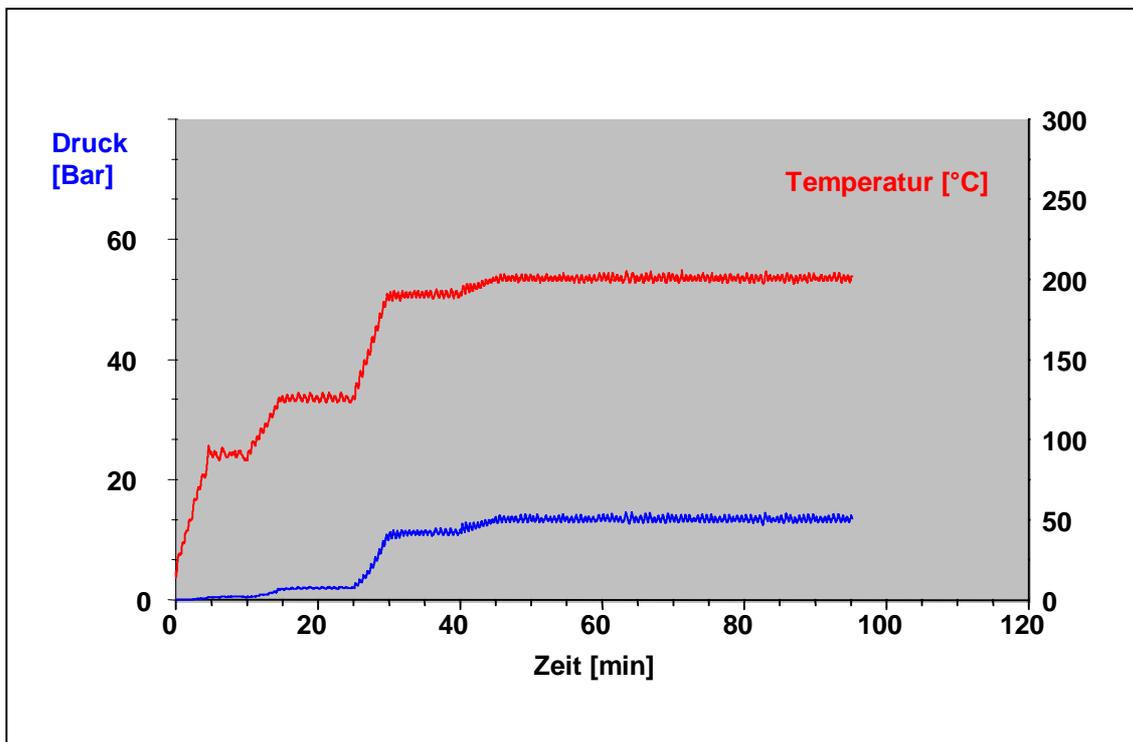


Abbildung 10. Aufschlussverlauf einer Flugaschenprobe im mikrowellenassistierten Aufschlussystem MDS 2100 nach Optimierung

Aus den durchgeführten Bestimmungen mit der AAS ergibt sich ein Mittelwert von 76 ± 2 mg/kg und aus den durchgeführten Analysen mit der ICP-OES ergibt sich ein Mittelwert von 75 ± 1 mg/kg. Beide Werte stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem attestierten Gehalt an Chrom von $75 \pm 10,4$ mg/kg sehr gut überein. Die Streubreite der Messwerte ist bei der Bestimmung von Chrom mit der ICP-OES geringer als bei der Bestimmung von Chrom mit der AAS. Dieses ist verständlich, da bei der AAS mit transienten Signalen gearbeitet wird und Verdünnungen angesetzt werden müssen und weil die ICP-OES einen sehr viel größeren dynamischen Bereich besitzt.

Tabelle 21. Ergebnisse der Bestimmung von Chrom nach einem optimierten Aufschluß für den Standardboden (BCR 141)

Probenbezeichnung	Einwaage [g]	Ergebnis AAS [mg/kg]	Ergebnis ICP-OES [mg/kg]
BCR 141 1	0,296	77	74
BCR 141 2	0,285	76	73
BCR 141 3	0,314	80	76
BCR 141 4	0,325	79	76
BCR 141 5	0,287	75	76
BCR 141 6	0,294	73	78

Tabelle 22. Ergebnisse der Bestimmung von Chrom nach einem optimierten Aufschluß für die Flugasche

Probenbezeichnung	Einwaage [g]	Ergebnis AAS [mg/kg]	Ergebnis ICP-OES [mg/kg]
BCR 176 1	0,294	884	857
BCR 176 2	0,314	780	866
BCR 176 3	0,321	872	897
BCR 176 4	0,298	922	842
BCR 176 5	0,278	917	874
BCR 176 6	0,312	849	894

Der zertifizierte Gehalt der Flugaschenprobe liegt bei 863 ± 30 mg/kg und der Wert der mit der AAS gefundenen Gehaltes an Chrom legt bei 870 ± 52 . Mit der ICP-OES wurde ein Gehalt von 871 ± 21 mg/kg erhalten. Die relativ hohe Standardabweichung bei den AAS Werten läßt sich mit den transienten Signalen sowie mit Pipettierfehler und Verdünnungsfehler erklären. So stimmen die Gehalte mit den zertifizierten Gehalt sehr gut überein. Bei den nachfolgenden Untersuchungen wurde das erarbeitete Mikrowellenprogramm und die als optimal ermittelte Säuremischung für die Aufschlüsse eingesetzt.

Die Untersuchte Bodenprobe wurde ebenfalls noch einmal nach dem modifizierten Temperaturprogramm aufgeschlossen und mit Hilfe der ICP-OES analysiert. Auch hier konnte der Gehalt an Chrom von 143 ± 2 mg/kg ebenfalls bestätigt werden.

3.1.4 Schüttelversuche zur Dotierung von Sand und Ton

Um Aussagen über die Adsorption von Cr-Spezies im Boden zu erhalten wurden die beiden wichtigsten und am einfachsten zugänglichen Bestandteile des Bodens, nämlich die Ton- und die Sandfraktion, auf Ihre Adsorptionseigenschaften für die verschiedenen Cr-Spezies untersucht. In einem ideal zusammengesetzten Boden bilden Tonminerale mit 40% den Hauptbestandteil. Tonminerale sind mehr oder weniger gut kristallisierte OH-haltige Aluminosilicate. Sie bilden meist blätchenförmige Kristalle (Durchmesser < 2 nm und Dicke $2 - 50$ nm) und gehören daher zu den Schicht- oder Phyllosilicaten. Die Tonminerale verleihen den entsprechenden Boden eine Plastizität sowie Quell- und Schrumpffähigkeit und das Vermögen, Ionen und Moleküle zu adsorbieren bzw. zu desorbieren. Daher kann der Gehalt an Nebenbestandteilen in weiten Grenzen variieren [26, 27]. Wichtige Vertreter von Tonmineralen sind das Kaolinit, das Montmorillonit und das Illit [137].

Tabelle 23. Chemische Zusammensetzung wichtiger Tonminerale [137]

Tonmineral	Zusammensetzung
Kaolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Montmorillonit	$Al_{0,1}Si_{3,9}O_{10}(OH)_2$
Illit	$Al_{0,6}Si_{3,4}O_{10}(OH)_2$

Tonminerale sind in der Lage, große Mengen an H_2O aufzunehmen. So kann Montmorillonit bis zur siebenfachen Menge an Wasser durch Aufquellen der Silikatschichten aufnehmen. Neben der Möglichkeit eine große Menge an Wasser aufzunehmen, können Tonminerale als Kationentauscher fungieren. Ausschlaggebend für die große Austauschkapazität der Tone ist ihre große Oberfläche. Die Oberfläche für Sand beträgt beispielsweise weniger als $0,1$ m²/g, für Schluff $0,1 - 1$ m²/g und für

Ton 5 – 500 m²/g [27]. In der folgenden Abbildungen 11 und 12 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Sand- und Tonpartikeln wiedergegeben.

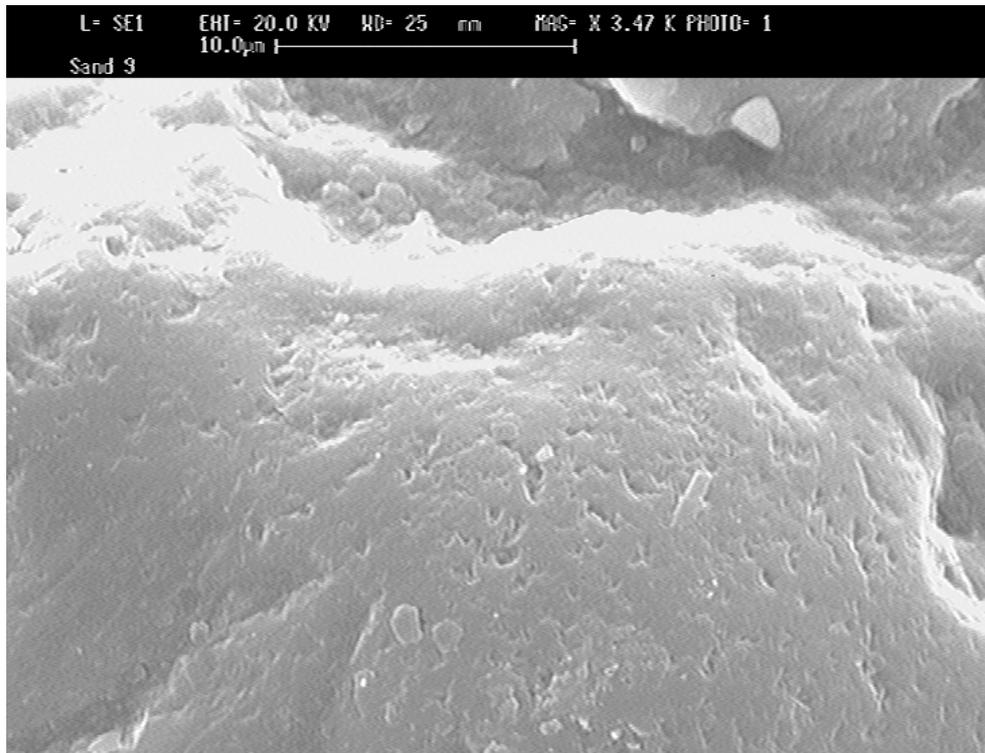


Abbildung 11. : REM Aufnahme eines Sandpartikels

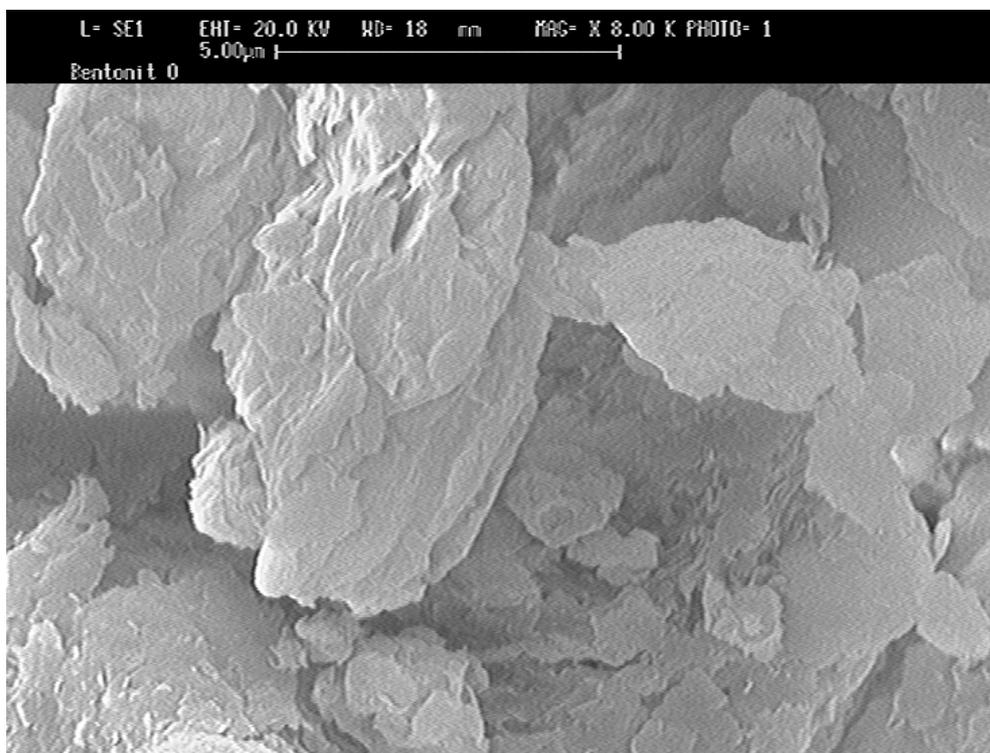


Abbildung 12. REM Aufnahme eines Tonpartikels

Auf der REM Aufnahme des Sandpartikels (Abb. 11) sind keine besonders großen Furchen oder Ähnliches zu beobachten. So werden Sandpartikel aufgrund der geringen Oberfläche kaum in der Lage sein Kationen- oder Anionen anzulagern. Im Gegensatz dazu zeigt die REM Aufnahme eines Tonminerals (Abb. 12), daß hier die Oberfläche geklüftet ist. Hier ist sicherlich auf Basis der sehr viel größeren Oberfläche schon von einer effizienteren Adsorption auszugehen.

Weitere für die Adsorption wichtige Faktoren sind der pH-Wert, die Temperatur und die Kationenkonzentration (z. B. Schwermetallsalze). Für die Adsorptionsphänomene sind sowohl verschiedene Arten von chemischen Bindungen, wie auch rein physikalische Vorgänge verantwortlich. Bei Tonen spielen Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrücken, der Ligandenaustausch, sowie die Bildung von Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexen, Ionenassoziationen und koordinative Bindungen eine Rolle [137]. Die Adsorption der Kationen an Tonmineralien läuft wie folgt ab. Die negative Ladung des Austauschers Ton kann durch eine äquivalente Menge an Kationen neutralisiert werden. Dadurch werden diese als positiv geladene Schicht an der Austauscheroberfläche angereichert. Diese Schicht bildet dann zusammen mit der negativen Ladung der Oberfläche eine elektrische Doppelschicht. Beim Zutritt von Wasser beginnt eine Diffusion, wodurch die adsorbierten Kationen bestrebt sind, in die Gleichgewichtslösung hinein zu diffundieren, um den Konzentrationsunterschied auszugleichen [27, 137]. Bei der Adsorption von Schwermetallen an Tonmineralien unterscheidet man zwischen der unspezifischen und der spezifischen Adsorption. Im Falle der unspezifischen Adsorption sind die Schwermetalle über elektrostatische Bindungen an permanenten oder variabel geladenen Stellen der Tonminerale sorbiert und sie können durch Ionentauschprozesse freigesetzt werden. Für die spezifische Sorption ist eine Hydrolyse der Schwermetalle erforderlich. Die Schwermetall-Hydroxokomplexe werden dann an randständige OH-Gruppen bzw. an Bruchflächen von Tonmineralien angelagert. Die spezifische Bindung ist durch eine relative Festigkeit gekennzeichnet [138].

Um nun Kenntnisse über den möglichen Anteil an adsorbierbaren Cr-Spezies an Tonmineralien und Sand zu erhalten, mußte als erstes die Gesamtkonzentration von Chrom in den verschiedenen Matrices bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde

Bentonit, ein handelsüblicher Ton, und Sand mittels mikrowellenassistierten Druckaufschluß aufgeschlossen und der Gehalte an Chrom mittels GF-AAS bestimmt.

Tabelle 24. Gehalt an Chrom für den Sandes und das Bentonit

Probe	Einwaage [mg]	Gehalt [mg/kg]	Probe	Einwaage [mg]	Gehalt [mg/kg]
Sand 1	499	2,7	Bentonit 1	423	44,9
2	505	2,5	2	507	47,5
3	505	2,6	3	538	47,5
4	580	3,2	4	489	46,4
5	541	3,4	5	521	47,7
6	611	2,2	6	556	47,0
7	525	2,8	7	548	46,8
8	610	3,3	8	543	49,9
9	617	3,6	9	567	45,9

Aus den gemessenen Werten ergibt sich für den verwendeten Sand ein Blindwertkonzentration für Chrom von $2,9 \pm 0,5$ mg/kg und für den Bentonit eine Blindwertkonzentration von $47 \pm 1,4$ mg/kg.

Um zu überprüfen, in wie weit durch die einzelnen Bodenbestandteile Sand oder Bentonit die verschiedene Cr-Spezies adsorbiert, werden diese mit Hilfe von Schüttelversuchen und anschließenden Analysen untersucht. Um aber aus solchen Schüttelversuchen für die in der Natur relevante Daten zu ermitteln, ist es wichtig, die Versuchsdauer den Gegebenheiten und dem Probenmaterial anzupassen. Die Geschwindigkeit von Adsorptionsvorgängen ist anfangs zwar sehr hoch, aber ein stabiler Gleichgewichtszustand stellt sich erst nach längerer Zeit ein. Aus der Literatur ist bekannt, daß die für Adsorptions- und Desorptionsstudien erforderlichen Schüttelzeiten von wenigen Stunden bis zu mehreren Tagen variieren [139, 140, 141]. Eine weitere nicht zu vernachlässigende Größe ist das Mengenverhältnis von Fest- zu Flüssigphase, welches in der Literatur zwischen 1:1 und 1:1000 variiert [141, 142, 143]. Bei den Schüttlern unterscheidet man zwischen Rotationsschüttler, der sich „Überkopf“ dreht

und der Schütteltisch, der horizontale Schüttelbewegungen ausführt. Fic [140] zeigte, daß beide für die Studien der Schwermetalladsorption an Tonfraktionen gleich gut geeignet sind.

In der vorliegenden Arbeit wurden, in vorher mit verdünnten HNO₃ gereinigten Kunststoffgefäßen, je 10 g Ton mit 100 ml bidestilliertes Wasser versetzt. Dieses entspricht ein Feststoff / Flüssigkeitsverhältnis von 1:10. Diese Emulsion wurde dann 24 Stunden auf dem Überkopfschüttler geschüttelt, so daß von einer Gleichgewichtseinstellung ausgegangen werden kann. Nun wurden diese Ton / Wassergemische mit unterschiedlichen Konzentrationen der einzelnen Cr-Spezies versetzt und es wurde weitere 24 Stunden auf dem Überkopfschüttler geschüttelt. Nach den 24 Stunden wurden die Proben vom Schüttler genommen und mittels einer Zentrifuge getrennt, wobei die Festphase jeweils noch zwei mal mit bidestilliertem Wasser gespült wurde. Die Flüssigphasen wurden direkt mittels GF-AAS und ICP-OES analysiert und die Festphasen wurden aufgeschlossen und mittels GF-AAS und ICP-OES analysiert. In der Tabelle 25 sind die Mengen der dann zu dotierten Spezies und die wieder gefundene Mengen an Chrom Gesamt in den Überständen wiedergegeben.

Tabelle 25. Ergebnisse der Bestimmung des Gesamtchroms in den Überständen der dotierten Sand und Bentonitproben

Probe	Zudotierte Konzentration			Wieder gefunden	
	Cr(III)	Cr(VI)	CrIII/VI	GF-AAS	ICP-OES
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
Bentonit 1				< 0,005	< 0,01
Bentonit 2				< 0,005	< 0,01
Sand 3				0,01	< 0,01
Sand 4				0,01	< 0,01
Bentonit 5	0,5			< 0,005	< 0,01
Bentonit 6	0,5			< 0,005	< 0,01
Bentonit 7	1			0,01	< 0,01
Bentonit 8	1			0,01	< 0,01
Bentonit 9	5			0,02	< 0,01

Probe	Zudotierte Konzentration			Wieder gefunden	
	Cr(III)	Cr(VI)	CrIII/VI	GF-AAS	ICP-OES
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
Bentonit 10	5			0,02	< 0,01
Bentonit 11		0,5		0,40	0,45
Bentonit 12		0,5		0,42	0,44
Bentonit 13		1		0,91	0,84
Bentonit 14		1		0,87	0,81
Bentonit 15		5		4,53	4,8
Bentonit 16		5		4,57	4,5
Bentonit 19			1	0,94	0,92
Bentonit 20			1	0,93	0,91
Bentonit 21			5	4,94	4,91
Bentonit 22			5	4,74	4,83
Sand 23	0,5			0,06	0,06
Sand 24	0,5			0,02	0,04
Sand 25	1			0,08	0,08
Sand 26	1			0,02	0,02
Sand 27	5			2,25	2,2
Sand 28	5			2,11	2,38
Sand 29		0,5		0,42	0,42
Sand 30		0,5		0,59	0,53
Sand 31		1		0,86	0,88
Sand 32		1		0,84	0,84
Sand 33		5		4,49	4,53
Sand 34		5		4,44	4,48
Sand 35			0,5	0,55	0,54
Sand 36			0,5	0,67	0,64
Sand 37			1	1,12	1,11
Sand 38			1	1,07	1,09
Sand 39			5	7,21	7,2
Sand 40			5	7,28	7,29

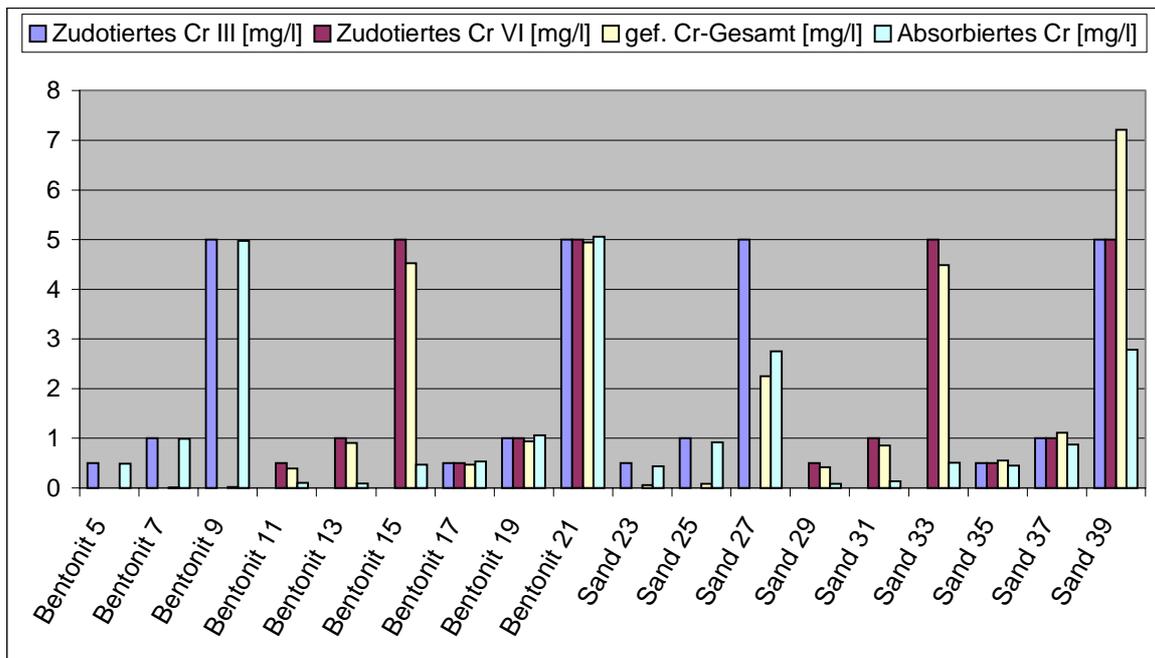


Abbildung 13. Vergleich der adsorbierten Menge für die einzelnen Spezies von Chrom je nach Probenart und Gehalt

Aus der Tabelle 25 und der Abbildung 13 ist zu entnehmen, daß der Bentonit in der Lage ist, das gesamte zur Verfügung gestellte Cr (III) zu adsorbieren (Bentonit 5 bis Bentonit 10). Im Gegensatz dazu verbleibt die Cr (VI) Spezies fast komplett (Bentonit 11 bis Bentonit 16) in Lösung. So ist aber auch der Sand (Sand 35-40) in der Lage die Cr (III) Spezies bis zu einem gewissen Maße zu adsorbieren und es verbleibt ebenfalls die Cr (VI) Spezies fast vollständig in der Lösung.

Die zurückgebliebene Festphase wurde nun mittels mikrowellenassistierten Druckaufschluß aufgeschlossen und der Gehalt an Chrom wurde in den Aufschlußlösungen mittels AAS und ICP-OES bestimmt. In Tabelle 26 sind gibt die gefundenen Gehalte wiedergegeben.

Tabelle 26. Ergebnisse der Bestimmung des Gesamtchroms in den dotierten Sand- und Bentonitproben

Probe	Zudotierte Konzentration			Wieder gefunden	
	Cr(III)	Cr(VI)	CrIII/VI	GF-AAS	ICP-OES
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/kg]	[mg/kg]
Bentonit 1				47	46
Bentonit 2				45	47
Sand 3				3,4	< 4
Sand 4				2,8	< 4
Bentonit 5	0,5			52	51
Bentonit 6	0,5			51	50
Bentonit 7	1			56	57
Bentonit 8	1			57	56
Bentonit 9	5			102	101
Bentonit 10	5			103	103
Bentonit 11		0,5		47	49
Bentonit 12		0,5		48	47
Bentonit 13		1		47	50
Bentonit 14		1		49	48
Bentonit 15		5		48	49
Bentonit 16		5		49	48
Bentonit 17			0,5	53	51
Bentonit 18			0,5	53	54
Bentonit 19			1	60	59
Bentonit 20			1	59	58
Bentonit 21			5	105	103
Bentonit 22			5	104	106

Probe	Zudotierte Konzentration			Wieder gefunden	
	Cr(III)	Cr(VI)	CrIII/VI	GF-AAS	ICP-OES
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/kg]	[mg/kg]
Sand 23	0,5			8,6	9,5
Sand 24	0,5			8,4	7,9
Sand 25	1			14	15
Sand 26	1			15	14
Sand 27	5			32	25
Sand 28	5			34	26
Sand 29		0,5		2,7	< 4
Sand 30		0,5		3,5	< 4
Sand 31		1		3,6	< 4
Sand 32		1		2,8	< 4
Sand 33		5		2,9	< 4
Sand 34		5		3,2	< 4
Sand 35			0,5	8,6	8,4
Sand 36			0,5	8,7	8,6
Sand 37			1	14	13
Sand 38			1	13	14
Sand 39			5	36	38
Sand 40			5	34	36

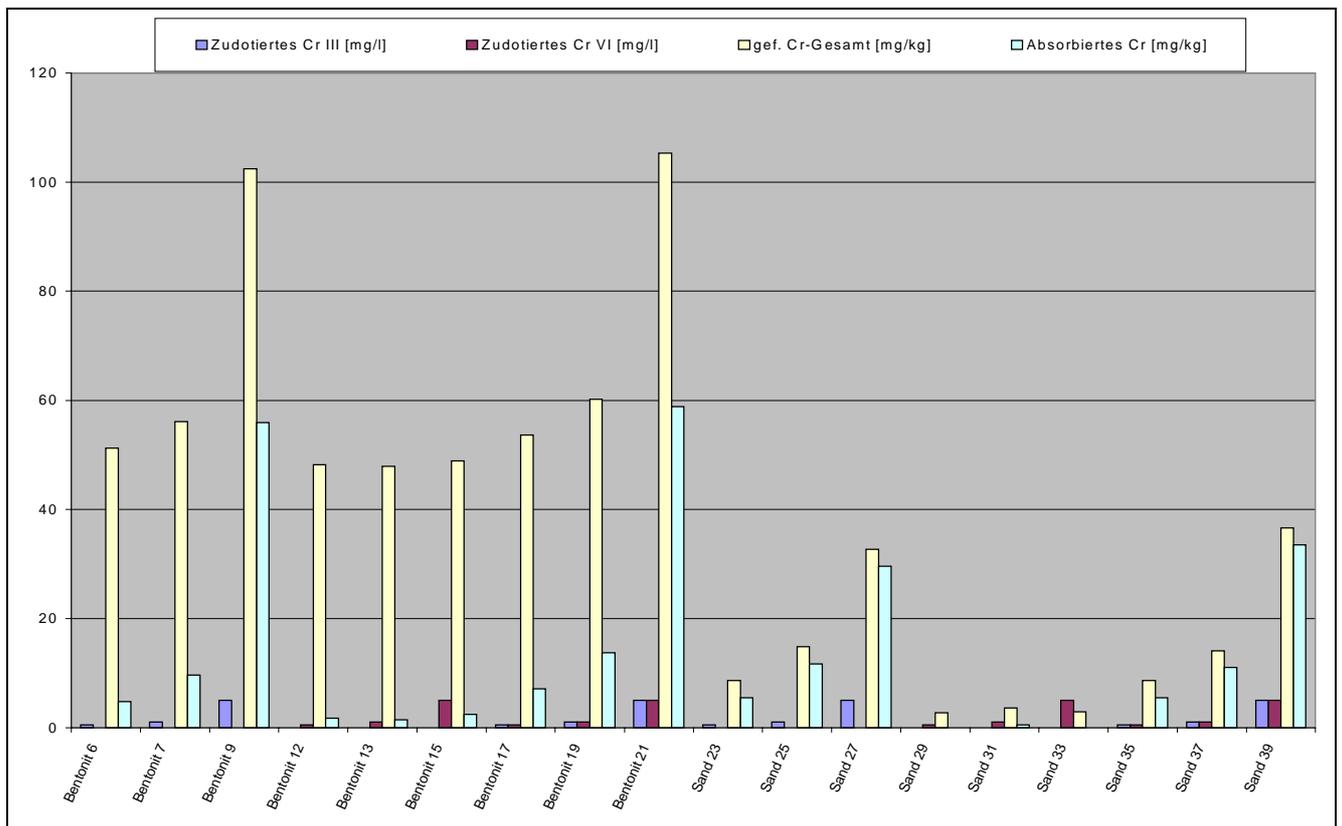


Abbildung 14. Vergleich der adsorbierten Mengen an einzelnen Cr-Spezies je nach Probenart und Gesamtgehalt

So ist auch hier aus den erhaltenen Analyseergebnissen eine gute Korrelation zwischen aufgenommenen und noch löslichen Anteilen an Chrom zu erkennen. Insbesondere kann hier festgestellt werden, daß die gesamte zur Verfügung gestellte Menge Cr(III) fast vollständig adsorbiert wird und das zur Verfügung gestellte Cr (VI) nicht gebunden wird.

3.2 Speziation von Chrom

Nachdem genaue Kenntnisse über den Gesamtgehalt an Chrom der Proben zur Verfügung stehen, soll in einem zweiten Teil der Arbeit Verfahren zur Speziation von Chrom erarbeitet werden, die es gestatten ohne weitere Probenvorbereitungsschritte die Konzentration der einzelnen Spezies in den einzelnen wässrigen Extrakten zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wird die Ionenchromatographie in Verbindung mit der ICP-OES eingesetzt.

3.2.1 Chromatographie

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Chromspeziation mit Hilfe der Anionenaustauscherchromatographie untersucht und eingesetzt werden. Hierfür wurde eine Anionenaustauschersäule des Typs HPIC-AG5 der Fa. Dionex eingesetzt. Hierbei handelt es sich um eine sogenannte Chromatographievorsäule deren struktureller Aufbau in Abb. 15 wiedergegeben ist [90].

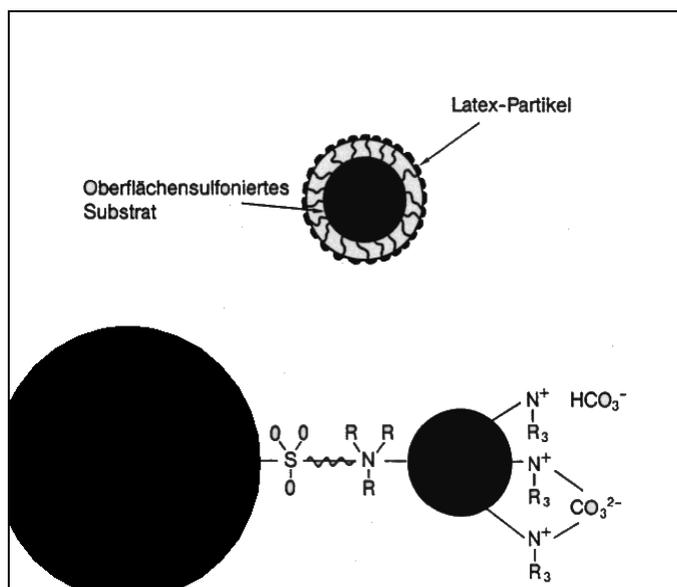


Abbildung 15. Grundkörper eines Anionenaustauschers

Bei dem Grundkörper des verwendeten Austauscherharzes, der einen Teilchendurchmesser von 15 µm aufweist und aus einem Polystyrol/Divenylbenzol-Gerüst besteht, sind an der Oberfläche Sulfongruppen gebunden. Diese Sulfongruppen stellen nun Ihrerseits eine Vernetzung zu den aminierten Latexteilchen her, welche die eigentliche Austauschergruppe (-NR₃)⁺ trägt. Die verwendete Struktur zeichnet sich durch eine hohe chemische und mechanische Beständigkeit, eine Minimierung von Schrumpf- und Schwellvorgängen und einen geringen Rückdruck der Austauschermaterials aus.

Unter der Annahme, daß Chrom in der Oxidationsstufe (III) als Kation vorliegt und das Chrom in der Oxidationsstufe (VI) als Oxoanion vorliegt, sollte mit Hilfe dieser Vorsäule die hexavalente Spezies abgetrennt werden und die trivalente Spezies die

Säule ungehindert passieren dürfen. Nach einer Detektion von Cr (III) sollte das Cr (VI) eluiert werden und ebenfalls bestimmt werden können. Zur elementspezifischen Bestimmung von Chrom wurde die ICP-OES eingesetzt.

Zur Bestimmung der eluierten Cr-Spezies wurde das ICP-OES Gerät der Fa. Varian, Liberty 200, eingesetzt. Zur Registrierung eines transienten Signals mußte an diese ICP-Spektrometer ein besondere Ausgang zur direkten kontinuierlichen Abgreifung des Photomultiplierstroms eingebaut werden, bevor dieser in eine Spannung und dann in ein digitales Signal umgewandelt werden kann. In Abb. 16 ist der Aufbau des ICP-Atomemissionsspektrometers Liberty 200 schematisch wiedergegeben.

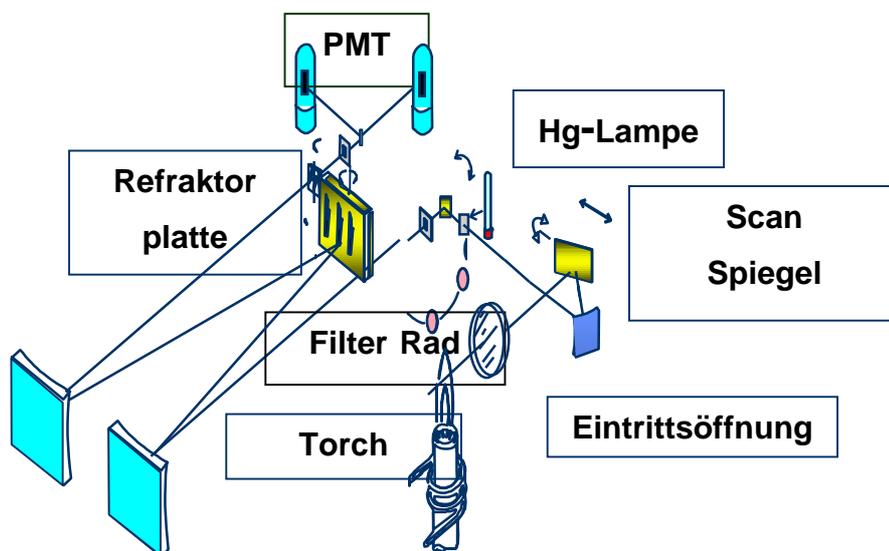


Abbildung 16. Schematischer Aufbau des ICP-Atomemissionsspektrometers Liberty 200

Nachdem die Strahlung, die durch das Plasma emittiert wird, auf die beiden Spiegel, die sich entweder in der horizontalen oder in der vertikalen Ebene justieren lassen, durch den Eingangsspalt in den Monochromator gelangt, wird die Strahlung durch das Gitter spektral zerlegt und mit Hilfe der Refraktorplatte auf einen der beiden Photovervielfacher gelenkt. Um mit Hilfe des Schrittmotors für das Gitter die richtigen Wellenlängen anzufahren, wird die Wellenlängenskala mittels des Spektrums einer Quecksilberlampe kalibriert. Im normalen Meßmodus werden die interessierenden Linien registriert und es wird jeweils das Signal beim Intensitätsmaximum und bei zwei Un-

tergrundpositionen gemessen. Um aber nun ein transientes Signal aufnehmen zu können muß das Spektrometer so eingestellt sein, daß von vornherein die Intensitäten bei der höchsten Stelle des Peaks gemessen werden. Zu diesem Zweck kann im Softwarepaket des Liberty der „Wavescan“ eingesetzt werden, der es erlaubt mittels einer Trimfunktion, das Spektrometer beim Maximum der Emissionslinie zu fixieren. Um nun innerhalb einer Zeit bei diese „Wellenlänge“ genau zu beobachten, muß die Funktion der Timescans eingesetzt werden, bei dem innerhalb eine festgelegten Zeitfensters das Signal bei einer Wellenlänge gemessen wird.

3.2.2 Betrieb der Ionenchromatographie in Verbindung mit der ICP-OES

Der Ionenchromatograph besteht aus einem Lösungsmittelreservoir, aus dem die mobile Phase mit Hilfe einer HPLC Pumpe durch das Säulensystem gefördert wird. Die Eingabe der Probe in die mobile Phase erfolgt mittels einer 20 µl Probenschleife und eines Mehrwegventils. Säuren oder andere Chemikalien zur Spülung des gesamten Systems werden durch eine große 10 ml Probenschleife eingebracht. Danach schließt sich die Anionenaustauschersäule an, nachdem wieder eine Mehrwegventil geschaltet ist: Hier kann mittels einer Probenschleife mit einem Volumen von 2 ml eine Trimplösung, direkt und ohne Belastung der Trennsäule, in den Zerstäuber der ICP-OES eingeleitet werden. Dieses kann notwendig sein, um eine manuelle Peaksuche durchzuführen. Die Verbindungskapillaren zwischen den einzelnen Bauteilen, die Probenschleifen und die Injektionsventile sind aus inerten und druckbeständigem Polyetheretherketon (PEEK) gefertigt. Nach dem Durchlaufen des Ionenchromatographen gelangt das Treibmittel in das Probenzuführungssystem der ICP-OES. Hier wird von der hydraulischen Hochdruckzerstäubung Gebrauch gemacht, da infolge ihrer effizienten Zerstäubung die bestmögliche Ausnutzung der analytischen Möglichkeiten der ICP-OES realisiert werden kann. Durch die sehr hohe Feuchtigkeitsbelastung des erzeugten Aerosols ist es erforderlich, das erzeugte Aerosol zu desolvatisieren bevor es in das ICP geleitet wird. Die dazu erforderliche Desolvatisierungseinheit besteht aus einer Heizstrecke und einer Kühlstrecke und gewährleistet so eine effi-

ziente Trocknung des Aerosols. Anschließend wird das getrocknete Aerosol über einen Tygon – Schlauch in den Plasmabrenner geleitet.

3.2.2.1 Auswahl des geeigneten Eluenten

Um genaue und richtige Bestimmungen von Chrom in seinen verschiedenen Wertigkeiten zu ermöglichen muß sichergestellt sein, daß Oxidations- oder Reduktionsreaktionen von Chrom Verbindungen mit Matrixbestandteilen der Lösungen völlig ausgeschlossen werden können. So müssen die Standardlösungen zur Kalibrierung des Systems in einer entsprechenden Matrixlösung angesetzt werden. Dazu sind umfangreiche Kenntnisse über das Verhalten des zu bestimmenden Analyten erforderlich. Um unerwünschte Folgeprozesse zu vermeiden, wird die Bestimmung der Substanzen direkt nach dem Ansetzen der Lösungen durchgeführt. Bei der Analyse realer Proben wird darüber hinaus die Analyse möglichst direkt nach der Probennahme durchgeführt [144]. So wurden im Rahmen dieser Arbeit die Kalibrierlösungen für die einzelnen Komponenten jeden Tag unmittelbar vor den Analysen neu angesetzt. Die zu analysierenden Überstände aus den Schüttelversuchen wurden im Kühlschrank bei einer Temperatur von 4°C aufbewahrt.

Weitere Vorversuche zielten zunächst auf die Konditionierung der Austauschersäule ab. In den kommerziell erhältlichen Säulen sind die Gegenionen in den Austauschergruppen Chloridionen. Für die durchzuführende Speziation sollte die Säule dahingegen in der Nitratform überführt werden, da hierdurch die geringsten Störungen zu erwarten sind. Zu einer entsprechenden Konditionierung wurde die Säule mit 10 ml einer 1 M HNO₃ gespült und danach mit bidestilliertem H₂O gewaschen, bis der Effluent wieder neutral wurde (pH 7).

In der Ionenchromatographie wird oft ein Gemisch aus NaHCO₃ und Na₂CO₃ als Elutionsmittel eingesetzt und auch vom Säulenhersteller für diverse Trennprobleme eingesetzt. So wurde auch in dieser Arbeit diese Mischung in unterschiedlichen Zusammensetzungen für die chromatographische Trennung der Chromspezies eingesetzt. Um aber eine möglichst gute Bestimmung der Chromspezies zu ermöglichen wurden

verschiedene Optimierungen der Betriebsparameter der Chromatographie in Verbindung mit der ICP-OES, aber ohne Trennsäule, durchgeführt. Für eine Konzentration von 1 mg/L Cr sollte dabei ein gut zu detektierendes Peak erhalten werden, der aber als chromatographischer Signal auszuwerten ist. Dazu mußte das so erhaltene Signal mit einer Gaußfunktion beschrieben werden können, so daß keine Plattformen in der Kurve auftreten dürfen. So wurden nach den Vorversuchen als optimale Betriebsparameter für das chromatographischen System in Verbindung mit der ICP-OES die in der Tabelle 27 wiedergegebenen Parameter eingesetzt.

Tabelle 27. : Betriebsparameter für HHPN-ICP-OES

Parameter	Einstellung
Wellenlänge λ [nm]	267,716
Sichthöhe des Plasmas [mm]	8
Leistung des HF-Generators [kW]	1,2
Plasmagasstrom [L/min]	15
Förderrate der HPLC-Pumpe [ml]	1,2
Desolvatisierung	
Heiztemperatur [°C]	130
Kühltemperatur [°C]	-5

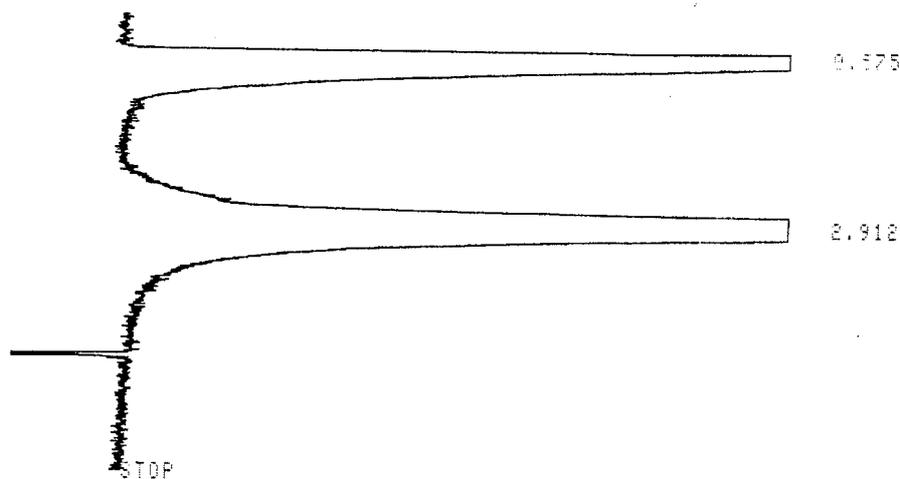
Versuche mit einem Eluenten der NaHCO_3 und Na_2CO_3 in unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen enthält wurden durchgeführt und ausgewertet. So sind in Tabelle 28 das Verhältnis von NaHCO_3 und Na_2CO_3 , den pH-Wert, die Retentionszeiten der einzelnen Spezies welche in bidestillierten Wasser mit eine Konzentration von 1 mg/L angesetzt wurden und die prozentuale Verteilung der ausgewerteten Signale wiedergegeben. Über das Probeneingabeventil wurden 20 μL der 1 mg/L konzentrierten Kalibrierlösung in das System eingebracht. Als Optimum wurde eine Verteilung von 50% an Signalfäche des dem Cr (III) zuzuordnenden Peaks und 50 % der Signalfäche des dem Cr (VI) zuzuordnenenden Peaks verwendet. Zwischen den einzelnen Versuchen zur Optimierung wurde die Säule jeweils mit 2 ml einer 0,5 M HNO_3

gereinigt und danach wurde einige Zeit mit dem neuen Eluenten gespült. Um den Argonverbrauch zu minimieren wurde das ICP abgeschaltet und der Eluent nicht durch den Hochdruckzerstäuber sondern direkt nach Demontage des Hochdruckzerstäubers abgeleitet.

Tabelle 28. Einfluß des Eluentenverhältnisses auf die Signalfäche

Konzentration NaHCO ₃ [mmol/L]	Konzentration Na ₂ CO ₃ [mmol/L]	Cr (III)		Cr (VI)	
		Reten- sionszeit [min]	% Peakflä- che	Reten- sionszeit [min]	% Peakflä- che
2	0	0,575	100		
2	0,5	0,578	100		
2	1	0,585	63	6,198	37
2	1,5	0,58	60	4,055	40
2	2	0,58	54	3,123	46
2	2,5	0,575	51	2,912	49

In Abbildung 17 ist ein Chromatogramm mit der optimalen Konzentration des Eluenten von 2 M NaHCO₃ und 2,5 M Na₂CO₃ wiedergegeben.



PKNO	RTIME	AREA	PERC	NAME
1	0.575	224365	49.3908	
2	2.912	224365	49.3908	
TOTAL		454265	100	

Abbildung 17. Chromatogramm für eine 1 mg/L Lösung an Cr (III) und Cr (VI) bei einem Eluenten mit 2 M NaHCO₃ und 2,5 M Na₂CO₃

Da diese Mischung sich nach wenigen Versuchen schon schnell als optimale Mischung herausstellte, sollten mit diesen Arbeitsparametern die analytischen Gütefaktoren bestimmt werden. Als erstes wurden die Langzeitstabilität dieses Systems untersucht, in dem in den Eluenten eine Konzentration von 1 mg/L an Cr (III) hinzugegeben wurde. Da das Cr (III) von dieser Säule nicht zurückgehalten werden sollte, müsste innerhalb eines zu betrachtenden Zeitfensters die Signalintensität konstant bleiben. Schon nach ca. 15 min verschlechterte sich aber die Signalintensität drastisch wie es in Abbildung 18 wiedergegeben ist.

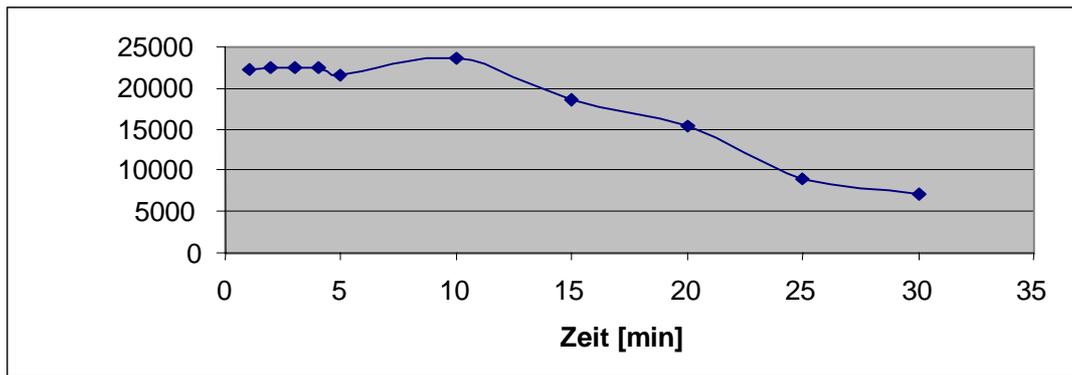


Abbildung 18. Intensitätsverlauf für 1 mg/L an Cr(III) innerhalb von 30 min

Diese Drift wurde durch den Hochdruckzerstäuber verursacht, da dieser innerhalb kurzen Zeit bereits in Folge der Salzbelastung verstopfte. In den folgenden REM Aufnahmen ist nun zu erkennen, wie sich die Düse zusetzt und eine gleichmäßige Aerosolerzeugung verhindert wird.

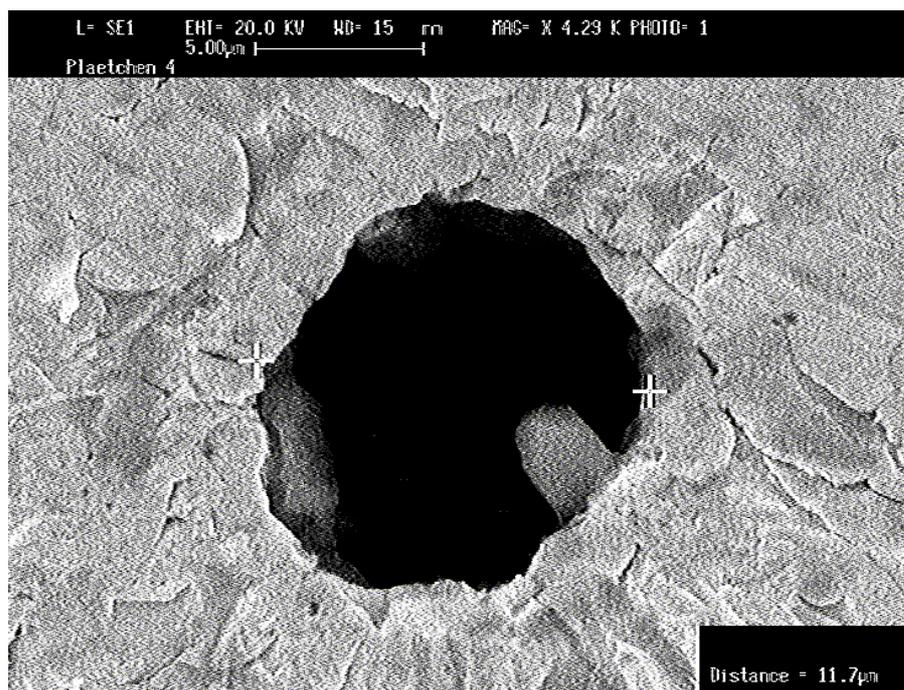


Abbildung 19. Aufnahme einer Zerstäuberdüse mit 15 µm Durchmesser nach dem Gebrauch

Gereinigt wurde das eingesetzte Düsenplättchen nach kompletter Demontage des HHPN und Einlegen des Zerstäuberplättchens in verdünnter HNO_3 .

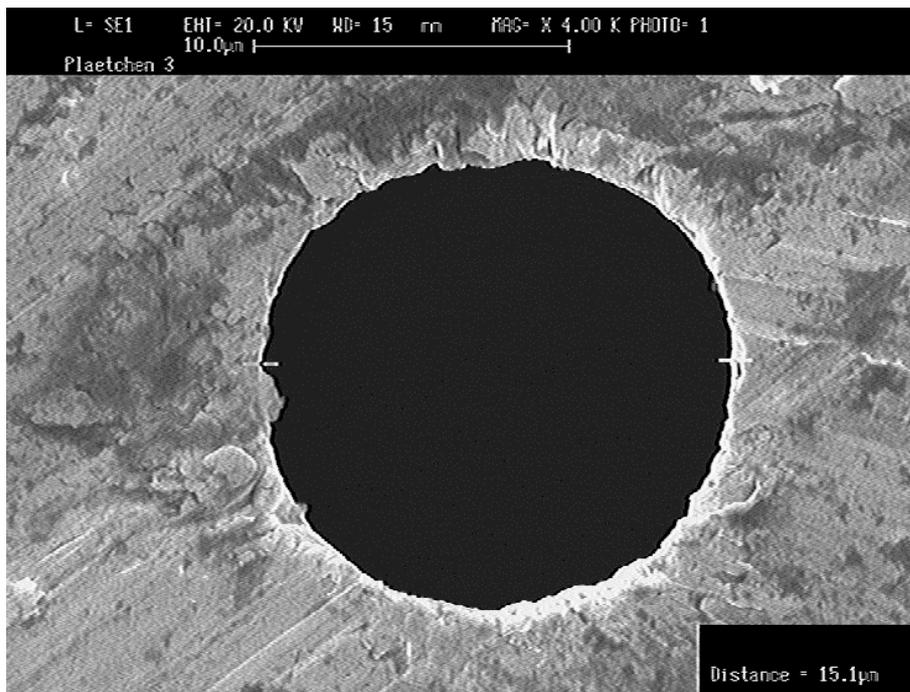


Abbildung 20. Aufnahme einer Zerstäuberdüse mit 15 µm Durchmesser nach der Reinigung

Nachdem bei einem Zerstäuber mit einem 15 µm Düsenplättchen innerhalb von ca. 20 min eine Verkrustung beobachtet wurde, wurden andere Plättchen mit größerem Düsendurchmesser eingesetzt. Auch trat hier deutlich eine starke Verkrustung auf, wie es in den REM Aufnahmen in den Abbildungen 21- 22 deutlich gezeigt wird.

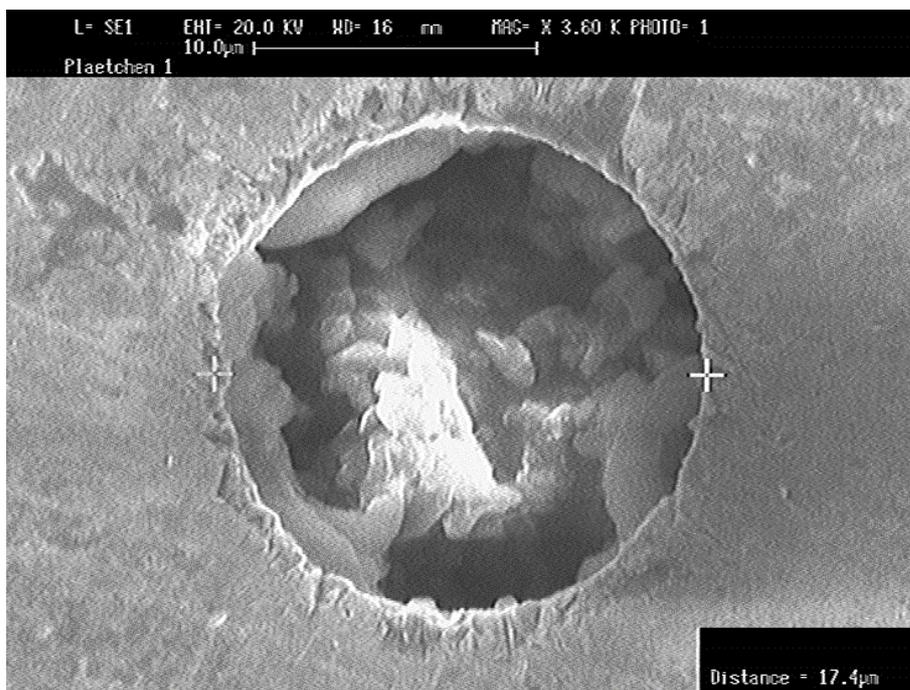


Abbildung 21. Aufnahme einer Zerstäuberdüse mit 20 µm Durchmesser nach dem Gebrauch

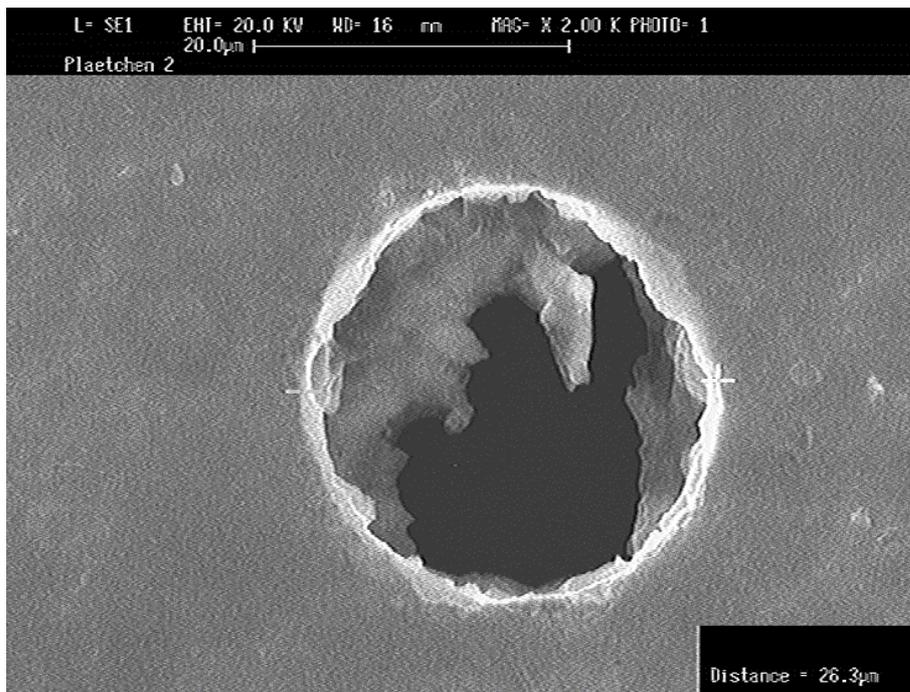
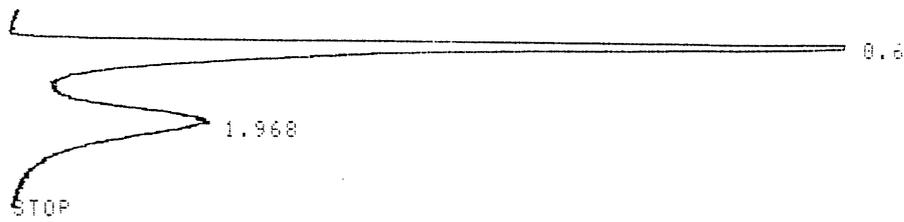


Abbildung 22. Aufnahme einer Zerstäuberdüse mit 30 µm Durchmesser nach dem Gebrauch

Obwohl dieses Elutionsmittel eine gute Trennung der einzelnen Spezies von Chrom ermöglicht, kann es für die zu lösende Fragestellung nicht eingesetzt werden. Weitere Versuche zur Wahl des optimalen Lösungsmittels wurden mit Gemischen aus Zitronensäure und ihrem Natriumsalz sowohl Essigsäure und ihrem Natriumsalz durchgeführt. Auch diese Eluenten werden häufig bei Trennungen von verschiedenen Komponenten bei der Ionenchromatographie eingesetzt [90]. Abbildung 23 zeigt ein Chromatogramm einer Trennung der beiden Chrom Spezies mit einer Konzentration von jeweils 1 mg/L Cr (III) und 1 mg/L Cr (VI) mit einem Eluenten aus 0,5 mol/L Essigsäure und 0,5 mol/L Natriumacetat. In Abbildung 24 ist ein Chromatogramm einer Trennung von jeweils 1 mg/L Cr (III) und 1 mg/L Cr (VI) bei mit einer Konzentration von 0,07 mol/L Zitronensäure und 0,03 mol/L Na- Citrat im Eluenten wiedergegeben. In beiden Fällen war eine Trennung möglich, es konnte jedoch aufgrund von Problemen der Verstopfungen des Düsenplättchens nicht weiter optimiert werden.



```

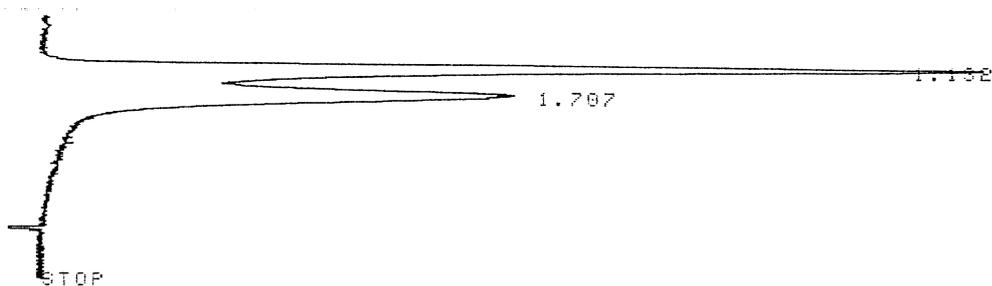
CHROMATOPAC  C-R3A          FILE      1
SAMPLE NO    0             METHOD     41
REPORT NO    473

```

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.642	255113			72.6961	
2	1.968	95818			27.3038	
TOTAL		350931			100	

STOP

Abbildung 23. Chromatogramm für eine 1 mg/L Lösung an Cr (III) und Cr (VI) bei einem Eluenten mit 0,5 mol/L Essigsäure und 0,5 mol/L Natriumacetat



```

CHROMATOPAC  C-R3A          FILE      1
SAMPLE NO    0             METHOD     41
REPORT NO    445

```

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1.132	217895			58.1953	
2	1.707	156525	V		41.8046	
TOTAL		374420			100	

Abbildung 24. Chromatogramm für eine 1 mg/L Lösung an Cr (III) und Cr (VI) bei einem Eluenten mit 0,07 mol/L Citronensäure und 0,03 mol/L Natriumcitrat

Um aber nun ein Eluenten zu finden, der nicht als Puffergemisch aus Salzen und Säuren vorliegt, wurde der schon von Manninen [145] bei der ICP-MS erprobte Eluent

HNO₃ eingesetzt. So verwendete Blödorn [146] 0,1 mol/L HNO₃ als Eluenten. Dieser Eluent wurde auch in dieser Arbeit eingesetzt und sein Einsatz führte zu guten Trennergebnissen. Auffallend war hierbei aber, daß sich das Cr (III) Signal von Injektion zu Injektion verringert. Dieses lag anders als bei den vorher untersuchten Signaldepressionen, nicht am Verstopfen der Düse, da anders als beim vorher beschriebenen Zusetzen, die Intensität des Cr (VI) Peaks konstant blieb. Nach jeder dritten Injektion wurde die Säule mit 2 ml einer 0,5 mol/L HNO₃ gespült und es konnte der verbleibende oder angesammelte Rest der Chrom - Verbindungen herausgelöst und direkt im Chromatogramm wiedergefunden werden. Aufgrund der Feststellung, daß nur das Cr (III) auf der Säule zurückgehalten wurde, wurden Versuche durchgeführt um dem System von vornherein einen dreiwertigen Reaktionspartner anzubieten, damit freie Austauscherplätze, wie z. B. an der Sulfongruppe, direkt mit einem dreiwertigen Metall abgesättigt werden. Hierfür wurde Al (III) ausgewählt, weil es in seinem Ionenradius mit 0,51 pm dem Cr (III) mit 0,63 pm ähnlich ist [1]. Zur Untersuchung der erforderlichen Menge an Al (III) im Eluenten wurden verschiedenen Konzentrationen an Aluminium in 0,1 mol/L HNO₃ hinzugegeben und mehrmals hintereinander wurde eine Lösung mit einer Konzentration von 1 mg/L an Cr(III) und 1 mg/L an Cr(VI) injiziert. Vor jedem Konzentrationswechsel an Al (III) wurde die Säule mit 10 ml 0,5 mol/L HNO₃ gespült. In Tabelle 29 sind die Ergebnisse der Messungen wiedergegeben.

Tabelle 29. Einfluß von Al (III) auf die Signalkonstanz

Konzentration Al (III) [$\mu\text{g/L}$]	Injektions- nummer	Peakfläche Cr (III) [1mg/L]	Peakfläche Cr (VI) [1mg/L]	Verhältnis Cr (III)/Cr(VI)
0	1	234850	231430	1,01
0	2	156320	234560	0,67
0	3	120450	233820	0,52
100	1	231350	229460	1,01
100	2	198340	234510	0,85
100	3	136450	232860	0,59
500	1	231450	236430	0,98
500	2	232580	234610	0,99
500	3	228331	236805	0,96
1000	1	227452	232560	0,98
1000	2	226540	234730	0,97
1000	3	227480	234156	0,97

Aus den Meßwerten geht hervor, daß bei einer Konzentration von 0,5 mg/L an Al (III) im Eluenten eine reproduzierbare Trennung und vergleichbare Intensitäten erhalten werden. In Abbildung 25 ist das Chromatogramm für den Fall einer Konzentration von 500 $\mu\text{g/L}$ Al (III) in 0,1 mol/L HNO_3 und einer Spezieskonzentration von jeweils 1 mg/L an Chrom wiedergegeben. Es ist hieraus zu erkennen, daß die Cr (III) Spezies eine Retentionszeit von 0,317 min und die Cr (VI) Spezies eine Retentionszeit von 0,95 min haben.

Durch die Zugabe von Al (III) in den Eluenten konnte nun ein HPLC Technik in Zusammenhang mit der ICP-OES Technik als Detektorsystem zur Verfügung gestellt werden, die eine Trennung von Cr (III) und Cr (VI) in einen Injektionsschritt möglich macht. Alle weiteren Untersuchungen wurden nun mit einem Eluenten aus 0,1 mol/L Salpetersäure und 0,5 mg/L Al (III) durchgeführt.

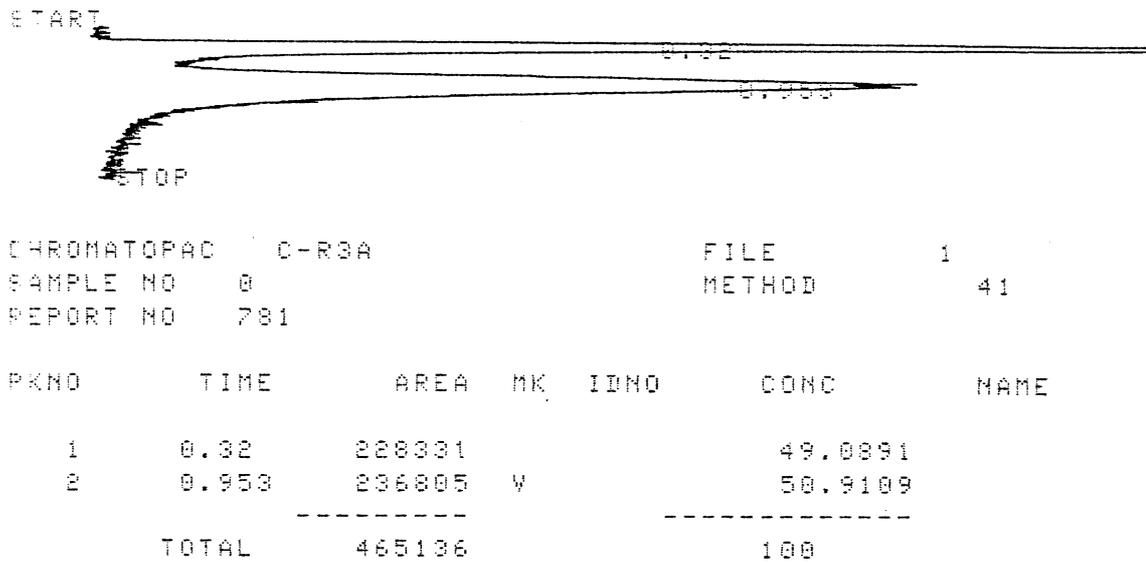


Abbildung 25. Chromatogramm für die Trennung der Cr-Spezies beim Einsatz von Al (III) im Eluenten

3.2.3 Untersuchung der analytischen Güterziffern des chromatographischen Systems

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität des verwendeten chromatographischen Systems wurden in das System alle 5 min eine 500 µg/L Standardlösung mit den beiden Chromspezies injiziert und die Signale gemessen. Durch die Ergebnisse in Tabelle 30 wird die Langzeitstabilität des Systems wiedergegeben. So ist aus der Tabelle zu entnehmen, daß die Stabilität der Signale der beiden Spezies bereits nach ca. 30 min abnimmt. Nach neuer Justierung des Monochromators konnten aber wieder die gleichen Peakflächen gefunden werden. Dieses läßt den Schluß zu, daß die chromatographische Trennung und die Verbindung zur ICP-OES in sich stabil ist, aber jede halbe Stunde der Monochromator mittels des Programmpunkts „WaveScan“ neu justiert werden muß, um immer optimal die Intensität der Chromlinie zu messen.

Tabelle 30. Überprüfung der Langzeitstabilität des Chromatographischensystems

Zeit [min]	Peak Flächen	Peak Flächen
	Cr (III)	Cr (VI)
1	231450	236430
3	228331	236805
5	231480	235680
10	231560	236530
15	228750	234680
20	230540	236805
25	228960	235670
30	221450	231580
35	219650	227620

Bevor die Nachweisgrenze für das optimierte Systems bestimmt werden konnte, wurden Versuche mit verschiedenen Mischungen mit verschiedenen Konzentrationen der Chromspezies durchgeführt. So soll überprüft werden, ob sich die einzelnen Spezies bei den Bestimmungen gegenseitig beeinflussen. In Tabelle 31 sind die erhaltenen Meßwerte wiedergegeben und es ist zu erkennen, daß sich die beiden Spezies bei den Bestimmung gegenseitig nicht stören.

Tabelle 31. Einfluß von verschiedenen Konzentrationen der einzelnen Chromspezies auf die Bestimmung der jeweils anderen Spezies

Cr (III) [$\mu\text{g/L}$]	Cr (VI) [$\mu\text{g/L}$]	Peakfläche Cr (III)	Peakfläche Cr (VI)	Verhältnis Peakfläche Cr(III)/Cr(VI)
0	500		148720	
500	0	146520		
500	500	147200	148210	0,99
0	100		29520	0,00
100	0	29760		
100	100	29740	29210	1,02
100	500	29860	149210	0,20
500	100	147540	29180	5,06

Bei der Bestimmung der Nachweisgrenze geht in die Formel die dreifache Standardabweichung des Blindwertes mit ein. Um diese Größe zu erhalten muß der Integrator so eingestellt werden, daß ein Peak des Blindwertes detektiert werden kann. Bei der Grundeinstellung des Integrators werden keine Peakflächen unterhalb 5000 willkürliche Einheiten ausgewertet. Dieses ist notwendig, weil zum Abgreifen des Signals am Detektor direkt eine Verbindung zum Photomultiplier hergestellt wurde. Der Photomultiplier gibt aber nun kontinuierlich Signale im mV Bereich ab, wobei ein gewisses Rauschen auftritt. Dieses Rauschen ist so groß, daß der Integrator hierfür schon Peakflächen von 1000 willkürliche Einheiten anzeigt. So wurde hier als Standardabweichung für den Blindwert ebenfalls 1000 willkürliche Einheiten an Peakfläche angegeben. Weiterhin wurden für die Bestimmung der Nachweisgrenze verschiedene Konzentrationen der beiden Spezies von Chrom gleichzeitig injiziert und aus den erhaltenen Meßsignalen wurde die Nachweisgrenze für die einzelnen Spezies ermittelt. In Tabelle 32 sind die Meßergebnisse wiedergegeben

Tabelle 32. Kalibrierung für die Cr-Spezies

Cr (III) [$\mu\text{g/L}$]	Cr (VI) [$\mu\text{g/L}$]	Peakfläche Cr (III)	Peakfläche Cr (VI)
1000	1000	297250	297430
500	500	148280	146580
250	250	75210	74650
100	100	29740	29210
50	50	14320	13240

In den Abbildungen 26 sind die Kalibrierkurven, die mit den in der Tabelle 32 wiedergegebenen Daten erhalten wurden.

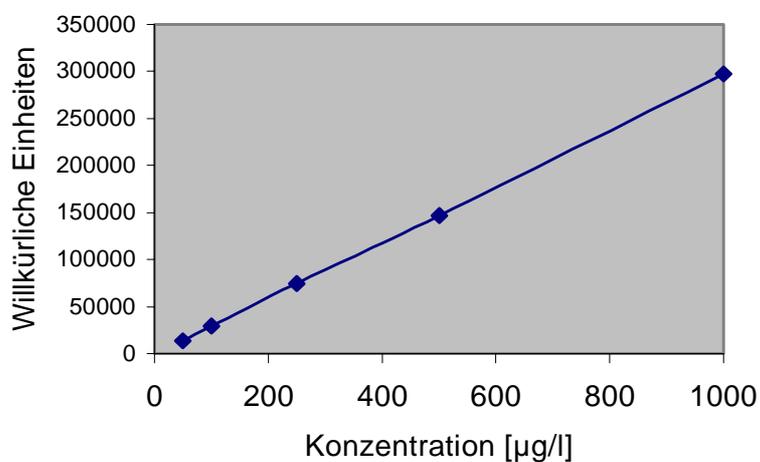
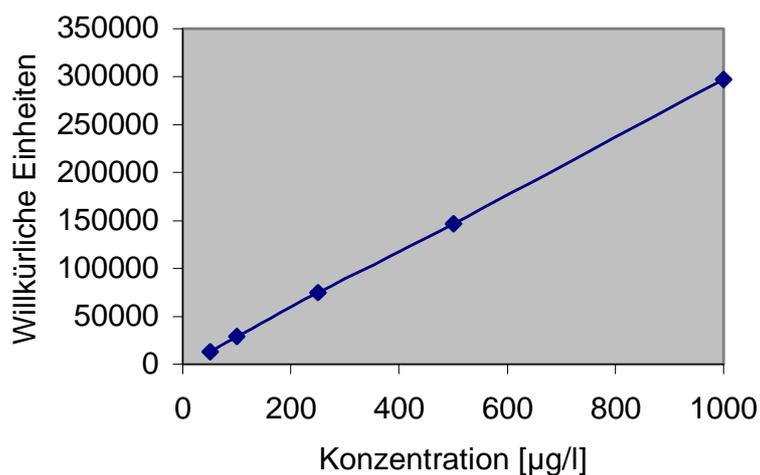


Abbildung 26. Kalibrierkurve Für Cr (VI) (a) und Cr (III) (b)

Für die beiden Chromspezies wurde eine Nachweisgrenze von 14 µg/L ermittelt. Dabei beträgt die Bestimmungsgrenze 40 µg/L.

In Abbildung 27 wird der Ausdruck einer Bildschirmdarstellung im Programmpunkt „Timescans“ der Liberty Software mit den ergänzenden Hinweisen wiedergegeben.

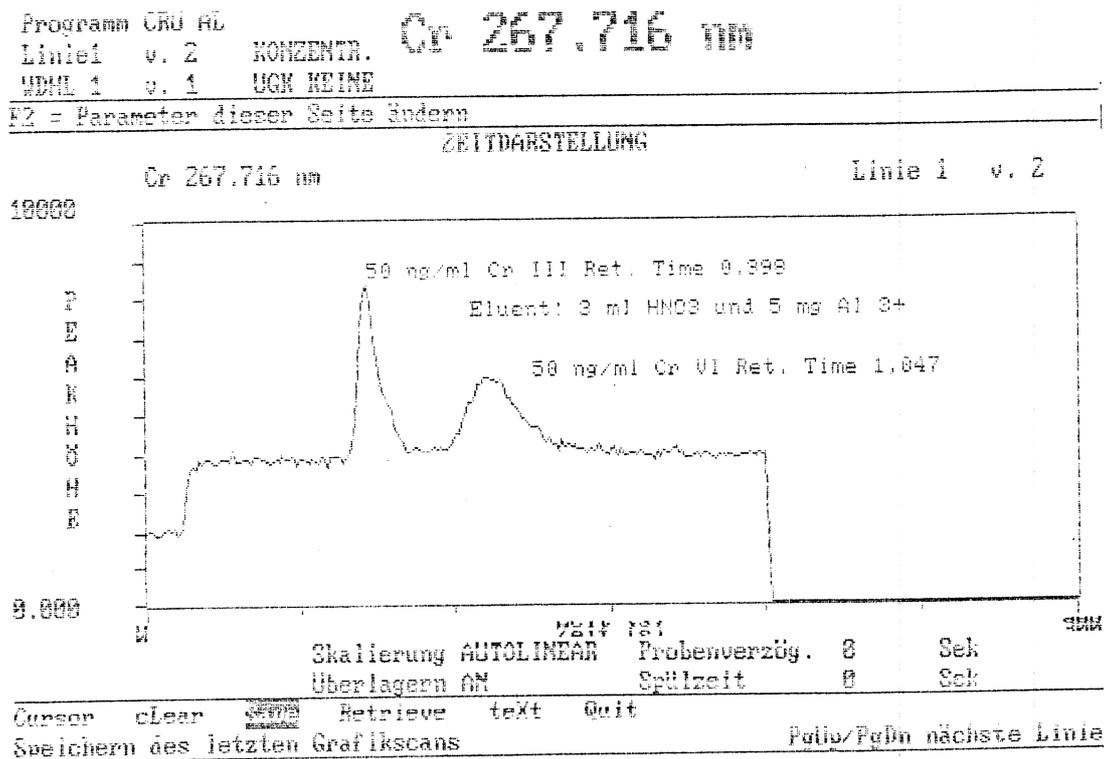


Abbildung 27. Aufnahme der Bildschirmdarstellung am Liberty Spektrometer

Neben der Betrachtung der Bestimmungsgrenze für ein analytisches System ist ebenfalls die Störanfälligkeit gegenüber anderen Elementen oder Verbindungen wichtig. Dieses sollte in dem Fall der elementspezifischen ICP-OES zwar niedrig sein, es kann aber sehr wohl die chromatographische Trennung störanfällig sein. Um dieses zu untersuchen wurde eine Lösung hergestellt, welche die maximal zulässigen Gehalte an Elementen aufwies, die bei einer Einstufung von Abfällen in die Deponiekategorie II [147] erlaubt sind. In Tabelle 33 sind die Gehalte wiedergegeben.

Tabelle 33. Erlaubte Konzentrationen für Schadstoffe nach Deponieklasse II

Element	Gehalt [$\mu\text{g/L}$]
Arsen	500
Blei	1000
Cadmium	100
Chrom (VI)	100
Kupfer	5000
Nickel	1000
Quecksilber	20
Zink	5000
Fluorid	25000
Ammonium-N	200000

Diese Lösung wurde als Probe bei einer Kalibration mit 50, 100 und 250 $\mu\text{g/L}$ an Cr (III) und Cr (VI) analysiert. Es wurde bei einer Auswertung über die Peakfläche ein Wiederfindungsrate von $93 \pm 4,2 \mu\text{g/L}$ Cr (VI), für einen Sollwert von 100 $\mu\text{g/L}$ an Cr (VI) erhalten. Dieses ist im Rahmen der Meßgenauigkeit als sehr gut zu betrachten und zeigt, daß das System nicht störanfällig gegen diese Verunreinigungen ist.

3.2.4 Einsatz der Ionenaustauschchromatographie in Verbindung mit der ICP-OES

Nachdem das verwendete chromatographische Systeme in seinen Güteziffern charakterisiert worden ist, wurde das gesamte System eingesetzt um die Überstände der Schüttelversuche zu analysieren. Hierbei wurde mit Hilfe einer Kalibrierkurve und 5 Standardlösungen mit Konzentrationen von 100, 200, 500, 750 und 1000 $\mu\text{g/L}$ an Cr (III) und Cr (VI) gearbeitet. Ab einer Konzentration über 1250 $\mu\text{g/L}$ wurden die Proben mit Wasser verdünnt. Dieses war notwendig, um eine deutliche Trennung der Peaks innerhalb des doch sehr kleinen Scanfensters zu ermöglichen. In Tabelle 34 werden die gefundenen Gehalte an den unterschiedlichen Spezies von Chrom wiedergegeben. In Abbildungen 29 und 30 sind die gefundenen Gehalte grafisch wiedergegeben.

Aus der Tabelle und den Abbildungen ist zu erkennen, daß sowohl am Bentonit als auch am Sand das Cr (III) selektiv adsorbiert wird. Im Gegensatz zu Bentonit, wo das Ganze zur Verfügung gestellte Cr (III) adsorbiert wird, kann der Sand nur eine Konzentration von ca. 3 mg/L an Cr (III) pro 10 g Sand adsorbiert werden. Ganz im Gegenteil kann bei Sand als auch bei Bentonit das zur Verfügung gestellte Cr (VI) nur in geringen Mengen adsorbiert werden. In Abbildung 28 wird das Chromatogramm für die Probe Bentonit 11 mit dem eindeutigen Peak für Cr (VI) bei einer Retentionszeit von 0,928 min und mit einer Peakfläche von 127214 wiedergegeben. Diese Peakfläche läßt auf eine Konzentration von 0,43 mg/L rückschließen. So ist hierbei deutlich zu erkennen, daß bei dieser Probe kein Peak für Cr (III) auftritt, der eine Retentionszeit von 0,31 min hätte.

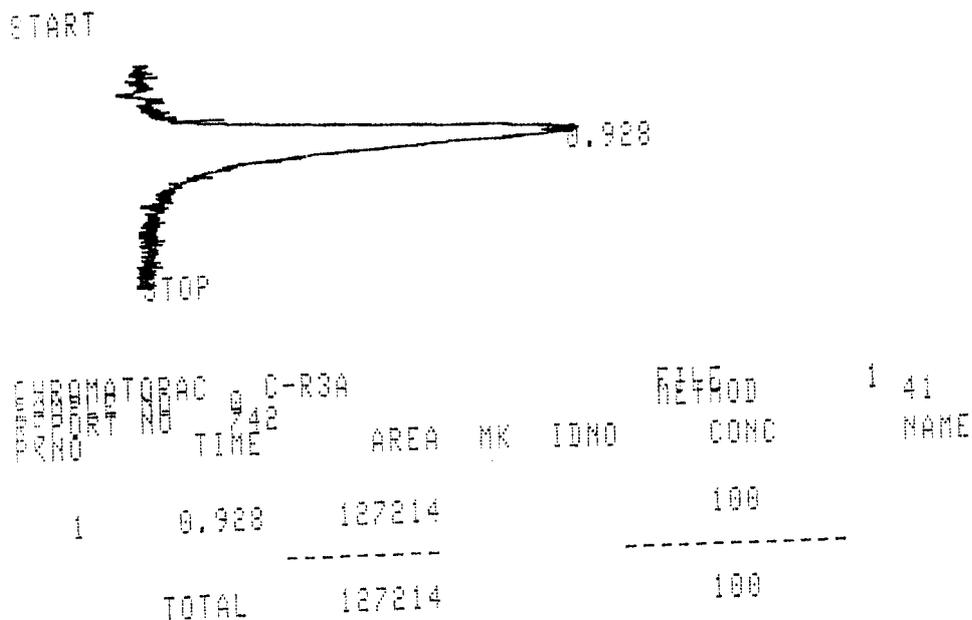


Abbildung 28. Chromatogramm der Probe Bentonit 11

Tabelle 34. Ergebnisse der Cr-Speziation mit der Ionenaustauschchromatographie in Verbindung mit der ICP-OES (IC-ICP-OES)

Probe	Zudotiert Kon- zentration Cr(III) [mg/L]	Zudotiert Kon- zentration Cr(VI) [mg/L]	Zudotiert Kon- zentration Cr(III)/(VI) [mg/L]	Gesamt Cr gefunden GF-AAS [mg/L]	Cr (III) gefunden IC-ICP-OES [mg/L]	Cr (VI) gefunden IC-ICP-OES [mg/L]
Bentonit 1				< 0,005	< 0,04	< 0,04
Bentonit 2				< 0,005	< 0,04	< 0,04
Sand 3				0,01	< 0,04	< 0,04
Sand 4				0,01	< 0,04	< 0,04
Bentonit 5	0,5			< 0,005	< 0,04	< 0,04
Bentonit 6	0,5			< 0,005	< 0,04	< 0,04
Bentonit 7	1			0,01	< 0,04	< 0,04
Bentonit 8	1			0,01	< 0,04	< 0,04
Bentonit 9	5			0,02	< 0,04	< 0,04
Bentonit 10	5			0,02	< 0,04	< 0,04
Bentonit 11		0,5		0,40	< 0,04	0,43
Bentonit 12		0,5		0,42	< 0,04	0,41
Bentonit 13		1		0,91	< 0,04	0,86
Bentonit 14		1		0,87	< 0,04	0,83
Probe	Zudotiert Kon- zentration Cr(III) [mg/L]	Zudotiert Kon- zentration Cr(VI) [mg/L]	Zudotiert Kon- zentration Cr(III)/(VI) [mg/L]	Gesamt Cr gefunden GF-AAS [mg/L]	Cr (III) gefunden IC-ICP-OES [mg/L]	Cr (VI) gefunden IC-ICP-OES [mg/L]

	zentration Cr(III) [mg/L]	zentration Cr(VI) [mg/L]	zentration Cr(III)/(VI) [mg/L]	gefunden GF-AAS [mg/L]	IC-ICP-OES [mg/L]	IC-ICP-OES [mg/L]
Bentonit 15		5		4,53	< 0,04	4,43
Bentonit 16		5		4,57	< 0,04	4,29
Bentonit 17			0,5	0,51	< 0,04	0,46
Bentonit 18			0,5	0,51	< 0,04	0,45
Bentonit 19			1	0,94	< 0,04	0,92
Bentonit 20			1	0,93	< 0,04	0,91
Bentonit 21			5	4,94	< 0,04	4,91
Bentonit 22			5	4,74	< 0,04	4,83
Sand 23	0,5			0,06	0,06	< 0,04
Sand 24	0,5			0,02	0,04	< 0,04
Sand 25	1			0,08	0,08	< 0,04
Sand 26	1			0,02	0,02	< 0,04
Sand 27	5			2,25	2,2	< 0,04
Sand 28	5			1,81	1,78	< 0,04
Sand 29		0,5		0,42	< 0,04	0,42
Sand 30		0,5		0,59	< 0,04	0,53

Probe	Zudotiert Kon- zentration Cr(III)	Zudotiert Kon- zentration Cr(VI)	Zudotiert Kon- zentration	Gesamt Cr gefunden	Cr (III) gefunden IC-ICP-OES	Cr (VI) gefunden IC-ICP-OES
-------	--------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------	-----------------------	---------------------------------	--------------------------------

	[mg/L]	[mg/L]	Cr(III)/(VI) [mg/L]	GF-AAS [mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
Sand 31		1		0,86	< 0,04	0,88
Sand 32		1		0,84	< 0,04	0,84
Sand 33		5		4,49	< 0,04	4,53
Sand 34		5		4,44	< 0,04	4,48
Sand 35			0,5	0,55	0,06	0,52
Sand 36			0,5	0,67	0,05	0,64
Sand 37			1	1,12	0,04	1,09
Sand 38			1	1,07	0,04	1,06
Sand 39			5	7,21	2,08	4,68
Sand 40			5	7,28	2,22	4,81

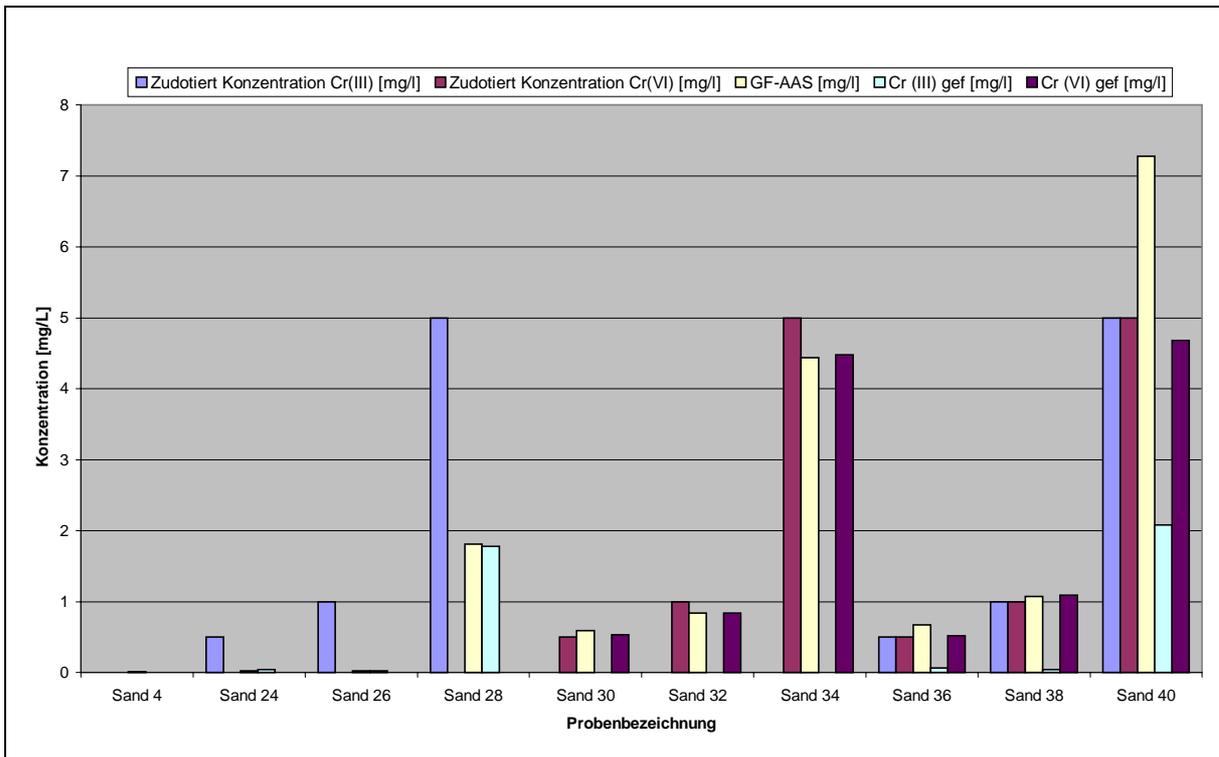


Abbildung 29. Bestimmung des adsorbierten Cr(III) und Cr(VI) bei Sand

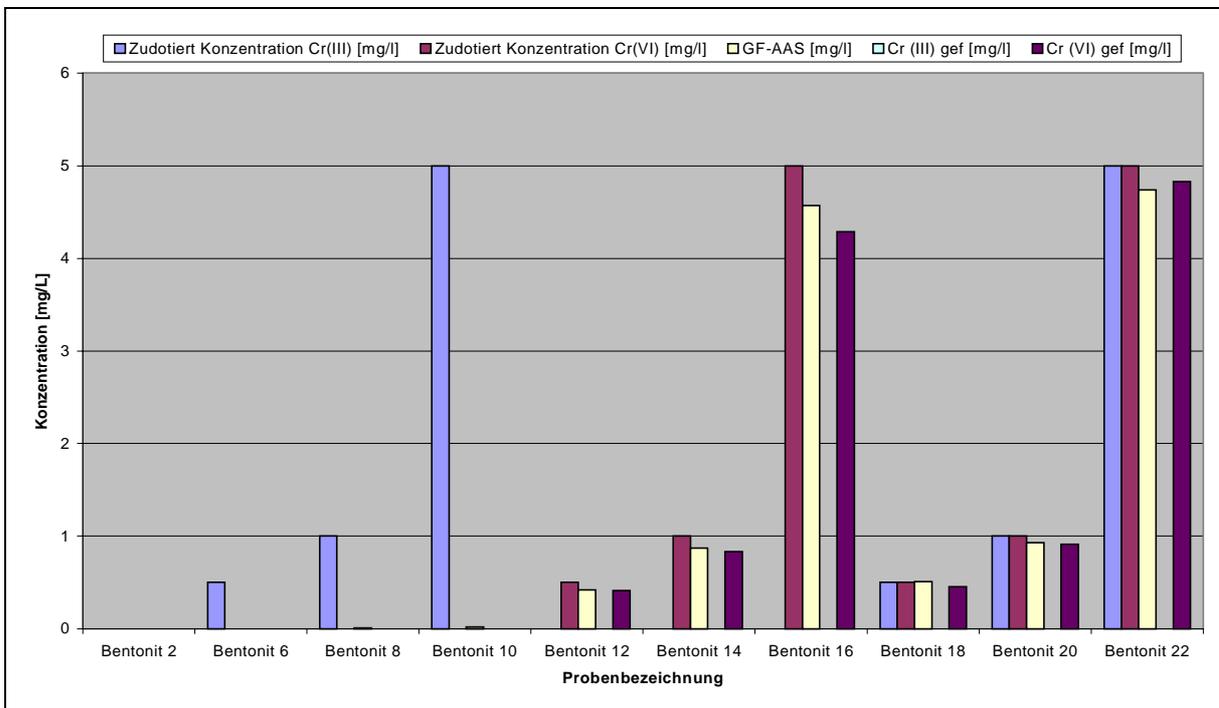


Abbildung 30. Bestimmung des adsorbierten Cr(III) und Cr(VI) bei Bentonit

3.2.5 Absicherung der Analysenergebnisse

Um nun die erhaltenen Ergebnisse aus der chromatographischen Trennung in Verbindung mit der ICP-OES zur Bestimmung der Chromspezies mittels geeigneterer Methoden auf die Richtigkeit hin zu überprüfen, wurden in den Überständen der Schüttelversuche Cr (VI) spektralphotometrisch nach einer Komplexierung mit 1,5 – Diphenylcarbazid bestimmt. Hierbei oxidiert das Cr (VI) das 1,5 - Diphenylcarbazid zu dem 1,5 – Diphenylcarbazon, welches wiederum mit dem Cr (VI) einen rotvioletten Farbkomplex bildet, dessen Extinktion der Konzentration an Cr (VI) proportional ist. Dieses Verfahren ist für die Untersuchung von Abfallstoffen auf Cr (VI) vorgeschlagen worden und ist als DIN Methode anerkannt [69]. Hierbei wird die Konzentration an Cr (III) nicht bestimmt, sondern durch Differenzbildung zwischen der Cr (VI) Konzentration und der Gesamtchrommenge ermittelt. In der folgenden Tabelle ist ein Vergleich zwischen den mit der IC-ICP-OES und den nach der DIN Methode ermittelten Konzentrationen wiedergegeben. Aus den Ergebnissen und den Verhältnis der jeweiligen Konzentrationen wird deutlich, daß die Analysenwerte beider Verfahren in guter Übereinstimmung sind. Auf Basis dieser Meßergebnisse kann rückgeschlossen werden, daß die ionenchromatographische Trennung und die Zerstäubung durch den Hochdruckzerstäuber in Verbindung mit der ICP-OES als zuverlässige sichere Methode zur simultanen Bestimmung der Cr (III) und Cr (VI) Spezies in Bodenextrakten eingesetzt werden kann.

	Gesamtgehalt Cr GF-AAS [mg/L]	Cr (VI) IC-ICP-OES [mg/L]	Cr (VI) Nach DIN [mg/L]	Verhältnis Cr(VI) IC-ICP-OES / DIN	Cr (III) IC-ICP-OES [mg/L]	Cr (III) als Differenz. [mg/L]	Verhältnis Cr(III) IC-ICP-OES / Differenz
Bentonit 1	< 0,005	< 0,04	<0,01		< 0,04	<0,01	
Bentonit 2	< 0,005	< 0,04	<0,01		< 0,04	<0,01	
Sand 3	0,01	< 0,04	<0,01		< 0,04	<0,01	
Sand 4	0,01	< 0,04	<0,01		< 0,04	<0,01	
Bentonit 5	< 0,005	< 0,04	<0,01		< 0,04	<0,01	
Bentonit 6	< 0,005	< 0,04	<0,01		< 0,04	<0,01	
Bentonit 7	0,01	< 0,04	<0,01		< 0,04	<0,01	
Bentonit 8	0,01	< 0,04	<0,01		< 0,04	<0,01	
Bentonit 9	0,02	< 0,04	0,02		< 0,04	<0,01	
Bentonit 10	0,02	< 0,04	0,02		< 0,04	<0,01	
Bentonit 11	0,4	0,43	0,43	1,0	< 0,04	<0,01	
Bentonit 12	0,42	0,41	0,38	1,1	< 0,04	0,04	
Bentonit 13	0,91	0,86	0,87	1,0	< 0,04	0,03	
Bentonit 14	0,87	0,83	0,76	1,1	< 0,04	0,11	
Bentonit 15	4,5	4,4	4,6	1,0	< 0,04	<0,01	
Bentonit 16	4,5	4,3	4,4	1,0	< 0,04	0,1	

	Gesamtgehalt Cr GF-AAS [mg/L]	Cr (VI) IC-ICP-OES [mg/L]	Cr (VI) Nach DIN [mg/L]	Verhältnis Cr(VI) IC-ICP-OES / DIN	Cr (III) IC-ICP-OES [mg/L]	Cr (III) als Differenz. [mg/L]	Verhältnis Cr(III) IC-ICP-OES / Differenz
Bentonit 17	0,51	0,46	0,42	1,1	< 0,04	0,09	
Bentonit 18	0,51	0,45	0,42	1,1	< 0,04	0,09	
Bentonit 19	0,94	0,92	0,93	1,0	< 0,04	0,01	
Bentonit 20	0,93	0,91	0,92	1,0	< 0,04	<0,01	
Bentonit 21	4,9	4,9	5,1	1,0	< 0,04	<0,01	
Bentonit 22	4,7	4,8	4,9	1,0	< 0,04	<0,01	
Sand 23	0,06	< 0,04	<0,01		0,06	<0,01	
Sand 24	0,02	< 0,04	<0,01		0,04	<0,01	
Sand 25	0,08	< 0,04	<0,01		0,08	<0,01	
Sand 26	0,02	< 0,04	<0,01		0,02	<0,01	
Sand 27	2,2	< 0,04	0,04		2,2	2,2	1,0
Sand 28	1,8	< 0,04	0,04		1,8	1,7	1,1
Sand 29	0,42	0,42	0,46	0,9	< 0,04	<0,01	
Sand 30	0,59	0,53	0,51	1,0	< 0,04	0,07	
Sand 31	0,86	0,88	0,96	0,9	< 0,04	<0,01	
	Gesamtgehalt	Cr (VI)	Cr (VI)	Verhältnis Cr(VI)	Cr (III)	Cr (III) als	Verhältnis Cr(III)

	Cr GF-AAS [mg/L]	IC-ICP-OES [mg/L]	Nach DIN [mg/L]	IC-ICP-OES / DIN	IC-ICP-OES [mg/L]	Differenz. [mg/L]	IC-ICP-OES / Differenz
Sand 32	0,84	0,84	0,91	0,9	< 0,04	<0,01	
Sand 33	4,4	4,5	4,7	1,0	< 0,04	<0,01	
Sand 34	4,4	4,4	4,6	1,0	< 0,04	<0,01	
Sand 35	0,55	0,52	0,52	1,0	0,06	0,03	2
Sand 36	0,67	0,64	0,54	1,2	0,05	0,13	0,4
Sand 37	1,1	1,1	1,0	1,1	0,04	0,09	0,4
Sand 38	1,1	1,0	1,1	0,9	0,04	0,02	2
Sand 39	7,2	4,6	4,9	0,9	2,8	2,2	0,9
Sand 40	7,3	4,8	4,9	1,0	2,2	2,4	0,9

3.3 Einsatz des Verfahrens zur Bestimmung von Cr (III) und Cr (VI) in einer realen Bodenprobe

Zur Überprüfung der Möglichkeiten des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und völlig optimierten Gesamtverfahrens zur Bestimmung von Cr (III) und Cr (VI) wurde ein Boden mit einem Gesamtgehalt von $145 \pm 2,2$ mg/kg an Cr analysiert (Kapitel 3.1.3). Dieser Boden wurde nun nach den „Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung“ (DEV) mit Wasser extrahiert. Er wurde als mäßig alkalisch eingestuft. Das Eluat wurde nun abzentrifugiert und mittels AAS wurde der Gesamtgehalt an Chrom in der Lösung bestimmt. Der gesamtwasserlösliche Anteil an Chrom war $327 \pm 8,1$ µg/L. In diesem Eluat wurde nun nach der DEV Methode Cr (VI) bestimmt. Es wurde festgestellt, daß der Gehalt an Cr (VI) im Eluat bei $302 \pm 6,7$ µg/L liegt. Hiernach wurde dieses Eluat mit dem entwickelten Verfahren zur Speziation von Chrom analysiert. In Abbildung 31 ist das Chromatogramm der Probe mit dem eindeutig zu identifizierenden Peak für Cr (VI) bei einer Retentionszeit von 0,97 min und einer Peakfläche von 91028 wiedergegeben. Dieser Peakfläche entspricht eine Konzentration von $306 \pm 7,4$ µg/L Cr (VI) bei einer Kalibration mit 5 Standardlösungen mit Konzentrationen von 100, 200, 300, 500 und 750 µg/L an Cr (III) und Cr (VI). Wegen der Einstellung des Integrators, bei der keine Peaks identifiziert werden, die kleiner 10000 willkürliche Einheiten an Peakfläche sind, wurde der Cr (III) Peak nicht identifiziert. Bei einer erneuten Injektion, bei der die Grundeinstellung auf 5000 herabgesetzt wurde, konnte ein Peak mit einer Retentionszeit von 0,31 min. und eine Peakfläche von 8700 gefunden werden (Gekennzeichnet durch * in Abbildung 31). Dieses entspricht einer Konzentration von $28 \pm 3,4$ µg/L an Cr (III). Eine Verschiebung des Cr (VI) Peaks, könnte durch die Anwesenheit von nicht identifizierten Bestandteilen verursacht worden sein.

In Tabelle 35. sind die erhaltenen Werte für die Bodenprobe, die mit den beiden Verfahren erhalten wurden, aufgelistet und sie sind in Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen.

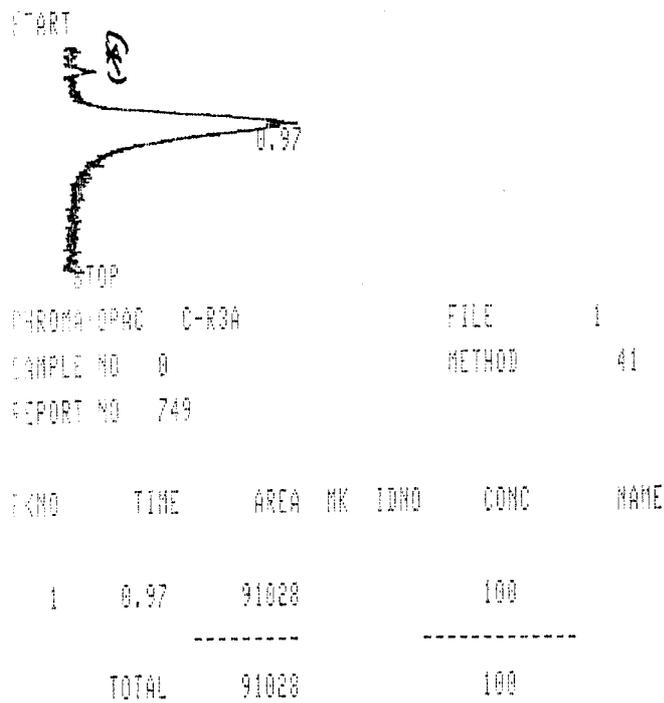


Abbildung 31. Chromatogramm der Bodenprobe

Tabelle 35. Ergebnisse der Untersuchung der Bodenprobe

Gesamtgehalt Cr im Feststoff [mg/kg]	145 ± 2,2
Gesamtgehalt Cr im Eluat [µg/L]	327 ± 8,1
Cr (VI) IC-ICP-OES [µg/L]	306 ± 7,4
Cr (VI)nach DIN [µg/L]	302 ± 6,7
Cr (III) IC-ICP-OES [µg/L]	28 ± 3,4
Cr (III) als Differenz aus Gesamt Cr und Cr (VI) nach DIN [µg/L]	25

4 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Beitrag zur Speziation von Chrom geliefert, nachdem ein Verfahren auf Basis eines mikrowellenassistierten Aufschlusses zur Bestimmung von Gesamtchrom in umweltrelevanten Proben erarbeitet wurde. Hierbei wurde der mikrowellenbeheizte Aufschluß in geschlossenen Gefäßen eingesetzt, und die nötigen Optimierungsschritte für den Aufschluß und der anschließenden Bestimmung mit der AAS oder ICP-OES in Ihrer Richtigkeit überprüft. Das Verfahren zur Bestimmung von Gesamtchrom wurde dazu für die Analyse von Standardreferenzmaterialien, nämlich der Bodenprobe BCR 141 und einer Flugaschenprobe BCR 176 eingesetzt.

Nachdem nun ein Verfahren zur Bestimmung des Gesamtchroms in Bodenproben zur Verfügung stand, wurde ein Verfahren entwickelt mit dem das Adsorptionsverhalten der toxikologisch und biologisch unterschiedlich wirkenden Chromspezies im Boden studiert werden kann. Hierzu wurden Proben mit den Hauptbestandteilen von Böden, nämlich der Tonfraktion (Bentonit) und der Sandfraktion, selektiv mit den Cr-Spezies versetzt. Diese so erhaltenen Proben wurden dann auf Ihren Gesamtgehalt an Chrom und die Flüssigphasen auf die extrahierbaren Fraktionen der Cr-Spezies hin analysiert. Um den Grad der Adsorption der Spezies studieren zu können wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuartiges Verfahren erarbeitet mit der in Bodenextrakten Cr (III) und Cr (VI) innerhalb einer Analysenzeit von weniger als 2 min zuverlässig bestimmt werden können. Dazu wurde ein neuartiger Versuchsaufbau erstellt in dem mittels einer Hochdruckpumpe und einem Eluenten aus 0,1 mol/HNO₃ unter Zugabe von 0,5 mg/L Al (III) eine ionenchromatographische Trennung der beiden Spezies von Chrom erfolgreich durchgeführt werden kann. Der Efluent aus der Säule wurde dann über eine Hydraulische Hochdruckzerstäubung (HHPN) zerstäubt und dann nach Desolvation einem ICP zugeführt und mittels OES detektiert. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit denen der Cr (VI) Bestimmung mittels Spektralphotometrie als unabhängige Methode verglichen und stimmten gut überein. Die durchgeführten Untersuchungen belegen, daß es gelungen ist ein leistungsfähiges Verfahren zur Bestimmung von Gesamtchrom aus dem Boden aber auch eine Bestimmung von Cr(III) und Cr (VI) in

einem Extrakt der Böden zu entwickeln. Diese Methoden konnten bereits eingesetzt werden, um an den Modellsubstanzen Bentonit und Sand das Adsorptionsverhalten der einzelnen Cr-Spezies zu studieren.

Abschließend wurde die Speziesbestimmung von Chrom für die Extrakte einer Bodenprobe durchgeführt und es konnten mit einer guten Wiederfindung im Vergleich zum DIN Verfahren das lösliche Cr (VI) bestimmt werden. So wurden in den Extrakten dieser Bodenprobe ein Gesamtgehalt von $327 \pm 8,1 \mu\text{g/L}$ Chrom bestimmt. Der Gehalt an toxikologisch bedenklichen Cr (VI) wurde nach dem DIN Verfahren mit $302 \pm 6,7 \mu\text{g/L}$ und nach dem hier entwickelten IC-ICP-OES Verfahren mit $306 \pm 7,4 \mu\text{g/L}$ bestimmt. Im Gegensatz zum DIN Verfahren kann aber auch mit dem neuen Verfahren der IC-ICP-OES simultan das Cr (III) erfasst werden, welches in dem Extrakt der Bodenprobe eine Konzentration von $28 \pm 3,4 \mu\text{g/L}$ aufwies und nach der Differenzberechnung nach DIN eine Konzentration von $25 \mu\text{g/L}$ aufwies. So zeigen sich hier die gute Einsatzmöglichkeiten des neuen Verfahrens, um innerhalb von zwei Minuten Extrakte von Bodenproben auf die einzelnen Chromspezies zu analysieren und so sehr schnell zuverlässige Aussagen über den Belastungsgrad von Bodenproben zu erhalten.

In allen bis jetzt verwandten Verfahren der Speziesanalyse ist meistens ein Zwischenschritt vor der Bestimmung der Spezies nötig gewesen. Diese Komplexierung oder Fällung hat möglicherweise eine Speziesumwandlung als Folge. In dem hier erarbeiteten System für die Speziation von Chrom ist es aber nun möglich eine flüssige Probe direkt zu analysieren, ohne Fehlermöglichkeiten durch Probenvorbereitungsschritte befürchten zu müssen. Die hier erreichten Nachweisgrenzen von $14 \mu\text{g/L}$ für beide Spezies sind für viele Fragestellungen im Umweltbereich als vollkommen ausreichend einzuschätzen. Sollten niedrigere Nachweisgrenzen erforderlich sein, so ist eine Aufkonzentration der einzelnen Spezies auf geeigneten Zwischensäulen sicherlich möglich. Ferner bieten auch der Einsatz der Ionenaustauschchromatographie in Verbindung mit der Hochdruckzerstäubung und der ICP mit dem massenselektiven Detektor geeignete Möglichkeiten.

Das hier entwickelte Verfahren sollte auch zur Speziation von Chrom nach verschiedenen anderen Extraktionstechniken eingesetzt werden können. Hauptschwierigkeit bei der Speziesanalytik von Chrom ist weiterhin nämlich die Extraktion selbst. Nachdem mit dem erarbeiteten Verfahren der IC-ICP-OES nun ein Analysensystem zur Verfügung steht, welches ohne weitere Probenvorbereitungsschritte auskommt, muß nun in weiteren Arbeiten ein optimales Extraktionsverfahren erarbeitet werden. So kann die Möglichkeit der Extraktion von festen Proben mit überkritischen Fluiden (SFE) eine attraktive Möglichkeit bieten. Die überkritischen Fluide können nämlich die Eigenschaften von Gasen und gleichzeitig die Lösungsfähigkeit von Flüssigkeiten aufweisen. So sind in den überkritischen Fluiden Komplexe von Bis(trifluoroethyl)dithiocarbamat (FDDC) mit Cu, Co, Cd, Zn, As, Bi, Co, Fe, Hg, Ni und Sb gut extrahierbar und mit geeigneten Analysemethoden zu bestimmen [148, 149]. So wurden auch verschiedene Metallchelate von 8-Hydroxychinolin, Diethyldithiocarbamat und Acetylacetonat mit V, Cu, Mn, Fe, Co, Ni und Zn mittels Überkritischer Flüssigchromatographie getrennt und bestimmt [150].

So wurde ebenfalls in dieser Arbeit untersucht mit Hilfe der Überkritischenfluidextraktion Chrom von einer festen Oberfläche zu extrahieren. Hierzu wurde eine SFE-Apparatur der Fa. Dionex Idstein eingesetzt, die mit Extraktionsdrücken von bis zu 680 bar betrieben werden kann. Zusätzlich kann zu dem CO₂ Strom ein sogenannter Modifier hinzugegeben werden, in diesem Fall bis zu 20% Methanol. Bei den Untersuchungen wurden die Extraktionszellen mit Sand gefüllt und eine definierte Menge an den verschiedenen Chromspezies dazugegeben. Die erhaltenen Extrakte wurden dann mit der GF-AAS analysiert. Die Extraktionen, in denen die Temperatur des Extraktionsofens und des Restriktors, die Flußmenge an CO₂ und die prozentuale Menge an Modifier verändert wurde, zeigte keinen Erfolg. So könnte aber durch Zugabe entsprechender Modifier oder durch Komplexbildner die im Modifier gelöst sind, eine Extraktion ermöglicht werden, um so Extrakte zu erhalten, die dann mit der IC-ICP-OES analysiert werden können.

Eine andere interessante Alternative der direkten Speziesanalyse an Feststoffen bietet die Soft-X-ray Spektrometrie. Mit den herkömmlichen wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometern ist eine quantitative Auswertung der L-Übergänge

für die Übergangselemente wie z. B. Cr, Ti, V und Nb nicht möglich, da diese Fluoreszenzausbeuten zu gering sind. Ferner treten aber auch Linienkoinzidenzen zwischen den Signalen höherer Ordnung für die K-Übergänge schwerer Elemente und den Signalen für die L-Übergänge der Übergangsmetalle auf. Diese L-Übergänge sind aber von großem Interesse, wenn man Aussagen über die Spezies oder über die Bindungsform treffen möchte. So kann aber durch Verwendung von Röntgenröhren mit Leistungen von weniger als 50 W und dem damit verbundenen Wegfall der Primärstrahlung der Röntgenröhre eine deutliche Verbesserung des Signal-Untergrundverhältnisses erreicht werden [151]. So bietet die Soft-X-ray Spektrometrie bei einer Wellenlänge von 0,3 bis 10 nm einen großen Anwendungsbereich für die Bestimmung der Bindungsform der zu bestimmenden Elemente. So zeigten Pappert et. al. [152] eine Möglichkeit der direkten Speziesanalytik von Chrom an metallischen Proben, indem sie das Chrom L-Spektrum intensiv studierten und dadurch Aussagen über die Bindungsform von Chrom machen konnten.

5 Reagenzien- und Geräteliste

Reagenzien

Salzsäure	37%, p. A. Fa. Kraft, Art. 54304
Salpetersäure	65%, p. A. Fa. Kraft, Art. 5119
Flußsäure	48%, p. A. Fa. Merck, Art. 334
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Fa. Merck, Art. 1439

Geräte

Atomabsorptionsspektrometer	1100 B, Fa. Perkin-Elmer
Graphitrohrofen	HGA 500 mit pyrolytisch beschichteten Graphitrohren und L'vov Plattformen, Fa. Perkin-Elmer
ICP-OES System	Liberty 200, Fa. Varian
HHPN	HHPN System bestehend aus einer HPLC Pumpe, HPLC Ventilen, Hochdruckzerstäuberplättchen aus Pt/Ir und Desolvatisierungseinheit, (Fa. Knauer)
Mikrowellenassistierter Aufschluß	MDS 2100 mit HDV Gefäßen, Fa. CEM
SFE	SFE-723, Fa. Dionex

6 Literaturverzeichnis

- 1 A. F. Hollemann und N. Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", 100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin (1985)
- 2 N. N. Greenwood und A. Earnshaw, "Chemie der Elemente", 1. Aufl., VCH, Weinheim (1988)
- 3 J. Gauglhofer and V. Bianchi, "Chromium", in E. Merian (Edit.), „Metals and their compounds in the environment“, VCH, Weinheim, 853 - 878 (1991)
- 4 E. H. Boyle, D. J. Shields and L. A. Wagner, Bureau of Mines (Hrsg.). „Chromium availability in market economy countries and network flow analysis of world chromium supply“, U.S. Department of the Interior, Washington DC (1993)
- 5 J. Falbe (Hrsg.), „Römpp-Chemie-Lexikon“, 9. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart (1989)
- 6 F. A. Cotton und G. Wilkinson, "Anorganische Chemie", 4. Aufl., VCH, Weinheim (1985)
- 7 H. J. M. Bowen, „Environmental chemistry of the elements“, Academic Press, London (1979)
- 8 H. Kern, „Zur Geochemie und Lagerstättenkunde des Chroms“, Bornträger Verlag, Stuttgart (1968)
- 9 C. Harzdorf, „Spurenanalytik des Chroms“, Thieme Verlag, Stuttgart (1990)
- 10 S. A. Katz and H. Salem, „The Biological and Environmental Chemistry of Chromium“, VCH, Weinheim (1994)

- 11 W. Mertz, „Cr: An Essential Trace Element“, in „Spurenelemente“, Thieme Verlag, Stuttgart, 152 -160 (1985)
- 12 R. A. Anderson, „Essentialy of Chromium in Humans“, Sci. Total Environm. **86**, 75 - 81 (1989)
- 13 E. Nieboer and A. Yassi, „Other Health Effcts of Chromium Compounds“, in J. O. Nriagu and E. Nieboer (eds.) „Chromium in the Natural and Human Environments“, Wiley & Sons, New York, 553 - 550 (1988)
- 14 R. E. Bagdon and R. E. Hazen, „Skin Permeation and Cutaneous Hypersensitivity as a Basic for Making Risk Assessments of Chromium as a Soil Contaminant“, Environm. Health Perspect. **92**, 111 - 119 (1991)
- 15 A. T. Haines and E. Nieboer, „Chromium Hypersensitivity“, in J. O. Nriagu and E. Nieboer (eds.) „Chromium in the Natural and Human Environments“, Wiley & Sons, New York, 497 - 532 (1988)
- 16 R. Von Berg and D. Liu, „Toxicology update“, J. Appl. Toxicol. **13**, 225 - 230 (1993)
- 17 C. M. Witmer, R. Harris and S. I. Shupack, „Oral Bioavailability of Chromium from a Specific Site“, Environm. Health Perspect. **92**, 105 - 110 (1991)
- 18 V. Bianchi and A. G. Levis, „Metals as Gentoxic Agents: The Model of Chromium“, in K. J. Irgolic and A. E. Martell (eds.) „Environmental Inorganic Chemistry“, VCH, Weinheim, 473 - 486 (1985)
- 19 H. J. Wiegand, H. Ottenwälder and H. M. Bolt, „The Reduction of Chromium (VI) to Chromium (III) by Gluathione: an Intracellular Redox Pathway in Metabolism of Carcinogen Chromate“, Toxicology **33**, 341 - 348 (1984)

- 20 A. Mikalsen, J. Alexander, H. Wallin, M. Ingelmann - Sundberg and R. A. Andersen, „Reductive Metabolism and Protein Binding of Chromium (VI) by Protein Enzym“, *Carcinogenesis* **13**, 825 - 831
- 21 E. T. Snow, „A Possible Role for Chromium (III) in Genotoxicity“, *Environm. Health Perspect.* **92**, 53 - 62 (1991)
- 22 G. Lewis and V. Bianchi, „Mutagenic and cytogenic effects of chromium compounds“, in S. Lanagard (eds.), „Topics in environmental health: biological and environmental aspects of chromium“, Elsevier, Amsterdam, 171-208 (1979)
- 23 E. Gross und F. Kölsch, „Chrom“, *Arch. Gewerbepath. Gewerbehyg.* **12**, 164, (1943)
- 24 Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hersg.), „Maximale Arbeitstoleranzwerte und biologische Arbeitsstofftoleranzwert“, VCH, Weinheim, (1987)
- 25 G. Brucker und D. Kalusche: "Boden und Umwelt", Quelle und Meyer, Heidelberg 2. Auflage (1990)
- 26 H. P. Blume: "Handbuch des Bodenschutzes". Ecomed-Verlag, Landsberg (1990)
- 27 F. Scheffer: "Lehrbuch der Bodenkunde". 12. Auflage, Enke Verlag, Stuttgart (1989)
- 28 J. C. G. Ottow: "Chemie und Biochemie des Humuskörpers unserer Böden". *Naturwissenschaften* **65**, 413 - 423 (1978)
- 29 W. H. Rulkens, J. T. C. Crotenhuis and R. Tichy „Methods for cleaning contaminated soils and sediments“ in W. Salomons, U. Förstner and P. Mader (eds.): "Heavy Metals, problems and solutions“, Springer-Verlag, Berlin, 165-192 (1995)

- 30 H. W. Schmitt, H. W. and H. Sticher: "Heavy Metal Compounds in the Soil" in Merian E. (eds.): "Metals and their Compounds in the Environment" VCH, Weinheim, 311 -333 (1991)
- 31 Bundesforschungsanstalt für Landeskunde und Raumordnung, „Boden das dritte Umweltmedium“, Bonn (1985)
- 32 P. Tschöpel, „Aufschlußmethoden“ in „Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie“, 4. Auflage, VCH, Weinheim, Band 5, 27 - 40 (1980)
- 33 Dunemann, L.: Marktübersicht „Aufschlußmethoden für die Schwermetallanalytik“ Nachr. Chem. Tech. Lab. **39**, M1-M6 (1991)
- 34 Bock, R, „Aufschlußmethoden der anorganischen und organischen Chemie“. VCH, Weinheim (1972)
- 35 L. Carius, „Bestimmung von Schwefel, Chlor, Phosphor u.s.w. in organischen Substanzen“, Justus Liebigs Ann. Chem. **138**, 129-141 (1865)
- 36 G. Tölg, „Emissionsspektrometrische Elementbestimmung im Nano- und Picogramm-Bereich nach Verflüchtigung der Elemente in mit mikrowellen induzierte Gasplasmen“, Talanta **22**, 889-895 (1975)
- 37 G. Knapp: "Der Weg zu leistungsfähigen Methoden der Elementspurenanalyse in Umweltproben", Fresenius' Z. Anal. Chem. 317, 213-219 (1984).
- 38 K. Heydorn and E. Damsgaard, „Gains or losses of ultratrace elements in polyethylene containers“, Talanta **29**, 1019-1024 (1982)
- 39 G. Knapp, „Mechanised Techniques of Sample Decomposition in Trace and Ultra-Trace Analysis“, Anal. Proc. **27**, 112-114 (1990)

- 40 G. Ilgen und H. J. Fiedler, "Untersuchungen zum Druckaufschluß von Boden- und Gesteinsproben", Chem. Erde **51**, 297-305 (1991)
- 41 J. Dolezal, J. Lenz and Z. Sulcek., "Decomposition by pressure inorganic analysis", Anal. Chim. Acta **47**, 517-527, (1969).
- 42 L. Kotz, B. Kaiser, P. Tschöpel und G. Tölg: "Aufschluß biologischer Matrices für die Bestimmung sehr niedriger Spurenelementgehalte bei begrenzter Einwaage mit Salpetersäure unter Druck in einem Teflongefäß", Fresenius' Z. Anal. Chem. **260**, 207-209 (1972).
- 43 Abu-Samra, A., Morris, J. S. and S. R. Koirtyohann, „Wet Ashing of Some Biological Samples in a Microwave Oven“, Anal. Chem. **38**, 1475 - 1477 (1975)
- 44 O. Buresch, W. Hönle, U. Haid und H. G. v. Schnering, „Druckaufschluß im Mikrowellenofen“, Fresenius' Z. Anal. Chem. **328**, 82 - 84 (1987)
- 45 H. Matusiewisc and R. E. Sturgeon, „Present status of microwave sample dissolution and decomposition for element analysis“, Prog. Anal. Spectrosc. **12**, 21 - 39 (1989)
- 46 H. M. Kingston and P. J. Walter, „Comparison of microwave versus conventional dissolution for environmental applications“, Spectroscopy **7**, 20 - 27 (1992)
- 47 H. M. Kingston and L. B. Jassie, „Introduction to microwave sample preparation“, ACS, Washington (1988)
- 48 B. Zunk, „Mikrowellenaufschluss zur Bestimmung von Spurenelementen in Pflanzenmaterial“. Anal. Chim. Acta **236**, 337 – 343

- 49 E. D. Neas and M. J. Collins „Microwave Heating: Theoretical Concepts and Equipment Design“ In : H. M. Kingston and L. B. Jassie (eds), „Introduction to microwave sample preparation“, ACS, Washington (1988)
- 50 H. M. Kuß, „Mikrowellenaufschluß“ CLB **42**, 11-17 (1991)
- 51 B. Welz, „Atomabsorptionsspektrometrie“, 3. Auflage, VCH, Weinheim (1983)
- 52 A. Walsh, „The application of atomic absorption spectra to chemical analysis“, Spectrochim. Acta **7**, 108 - 117 (1955)
- 53 K. H. Tobies und W. Großmann: „Die Bestimmung von Quecksilber in Böden, Kohlen und Aschen ohne Aufschluß“, in: Welz, B. (Hrsg.): 5. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik“, Perkin-Elmer, Überlingen, 513 - 521 (1989)
- 54 F. W. Fifield and D. Kealey, „Principles and practice of analytical chemistry“, 3. Auflage Blackie, Glasgow, , 521 S. (1990)
- 55 W. Erler, „Verwendung von Zinn(II)chlorid und Natriumborhydrid bei der Quecksilberbestimmung mit der Amalgamtechnik“, in B. Welz (Hrsg.) „Angewandte Atomspektrometrie“, Perkin-Elmer, Überlingen (1987)
- 56 J. A. C. Broekaert, „Atomic Spectroscopy“ in „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry“, VCH, Weinheim, Vol. **B5**, 559 – 652 (1994)
- 57 S. Greenfield, Lt. J. Jones, C.T. Berry, „High pressure plasmas as spectroscopic emission sources“ Analyst **89**, 713 - 720 (1964)
- 58 R. Wendt and V. A. Fassel, „Induction coupled plasma spectrometric excitation source“ Anal. Chem. **37**, 920 - 921 (1965)

- 59 A. Montaser and D. W. Golightly, „Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectroscopy“, 2. Aufl., VCH, Weinheim (1992)
- 60 H. Berndt, “High pressure nebulization – a new way of sample introduction for atomic spectroscopy“, Fresenius' Z. Anal. Chem. **331**, 321-323 (1988)
- 61 J. Posta, H. Berndt and B. Derecskei, „Comparison of droplet size distribution and matrix effects in flame atomic absorption spectrometry applying hydraulic high pressure nebulisation and pneumatic nebulization“, Anal. Chim. Acta **262**, 261-267 (1992)
- 62 N. Jakubowski, B. Jepkens, D. Stüwer and H. Berndt, „Speciation analysis of chromium by ICP-MS with hydraulic high pressure nebulization“, J. Anal. At. Spectrom. **9** (1994).
- 63 H. Berndt and G. Schaldach, „Improvement of the power of detection in ICP-OES by a new way of sample introduction (hydraulic high pressure nebulization)“, Fresenius' Z. Anal. Chem. **335**, 367-369, (1989).
- 64 H. Berndt, A. Müller and G. Schaldach, „On-line trace preconcentration/matrix separation by high-performance flow atomic spectrometry (HPF-Flame AAS)“, Fresenius' Z. Anal. Chem. **346**, 711-716 (1993)
- 65 K. H. Lieser, „Speziation: Eine Herausforderung für die Analytische Chemie“, GIT, **4**, 293-303 (1993)
- 66 J. C. Van Loon and R.R. Barefoot, „Overview of Analytical Methods for Element Speciation“, Analyst **117**, 563-570 (1992)

- 67 J.A.C. Broekaert, S. Gücer and F. Adams (eds.), „Metal speciation in the environment“ Abdruck der Podiumsdiskussion, NATO ASI Series, Vol 23, Springer Verlag, Berlin, 633 - 639 (1990)
- 68 Ph. Quevauviller, E. A. Maier and R. Griepink, „Project for the improvement of the quality of chemical speciation analyses in environmental matrices“, Fresenius' Z. Anal. Chem., **345**, 282-286 (1993)
- 69 DIN 38405, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Anionen (Gruppe D), `Photometrische Bestimmung von Chrom (VI) mittels 1,5-Diphenylcarbazid (D24)` , Normausschuß Wasserwesen (NAW) in Deutschen Institut für Normung e. V. (DIN) (1985)
- 70 B. P. Bubnis, M. R. Straka and G. E. Pacey, „Metal Speciation by Flow-Injektion Analysis“, Talanta **30**, 841 - 844 (1983)
- 71 J. Ruz, A. Rios, M. D. Luque de Castro and M. Valcarcel, „Flow-injection configurations for chromium speciation with a single spectrophotometric detector“, Anal. Chim. Acta **186**, 139-146 (1986)
- 72 M. Trojanowicz, E. Pobozy und P. J. Worsfold, „Speciation of chromium by ion-pair chromatography with postcolumn spectrophotometric detection“, Anal. Lett. **25**, 1373-1387 (1992)
- 73 K. Isshiki, Y. Sohrin, H. Karantani and E. Nakayama, „Preconcentration of chromium(III) and chromium(VI) in sea water by complexation with quinolin-8-ol and adsorption on macroporous resin“, Anal. Chim. Acta **224**, 55-64 (1989)
- 74 E. Nakayama, T. Kuwamoto, S. Tsurubo, H. Tokoro and T. Fujinaga, „Chemical speciation of chromium in sea water. Part 1: Effect of naturally occurring organic materials on the complex formation of chromium(III)“, Anal. Chim. Acta **130**, 289-294 (1981)

- 75 E. Nakayama, T. Kuwamoto, S. Tsurubo, H. Tokoro and T. Fujinaga, „Chemical speciation of chromium in sea water. Part 3: The determination of chromium species“, *Anal. Chim. Acta* **131**, 247-254 (1981)
- 76 G. Vos, „Determination of dissolved hexavalent chromium in river water, sea water and waste water“, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **320**, 556-561 (1985)
- 77 E.M. Donaldson, „Determination of chromium in ores, rocks and related materials, iron, steel, and non-ferrous alloys by atomic absorption spectrophotometry after separation by tribenzylamine-chloroform extraction“, *Talanta* **27**, 779-786 (1980)
- 78 R.E. Cranston and J.W. Murray, „The determination of chromium species in natural waters“, *Anal. Chim. Acta* **99**, 275-282 (1978)
- 79 M. Hiraide, Y. Yoshida and A. Mizuike, „Flotation of traces of heavy metals coprecipitated with alumina hydroxide from water and sea water“, *Anal. Chim. Acta* (1984) **81**, 185 - 189 (1976)
- 80 T. L. Mullins, „Selective separation and determination of dissolved chromium species in natural waters by atomic absorption spectrometry“ *Anal. Chim. Acta* **165**, 97 - 103 (1984)
- 81 T. M. Florence, „Electrochemical approaches to trace element speciation in waters“, *Analyst* **111**, 489-505 (1986)
- 82 D. Liesegang, „Untersuchungen zur Speziation von Chrom (III) und Chrom (VI) mittels Inversvoltammetrie und Differential-Puls-Polarographie“, Diplomarbeit, Universität Dortmund (1992)

- 83 M. Boussemart and C. M. G. van den Berg, „Preconcentration of chromium (III) from seawater by adsorption on silica and voltammetric determination“, *Analyst* **119**, 1349-1353 (1994)
- 84 R. Morabito, „Extraction techniques in speciation analysis of environmental samples“, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **351**, 378-385 (1995)
- 85 K. Stein and G. Schwedt, „Speciation of chromium in waste water from a tannery“, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **350**, 38-43 (1994)
- 86 K. S. Subramanian, „Determination of Cr(III) and Cr(VI) by ammonium pyrrolidinedicarbothioate - methyl isobutyl ketone furnace atomic absorption spectrometry“, *Anal. Chem.* **60**, 11-15 (1988)
- 87 R. E. Majors, „Automation of solids-phase extraction“, *LC-GC* **6**, 346-350 (1993)
- 88 M. Sperling, X. Yin and B. Welz, „Differential Determination of Chromium(VI) and Total Chromium in Natural Waters Using Flow on-Line separation and Preconcentration Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry“, *Analyst* **117**, 629-635 (1992)
- 89 O. A. Neumüller, „Römpps Chemie Lexikon“, 8. Aufl., Franckh'sche Verlags-handlung, Stuttgart, (1979).
- 90 J. Weiss, „Ion chromatography“, 2. Aufl., VCH, Weinheim (1995).
- 91 N.A. Izmailov und M. S. Schraiber, *Farmatsija* **3**, 1 – 7 (1938); Engl. übers. Nachdr. In: Pellick, H. R. Bolliger and H. K. Mangold, „A spot chromatographic method of analysis and its application in pharmacy“, *Advan. Chromatog*, **3**, 91 – 101 (1966)

- 92 H. Naumer und W. Heller, „Untersuchungsmethoden in der Chemie“, 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, (1990).
- 93 J. G. Lo and S.J. Yeh, “Radio-Gas Chromatography of Chromium (III)-hexafluoroacetylacetonate“, *J. chromatogr. Sci.* **18**, 2065-2069 (1978)
- 94 R. K. Mugo and K. J. Orians, „ Seagoing methods for the determination of chromium (III) and total chromium in sea water by electron capture detection gas chromatography“, *Anal. Chim. Acta* **271**, 1-9 (1993)
- 95 H. Schaller and R. Neeb,“ Gas-chromatographic elemental analysis via bis (trifluoroethyl)dithiocarbamate chelates. X. Capillary gas chromatography at the pg level: determination of cobalt and chromium (VI) beside chromium (III) in river water“, *Fresenius' Z. Anal. Chem*, **327**, 170-174 (1987)
- 96 S. K. Aggarwal, M. Kinter, M. R. Wills, J. Savory and D. A. Herold,“ Determination of chromium in urine by stable-isotope gas chromatography-mass spectrometry by using lithium bis(trifluoroethyl)dithiocarbamate as a chelating agent“, *Anal. Chem.* **62**, 111-115 (1990)
- 97 J. H. Knox, „Theory of HPLC, Part II: Solute interactions with the mobile phase and stationary phase in liquid chromatography“. In: C. F. Simpson (ed.) „Practical high performance liquid chromatography“, Heyden and Son, Chichester (1976)
- 98 L.H. J. Lajunen, E. Eijärvi and T. Kenakkala, „Determination of Co, Cr and V as 8-Hydroxyquinoline complexes by high performance liquid chromatography“, *Analyst* **109**, 699 - 701 (1984)
- 99 B. Maiti and S. R. Desai,“ High-performance liquid chromatography separation of beryllium, cobalt, nickel, and chromium as the β -isopropyltropole complexes and its application to the determination of chromium in air samples“, *Analyst* **111**, 809 - 811 (1986)

- 100 G. Schwedt, High-performance liquid chromatography in inorganic analysis“, Chromatographia **12**, 613-619 (1979)
- 101 J. h Shofstahl, L. Kech and J.K. Hardy,“ Method for the determination of chromium (VI) as chromium (VI)-dibenzylthiocarbamate“, Mikrochim. Acta **II**, 67 - 73 (1989)
- 102 C. M. Andrie and J.A.C. Broekaert, „Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by reversed-phase high performance liquid chromatographie using UV-detection“, Fresenius' Z. Anal. Chem., **346**, 653-658 (1993)
- 103 H. Small, T. S. Stevens and W. C. Baumann, „Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection“, Anal. Chem, **47**, 1801 - 1809 (1975)
- 104 G. Schwedt, „Chromatographische Trennmethoden“, 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, (1986).
- 105 Metrohm, „Ionenchromatographie“, Monographie 50141
- 106 A. M. Dolgonosov, „High selective simultaneous determination of chromium (III) and (VI) forms using the bipolar sorbent KanK-Ast“, J. Anal. Chem. **50**, 141-143 (1995)
- 107 H. Luo and H. Yao, „Ion-exchange separation of chromium (III) and chromium (VI): study of mixed elution system of ascorbic acid and sulfuric acid“, Henliang Fenxi **9**, 99-103 (1993)

- 108 W. Fong and J. C. G. Wu, „Chromium speciation using an ion chromatography – atomic absorption system with on - line pre - concentration“, *Spectrosc. Lett* **24**, 931 – 941 (1991)
- 109 M. A. Marina-Sanchez, M. E. Diaz-Garcia and A. Sanz-Medel, „Simultaneous determination of cobalt and chromium by ion chromatography with chemiluminescence detection and its application of glass analysis“, *Mikrochim. Acta* **106**, 227-234 (1992)
- 110 B. Gammelgaard, O. Joens and B. Nielsen, „Simultaneous determination of chromium(III) and chromium (VI) in aqueous solutions by ion chromatography and chemiluminescence detection“, *Analyst* **117**, 637-640 (1992)
- 111 M. Ure, R. Thomas and D. Littlejohn, „Ammonium acetate extracts and their analysis for the speciation of metal ions in soils and sediments“ *Intern. J. Environm. Anal. Chem.* **51**, 65-84 (1993)
- 112 A. Tessier, P. G. C. Campbell and M. Bisson, „Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals“, *Anal. Chem.* **51**, 844-851 (1979)
- 113 M. Legret, „Speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soil“, *Intern. J. Environm. Anal. Chem* **51**, 161-165 (1993)
- 114 P. Fodor and L. Fischer, „Problems of the speciation of chromium in soil samples“, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **351**, 454-455 (1995)
- 115 O. Nygren and C. A. Nilsson, „Determination and speciation of chromium, copper and arsenic in wood and dust from CCA-impregnated timber“, *Analisis* **21**, 83-89 (1993)

- 116 O. Rohling and B. Neidhart, „Application of the denuder technique in filter sampling of airborne chromates at ground level concentrations“, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **351**, 33 - 40 (1995)
- 117 B. R. James, J. C. Petura, R. J. Vitale and G. R. Mussoline, „Hexavalent chromium extraction from soils: A comparison of five methods“, *Environm. Sci. Technol.* **29**, 2377 - 2381 (1995)
- 118 A. Sahuquillo, J. F. Lopez-Sanches, R. Rubio and G. Rauret, „Extractable chromium determination in soils by AAS“, *Mikrochim. Acta* **119**, 251-258 (1995)
- 119 G. Solano, S. A. Katz, J. Holzbecher and A. Chatt, „An attempt to prepare and characterize a soil reference material for Cr(VI) and Cr (III)“, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **179**, 173-176 (1994)
- 120 K. Doerffel, „Statistik in der analytischen Chemie“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1990)
- 121 H. Kaiser und H. Specker, „Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren“, *Z. Anal. Chem.* **149**, 46-56, (1956)
- 122 A.M. Paudyn and R.G. Smith, „Microwave decomposition of dusts, ashes and sediments for the determination of elements bei ICP-AES“, *Can. J. Appl. Spectrosc.* **37**, 94-99 (1992)
- 123 K. May and M. Stoeppler: "Preatreatment studies with biological and environmental materials, complete wet digestion of carbonic and environmental materials by perchloric acid mixtures." *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **293**, 127-130 (1978)
- 124 P. Schramel, G. Lill und R. Seif: "HF-Totalaufschluß im geschlossenem System für Element- und Spurenelementbestimmung in Boden, Klärschlamm, Sedimenten u.ä. Proben." *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **326**, 135-138 (1987)

- 125 K. Pammani. "Formaldehyde-Volatilization method for the decomposition of sands, quartzites etc." *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **231**, 184 - 187 (1965)
- 126 E. L. Horstmann: " Flame photometric determination of Lithium, Rubidium and Cesium in silicate rocks." *Anal. Chem.* **28**, 1417-1418 (1956)
- 127 W.-D. Kempf, G. Matheis und G. Strübel: "Gesteins- und Mineralienanalysen durch AAS" in B. Welz (Hrsg): "Atomspektrometrische Spurenanalytik". VCH, Weinheim, 457 - 477 (1982)
- 128 J. Erzinger und H.J. Heinschild: "Bestimmung von Haupt- und Spurenbestandteilen in geologischem Material mit ICP-AES" in: Welz, B. (Hrsg.), "Fortschritte in der atomspektrometrischen Spurenanalytik" VCH, Weinheim, Band 2, 331-342 (1986)
- 129 H. Agemain and A.S.Y. Chau: "An atomic absorption method for the determination of 20 Elements in lake sediments after acid digestion", *Anal. Chim. Acta.* **80**, 61-66 (1975)
- 130 W. Slavin, D.C. Mannings and G.R. Carnick: " The stabilized temperature platform furnace." *At. Spectroscopy Vol. 2*, **5** 137-145 (1981)
- 131 C. Brecianinini, A. Mazzucotelli, F. Valerio, R. Frache and G. Scarponi, "Determination of hexavalent chromium in welding fumes by GFAAS after liquid anion-exchange separation" " , *Fresenius Z. Anal. Chem.* **332**, 34-36 (1988)
- 132 M. L. Kaiser, S. R. Koirtjohann and E. J. Hinderberger, „Reduction of matrix interferences in furnace atomic absorption with the L`vov platform“, *Spectrochim. Acta* **36B**, 773 – 783 (1981)

- 133 W. Spendley, G. Hext and F. Himsworth, „Sequential application of simplex designs in optimization and evolutionary operation“, *Technometrics* **4**, 441-461 (1962)
- 134 G. L. Moore, *Introduction to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, Elsevier, Amsterdam (1989)
- 135 M. Hippler, U. Sengutta und R. Bombelka, „Bestimmungen von ausgewählten Metallen in einer Flugaschen-Matrix mittels ICP-OES“ in K. Dittrich und B. Welz (Hrsg.), „CANAS`93 Colloquium Analytische Atomspektrometrie“ Perkin – Elmer Überlingen, 705 – 710 (1993)
- 136 E. Michaud und J. M. Mermet, „Iron spectrum in the 200-300 nm range emitted by an inductively coupled argon plasma“, *Spectrochim. Acta*, 1982, **37B**, 145 - 152
- 137 W. Ziechmann, „Bodenchemie“, Verlag Mannheim (1990)
- 138 T. Taylor, „Zum Transportverhalten der Schwermetalle Cadmium, Chrom, Kupfer und Zink in ausgewählten Böden und Sanden“ Dissertation, Universität. Kiel (1989)
- 139 J. Gerth, „Untersuchungen zur Adsorption von Nickel, Zink und Cadmium durch Bodentonfraktionen unterschiedlichen Stoffbestandes und verschiedene Bodenkomponenten“. Dissertation Universität Kiel (1985)
- 140 M. Fic, „Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Cadmium, Chrom, Kupfer und Zink an ausgewählten Böden und Sanden“ Dissertation, Universität Kiel (1987)

- 141 K. G. Tiller, J. Gerth and G. Brümmer, „The sorption of Cd, Zn and Ni by soil clay fractions: procedures for partition of bond forms and their interpretation“. *Geoderma* **34**, 1 – 16 (1984)
- 142 J. Gerth und G. Brümmer, „Einfluß der Chloro-Komplexbildung auf Löslichkeit und Adsorption von Nickel, Zink und Cadmium“ *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.* **30**, 19 – 30 (1979)
- 143 L. W. Lion, R. S. Altmann and J. O. Leckle, Trace metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: evaluation of contributions Fe/Mn oxide and organic surface coatings“ *Environm. Sci. Technol.* **16**, 660 – 666 (1982)
- 144 B. Griepink, „Investigation of Methods and sources of error in trace element analysis in surface water using the determination of chromium and mercury as examples“, *Pure & Appl. Chem* **56**, 1477-1498 (1984)
- 145 M. Panssar-Kallio and P. K. G. Manninen“ Speciation of chromium by coupled column HPLC-ICP-MS- the effects of interfering ions“, *Fresenius J. Anal. Chem.* **355**, 716 –718 (1996)
- 146 D. Jensen and W. Bloedorn, „Simplified species analysis by coupling of ion-chromatography with ICP-AES and ICP-MS“, *GIT*, **39**, 654-661 (1995)
- 147 R. Henselder-Ludwig, TA Siedlungsabfall, „Dritte allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz“ **1** (1993)
- 148 Y. Liu, V. Lopez-Avila, M. Alcaraz, W. F. Beckert and E. M. Heithmar, „Determination of metals in solid samples by complexation-supercritical fluid extraction and gas chromatography-atomic emission detection“, *J. Chromatogr. Sci.* **27**, 310-316 (1993)

- 149 K. E. Laintz, Jya-Jyun Yu and C. M. Wai, „Seperation of metals ions with sodium Bis(trifluoroethyl)dithiocarbamate chelation and supercritical fluid chromatography“, *Anal. Chem*, **64**, 311-315 (1992)
- 150 F. Bickmann und B. Wenclawiak, „Überkritische Flüssig-Chromatographie verschiedener Metallchelate von 8-Hydroxychinolin, Diethyldithiocarbamat und Acetyaceton“, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **320**, 261 – 264 (1985)
- 151 J. Flock, J. A. C. Broekaert, E. Pappert und J. Geyer, „Bestimmung von Bindungsformen mittels Röntgenspektrometrie“, *CLB*, **7**, 252 – 257 (1998)
- 152 E. Pappert, J. Flock and J. A. C. Broekaert, „Speciation of chromium in solid materials with the aid of soft-X-ray spectrometry“, *Spectrochim. Acta*, **B54**, 299-310 (1999)