

Y2310

ISSN 0938 - 8540

Wissenschaftlich-Technische Berichte

1991 - 1

**Probenvorbehandlungs- und Analysenmethoden
zur Bestimmung von
Schwermetallen in marinen Schwebstoffen**

Martina Schirmacher und Diether Schmidt



**Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
Hamburg**

Das Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie gibt außer den amtlichen Veröffentlichungen (Seehandbücher, periodische nautische Schriften, Seekarten, Jahresberichte, Jahrbücher, Deutsche Hydrographische Zeitschrift mit wissenschaftlichen Abhandlungen und Mitteilungen) nunmehr ab 1988 auch wissenschaftlich-technische Berichte heraus.

In dieser neuen Reihe erscheinen Abhandlungen, die im Zuge der Bearbeitung gesetzlicher Aufgaben beim Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie entstanden sind. Vielfach ist der Gegenstand nicht für eine Veröffentlichung in einer wissenschaftlichen oder technischen Zeitschrift geeignet, weil der potentielle Leserkreis so interdisziplinär zusammengesetzt ist, daß er mit **einer** Zeitschrift nicht erreichbar ist, oder die Bearbeitung des Themas, z. B. in der Ausführlichkeit der Darstellung, den Zielsetzungen wissenschaftlicher Publikationen nicht entspricht.

Die Manuskripte wurden vom Präsidenten des BSH zur Veröffentlichung freigegeben; sie sind jedoch nicht von Gutachtern geprüft worden. Die Berichte erscheinen in zwangloser Folge, jeweils für ein Jahr durchnummeriert.

Herausgeber:

Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
Bernhard-Nocht-Straße 78
Postfach 30 12 20
2000 Hamburg 36

Vervielfältigung ist nur mit Genehmigung des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie gestattet.

Y2310

Probenvorbehandlungs- und Analysemethoden zur Bestimmung von Schwermetallen in marinen Schwebstoffen

von Martina Schirmacher und Diether Schmidt



Ergebnisse von Untersuchungen über die
Methoden zur Bestimmung von Schwer-
metallen in wässrigen Schwebstoffen

30493



1. **Einleitung und Problemstellung**
2. **Probenahme**
 - 2.1. Reinigung der Probenahmegefäße
 - 2.2. Reinigung der Membran-Filter
 - 2.3. Probenahme und Filtration
 - 2.4. Konservierung
3. **Probenvorbereitungsmethoden**
 - 3.1. **Aufschlüsse**
 - 3.1.1. Gefäße, Apparaturen und Chemikalien
 - 3.1.2. Aufschlußverfahren
 - 3.1.3. Präparation der Probenträger
 - 3.2. **Feststoffproben**
 - 3.2.1. Handhabung
 - 3.2.2. Präparation der Probenträger
 - 3.3. Systematik der Probenbezeichnungen
4. **Analysenmethoden**
 - 4.1. **Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse (TRFA)**
 - 4.1.1. Meßprinzip
 - 4.1.2. Nachweisgrenzen der TRFA und Interferenzen
 - 4.2. **Analysenmethoden zur Bestimmung von Quecksilber und Cadmium**
 - 4.2.1. Atomabsorptionsspektroskopie mit Graphit-Rohr (GF-AAS)
 - 4.2.2. Anodische inverse Voltammetrie (ASV)
5. **Interne Standards**
 - 5.1. Interne Standards für den Aufschluß
 - 5.2. Interne Standards für die Feststoffanalyse
 - 5.3. Standards für AAS-Messung
 - 5.4. Zuverlässigkeitstests für Gallium
6. **Referenzmaterialien**
 - 6.1. Ostseesediment ABSS-1
 - 6.2. Ästuarines Sediment NBS-1646
 - 6.3. Marines Sediment MESS-1

- 7. **Messungen**
- 7.1. TRFA-Messung der Aufschlüsse
- 7.1.1. Blindwerte
- 7.1.2. Referenzmaterialien
 - a) Ostseesediment
 - b) Ästuarines Sediment
 - c) Marines Sediment
- 7.1.3. Schwebstoffe
- 7.2. TRFA-Feststoffmessung
- 7.2.1. Blindwerte
- 7.2.2. Schwebstoffe
- 7.3. ASV-Messung von Cadmium (und Blei) in Schwebstoffen
- 7.4. AAS-Messungen der Aufschlüsse
- 7.4.1. CVAAS-Messungen von Quecksilber im Referenzmaterial
- 7.4.2. AAS-Messungen in Referenzmaterial
- 7.5. Reproduzierbarkeitsbestimmungen

- 8. **Diskussion der Ergebnisse**
- 8.1. Blindwerte
- 8.2. Filterwägung
- 8.3. Genauigkeit der Ergebnisse
- 8.4. Richtigkeit der Ergebnisse
- 8.5. Feststoffanalyse von Schwebstoffen

- 9. **Verfahrensvorschlag zur Bestimmung von Schwermetallen
in Schwebstoffen**

- 10. **Zusammenfassung**

- 11. **Danksagung**

- 12. **Literaturverzeichnis**

1. Einleitung

Der Eintrag von Schwermetallen in die Nordsee hat drei hauptsächliche Quellen. Man unterscheidet Punktquellen wie den fluvialen Eintrag (Eintrag durch die Flüsse) und die Verklappung von Industrieabfällen von diffusen Quellen wie dem atmosphärischen Eintrag (Kersten et al. 1988).

Durch den fluvialen und atmosphärischen Eintrag gelangen sowohl natürliche, in Verwitterungsprodukten lithogener Minerale enthaltene Metalle wie **Al, Ti, V, Mn und Fe**, als auch überwiegend durch anthropogene Aktivitäten freigesetzte Schwermetalle wie **Cd, Hg, Co, Ni, Cu, Zn und Pb** in das Ökosystem Nordsee. Die häufigsten lithogenen Minerale in Schwebstoffen sind Tonminerale und Alumosilicate (Feldspäte) sowie Quarz.

Für die Metalle **Nickel, Kupfer, Zink und Quecksilber** ist der atmosphärische Eintrag von untergeordneter Bedeutung ($\leq 10\%$). Sie zeigen ein den Nährstoffen analoges Verhalten, d.h. ihre Verteilung wird primär durch Biokreisläufe bestimmt.

Blei hingegen wird zu mehr als 30% atmosphärisch in die See transportiert.

Für **Eisen, Vanadium, Mangan, Kobalt und Chrom** sind sowohl der atmosphärische Eintrag als auch die Assoziation mit »POM« (partikuläres organisches Material) und im Falle des Eisens, die in situ-Bildung von Oxiden von Bedeutung (Chester 1982).

Die anorganischen und organischen Schwebstoffe der Wassersäule (TSM = total suspended matter), insbesondere die Feinfraktion, akkumulieren aufgrund ihrer großen und aktiven Oberfläche Spurenmetalle.

Schwebstoffe mit genügend hoher Dichte sinken irgendwann zu Boden und werden als belastetes Sediment abgelagert. Mit der Nahrungsaufnahme von am Boden lebenden Organismen gelangen die Schadstoffe in das Nahrungsnetz. Durch Wind und Gezeiten werden außerdem Teile des Sedimentes in flacheren Seegebieten resuspendiert und z.B. durch Rücklösung wieder für biologische Prozesse verfügbar gemacht (Kersten und Kröncke 1990).

Hohe Konzentrationen von **Al(Fe,Ti,V)** gehen mit großen TSM-Gehalten einher und deuten auf das Vorherrschen von resuspendiertem Material hin, während **POC (partikulärer organischer Kohlenstoff), Kupfer und Cadmium** mit kleinen TSM - Gehalten korrelieren. Die Zusammensetzung des TSM ist daher in flachen Seegebieten (10-40m) eher ton- und oxidhaltig, während der organische Anteil in Gebieten größerer Tiefe überwiegt (Kersten et al. 1988).

Mit zunehmender Tiefe sinkt der Gehalt an organischem Material im TSM (Zersetzung, Eingang in das Nahrungsnetz) und steigt der Anteil an Aluminosilicaten (Chester 1982)

Die TSM - Konzentrationen erreichen im Sommer und in der offenen See ihre geringsten Werte. Maxima ergeben sich in Küstennähe und im Winter (Nolting 1986).

Die wichtigsten Substrate für die Aufnahme von Spurenmetallen bilden Tonminerale und hydrogenes, d.h. aus anorganischen Reaktionen von gelöstem Metall gebildetes Material, z.B. Eisen- und Manganhydroxide (Kersten et al.1988). Letztere bilden sich vermutlich durch Mobilisierung von Mn^{2+} -Ionen in reduzierendem Milieu innerhalb von Sedimenten, anschließender Oxidation zu Mn^{4+} und Ausfällung in der Wassersäule (Balls 1986).

Die Elemente Zink, Chrom und Blei zeigen eine positive Korrelation mit Mangan, assoziieren also vorzugsweise mit Fe/Mn-Hydroxiden. Cadmium und Kupfer hingegen assoziieren vorzugsweise mit organischem Material, Cadmium eher mit der gröberen, Kupfer dagegen mehr mit der feinen Fraktion des POM (Kersten et al.1988).

Cadmium-Werte nehmen im Gegensatz zu denen der meisten anderen Schwermetalle in der Nordsee von Süd nach Nord zu. Erhöhte Cadmium-Gehalte im Plankton mit großen Anteilen von Dinoflagellaten der Gattung Ceratium lassen auf eine aktive biologische Aufnahme dieses Schwermetalls schließen (Dehairs et al.1985).

Die Schwermetalle zeigen unterschiedliche Affinitäten zur partikulären Phase. Während die Elemente Cadmium, Kupfer, Nickel und Kobalt vorzugsweise gelöst vorliegen befindet sich Blei hauptsächlich an Partikel gebunden. Das Auftreten der gelösten Form ist zusätzlich von der Salinität abhängig. Niedrige Salinität führt zu einer Bevorzugung der Bindung an die partikuläre Phase (Mart u. Nürnberg 1986).

Ziel dieser Arbeit ist die quantitative Erfassung der Elemente Hg, Cd, Pb, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, Cr, Ti, und V in den Filtrationsrückständen von Seewasser. Dabei wurden zwei Wege der Probenvorbereitung verfolgt:

- 1) Aufschluß des Schwebstoffs
- 2) direkte Messung des Schwebstoffes als Filterbelag.
Diese Methode hat den Vorteil einer erheblichen Zeiteinsparung im Vergleich zum Aufschluß.

2. Probenahme

Die in dieser Arbeit verwendeten Schwebstoffproben und Wasserdaten stammen von der im August 1988 auf dem FS "Gauß" durchgeführten Überwachungsfahrt, sowie der im Rahmen des Projektes "Zirkulation und Schadstofftransport in der Nordsee (ZISCH)" im November 1988 durchgeführten Forschungsfahrt, jeweils im Gebiet der Deutschen Bucht. Die Probenahme und Filtration sowie die Vorbehandlung der Flaschen und Filter wurde von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe "Schwermetalle im Meerwasser" durchgeführt. Die Probenahme erfolgte auf der Luv-Seite des Schiffes.

2.1. Reinigung der Probenahmegefäße

Die verwendeten 500 ml Teflonflaschen mit Schraubverschluß wurden 2 Tage mit konz. HNO_3 ausgedampft (Subboiling-Methode), dann mit Reinstwasser (Milli-Q-Ionenaustauscheranlage von Millipore) gespült und mit angesäuertem Reinstwasser gefüllt. Die Deckel wurden 2 Tage in 1:1 verdünnter HNO_3 belassen und dann ebenfalls mit Reinstwasser gespült.

2.2. Reinigung der Nucleporefilter

Verwendet wurden Membranfilter von Nuclepore aus Polycarbonat mit dem Durchmesser 47mm und der Porenweite $0,4\mu\text{m}$. Durch ein spezielles Verfahren wird für diese Filter eine definierte Porenweite erreicht (Abb.1).

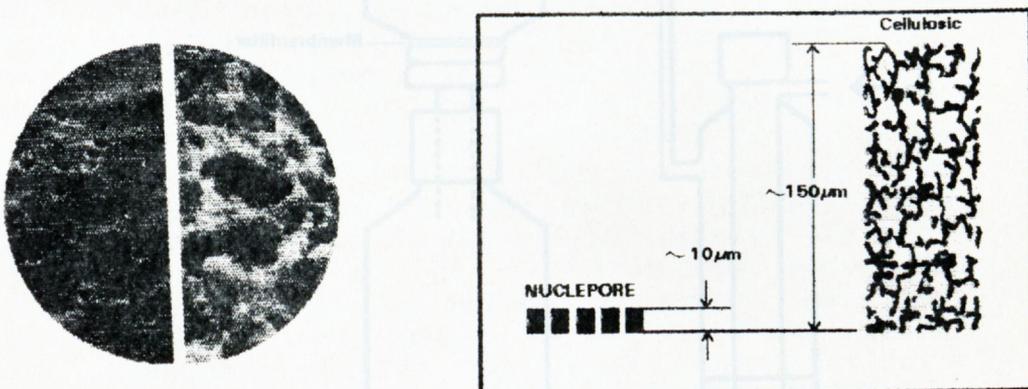


Abb.1 : Porenstruktur von Nuclepore Polycarbonat-Filtern im Vergleich zu Filtern aus Celluloseacetat (aus: Nuclepore Katalog)

Bis zu 50 Filterfolien wurden 3 Tage in einem Becherglas in 3%iger HNO_3 (Baker instra) auf 60°C erwärmt und vorsichtig gerührt. Die Prozedur wurde noch zweimal mit Reinstwasser je einen Tag wiederholt. Die so gereinigten Filter wurden in Polycarbonat-Petrischalen offen in der Cleanbench getrocknet. Die Masse der gereinigten Filter wurde nicht einzeln bestimmt, verwendet wurde der Mittelwert der Masse von 10 unbehandelten Filtern ($16\text{mg}/\text{Filter}$).

2.3. Probenahme und Filtration

Die Probenahme erfolgte mit einem "Mercos"-Wasserschöpfer (Freimann, Schmidt, Schomaker 1982). Die Proben wurden sofort über gereinigte Nuclepore-Filter mit einer Druckfiltrationsapparatur aus Polycarbonat (Sartorius SM 16511, 250ml) filtriert (Abb. 2).

Das Filtrat wurde in einer weiteren, nach oben beschriebenen Verfahren behandelten Teflonflasche aufgefangen. Das Filter wurde mit 2 x 25 ml Reinstwasser salzfrei gewaschen und in Polycarbonat-Petrischalen bei Raumtemperatur gelagert. Die zweite Wasserprobe blieb unfiltriert.

Die Filtration wurde im Reinraumlaborcontainer in einer Cleanbench ausgeführt.

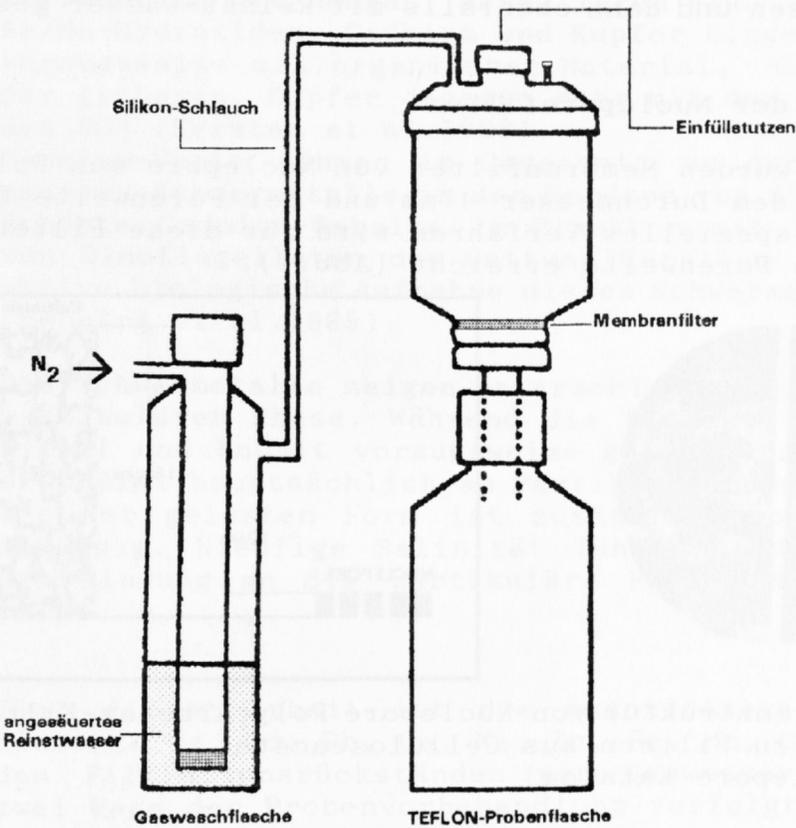


Abb.2 :Filtrationsapparatur

2.4. Konservierung

Zur Stabilisierung wurden je 500 ml des filtrierte und unfiltrierten Meerwassers mit 2 ml 30%iger HNO_3 angesäuert und bei -30°C eingefroren.

3. Probenvorbereitungsmethoden

3.1. Aufschlüsse

3.1.1. Gefäße, Apparaturen und Chemikalien

Für die Aufschlüsse wurden Zentrifugengefäße aus »FEP« (Oakridge Tubes: Fluoriertes Ethylen / Propylen; Durchmesser: 17 mm, Länge: 70 mm) mit FEP-Schraubverschluß verwendet. Im Gegensatz zu Teflongefäßen sind diese transparent, sodaß der Aufschluß optisch verfolgt werden konnte. Als Heizquelle diente eine Präzisionsheizplatte (Gerhard H22 electronic) mit aufliegendem Aluminiumblock, welcher mit 14 mm tiefen Bohrungen für die Aufschlußgefäße versehen ist.

Verwendet wurden Flußsäure (suprapur von Merck), Reinstwasser (Milli-Q Water System von Millipore) und Baker HNO₃ instra, die nach dem Subboiling-Verfahren¹ gereinigt wurde.

Weiterhin Standardlösungen von Kobalt und Vanadium, hergestellt aus Titrisol von Merck, sowie Gallium-Standardlösung von Alfa (Morton Thiokol, Inc.) und Siliconöl von Serva.

3.1.2. Aufschlußverfahren

Die Aufschlüsse erfolgten nach einem modifizierten Verfahren des Ordinariats für Bodenkunde der Universität Hamburg (Gerwinski, Goetz 1987). Die Filter wurden in saubere FEP-Aufschlußgefäße gebracht, mit **2ml 65%iger Salpetersäure** versetzt, und **4h** auf **85°C** erhitzt, der obere Teil des Gefäßes wirkt dabei als Kühler für verdampftes Aufschlußmittel. Die FEP-Gefäße werden hierzu in die Aussparungen des Aluminiumblockes gesetzt. Nach Zugabe von **100µl konz. Flußsäure** wurde **18h** auf wiederum auf **85°C** erhitzt. Zuletzt erfolgt die Zugabe von **2,9ml Reinstwasser** und Erhitzung auf **85°C** für **2h**. Um in den Gefäßen **85°C** zu erreichen mußte der Heizplattenregler auf **110°C** eingestellt werden. Später wurde die Temperatur auf **110°C** erhöht (Reglereinstellung: **150°C**), siehe 6.2.

Der Aufschluß der Membran-Filter war nicht rückstandslos; die verbliebenen Filterfetzen sedimentierten jedoch schnell ab, so daß die überstehende Lösung problemlos pipettiert werden konnte.

¹Destillation unterhalb des Siedepunktes in einer Apparatur aus hochreinem Quarzglas

3.1.3. Präparation der Probenträger

Der für die TRFA-Messung erforderliche Probenfleck auf den Quarz-Probenträgern wurde durch Eintrocknen eines zentrisch aufgetragenen Probentropfens im Vakuum erzeugt.

Für ein gut auswertbares Signal ist es erforderlich, soviel Probe auf den Träger aufzubringen, daß optimale Konzentrationen erreicht werden. Zu kleine Konzentrationen führen zur Unterschreitung der Nachweisgrenze, zu hohe zu einer Verschlechterung der Auflösung. Andererseits müssen die Volumina zur Erzeugung eines optimalen Probenfleckes möglichst klein sein, damit der Fleck vor der vollständigen Eintrocknung nicht über größere Flächen des Trägers verläuft. Der Durchmesser des Probenfleckes soll maximal den Durchmesser des Meßstrahles (8mm) erreichen.

Um ein Verlaufen der Probentropfen zu vermindern wurden die Probenträger zur Bildung eines hydrophoben Films mit Siliconöl (Serva) benetzt, und dieses 2h bei 110°C eingebrannt. Da die in der Aufschlußlösung enthaltene Flußsäure den Siliconfilm angreift, war ein portionsweises Eintrocknen nicht möglich, da der zweite Tropfen zu sehr verläuft. Das für Blindwerte erforderliche Volumen von 40 Microliter mußte daher auf einmal aufgetragen werden.

Die optimalen Volumina zur Probenfleckerzeugung variieren je nach Matrixanteil zwischen 40µl (für Blindwerte) und 4µl (für große Schwebstoff- bzw. Sedimentmengen).

Das für nicht-wässrige Lösungen übliche Eintrocknungsverfahren mit einer Aufbringhilfe in Form eines FEP-Ringes (mit dem Durchmesser des Meßradius) ist für wässrige Lösungen nicht geeignet. Die lange Trocknungszeit auf der Heizplatte setzt die offene Probe auch in der Cleanbench der Kontamination durch Staubteilchen aus.

3.2. Feststoffproben

3.2.1. Handhabung

Zur Herstellung der runden Filterausschnitte wurde ein scharf angeschliffenes Titan-Rohr verwendet. Der Durchmesser der ersten Stanze betrug 6,8mm, sie wurde dann gegen eine Stanze mit einem Durchmesser von 3,8mm ausgetauscht, um den Anteil der Streustrahlung zu vermindern (siehe 4.1.2.).

Das Ausstanzen der Filterstücke in der Cleanbench ist aufgrund des ständigen Luftzuges schwierig. Entwickelt werden müßten geeignete Fixierungen für die Filterfolie auf einer nicht zu harten Unterlage. Plexiglas- und Teflonblöcke z.B. erwiesen sich als ungeeignet, da sie die Schneide der Titanstanze schnell abstumpften und sogar verbogen. Es wurde daher wie folgt verfahren:
Zwischen Filterfolie und Plexiglasblock wurden 2-3 Filtertrennpapiere gelegt, dann die Stanze aufgesetzt, und mit Hilfe eines Teflon - Hammers die Stanzlinge ausgestanzt. Diese wurden dann mit einer Keramikpinzette auf die Quarzprobenträger aufgelegt.

3.2.2. Präparation der Probenträger

Zur Fixierung des Stanzlings auf dem Probenträger bestehen zwei Möglichkeiten: Das Anlösen des Filtermaterials auf dem Träger und die Befestigung durch geeignete Klebstoffe. Laut Herstellerangaben ist das Filtermaterial unbeständig gegen CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ sowie gegen konz. HClO_4 , konz.- H_2SO_4 und konz. H_3PO_4 . Die Verwendung der konzentrierten Säuren scheidet aus. Die Trocknungszeit (Abzug des Lösungsmittels im Vakuum) würde aufgrund ihrer Schwerflüchtigkeit stark ansteigen. Zudem sind die Säuren nicht in der erforderlichen Reinheit zu erhalten, und die Reinigung durch Subboiling scheidet durch die Schwerflüchtigkeit ebenfalls aus.

Folgende Versuche zur Fixierung wurden durchgeführt:

a) Der Stanzling wurde direkt auf dem Probenträger mit CHCl_3 gelöst. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand ist uneben und unsymmetrisch. Ursache hierfür ist, daß sich der Stanzling beim ersten Kontakt mit dem Chloroform kräuselt. Der entstehende "Film" ist damit für die Messung mit der TRFA noch ungeeigneter (Streustrahlung, siehe Abschnitt 4) als der ursprüngliche Stanzling. Der Effekt tritt auch auf bei Methanol/Chloroform-Mischungen und bei CH_2Cl_2 .

b) Die Fixierung mit Siliconöl oder wässriger Standardlösung ist nicht über die Trocknung hinaus wirksam. Der Abzug der Flüssigkeit im Vakuum führt darüber hinaus häufig zur Faltenbildung.

c) Die Fixierung mit Glyzerin scheitert zum einen an der mangelnden Reinheit des zur Verfügung stehenden Materials, zum anderen führt die für TRFA-Maßstäbe hohe Filmdicke zu einem unakzeptabel hohen Anteil von Streustrahlung.

d) Die Lösung eines Klebers (Technicoll) in Methanol führte ebenfalls zu einer zu hohen Filmdicke.

e) Plexiglasprobenträger eignen sich gut für Stanzlinge, die auf diesen auch ohne Hilfsmittel kleben (elektrostatische Anziehung). Sie haben jedoch eine wesentlich weniger glatte Oberfläche als die Quarzprobenträger, und liefern daher mehr Streustrahlung.

f) Als günstigster Klebstoff erwies sich verdünnte Zuckerlösung, und wurde für die Fixierung der Stanzlinge verwendet. Ausreichend ist eine Menge von ca. 10mg auf 1ml und ein Volumen von 1µl Zuckerlösung pro Stanzling.

3.3. Systematik der Probenbezeichnungen

1) Aufschluß in leeren Gefäßen = Gefäß- und Reagentienblindwert: "B.."

Blindwertserien:

Bezeichnung	Aufschlußzeit	Aufschl.Temp.	Säure	Gefäße	n
B 1, 2	24 h	85 °C	Sub-B.	alt	4
B 3	72 h	85 °C	Sub-B.	alt	4
B 4	24 h	85 °C	Sub-B.	alt	4
B 5, 6, 7	24 h	85 °C	Sub-B.	alt	5
B 8	24 h	85 °C	Sub-B.	alt	6
B 8a	"	"	"	neu	20
B 1a	24 h	85 °C	Sub-B.	neu	20
B 1a	24 h	85 °C	Sub-B.	neu	10

Alte Gefäße = 6 zuerst verwendete Gefäße die später ausgemustert wurden da das Material mit Schwermetallen kontaminiert war

Neue Gefäße = 20 nachbestellte Gefäße aus unbelastetem Material

2) Stanzling - Blindwert: "BS.."

3) Sedimentaufschlüsse:

- Ostseesediment ABSS-1 "OSE..."
- Ästuarines Sediment NBS-1646 "ESE..."
- Marines Sediment MESS-1 "MSE"

4. Analysenmethoden

Da die Einarbeitungszeit in die einzelnen Meßverfahren den zeitlichen Rahmen der Diplomarbeit gesprengt hätte, wurden die Messungen von den betreffenden Mitarbeitern der Arbeitsgruppe "Schwermetalle im Meerwasser" durchgeführt.

4.1. Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse (TRFA)

4.1.1 Meßprinzip

Zur Messung der Metalle Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, und Pb sowie für As² wurde die TRFA eingesetzt. Sie ist eine spezielle Variante der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse. Die Totalreflexion der Primärstrahlung wird durch das Auftreffen des Anregungsstrahls in einem sehr flachen Winkel auf eine sehr ebene Probenträgeroberfläche aus Quarzglas (Suprasil) erreicht.

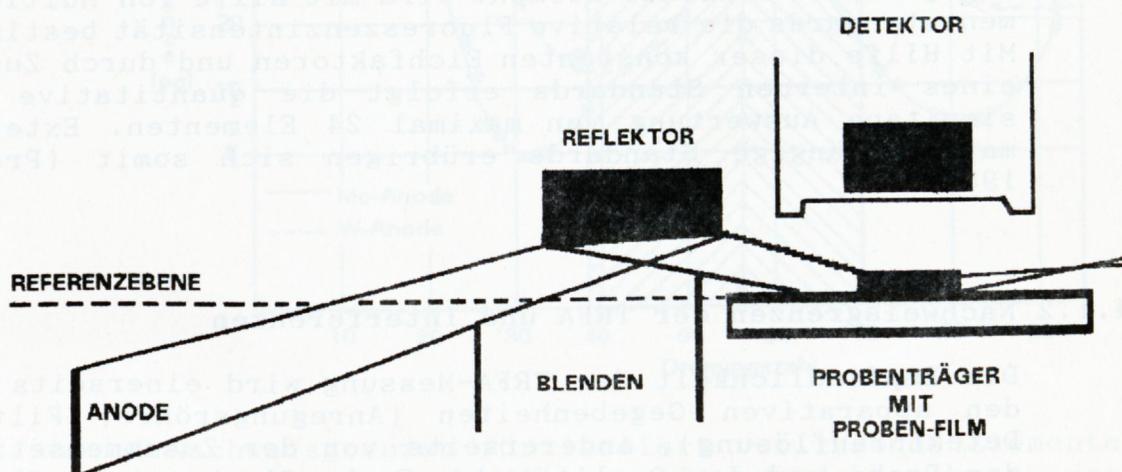


Abb. 3: Prinzip der Fluoreszenzanregung unter zweifacher Totalreflexion des Primärstrahles (aus Prange 1987)

Durch diese Technik wird die **Streustrahlung** und damit der Untergrund im Vergleich zur normalen Röntgenfluoreszenzanalyse stark vermindert.

Durch die Anregungsstrahlung werden im Atom in den kernnahen Elektronenschalen Leerstellen erzeugt. Die angeregten Atome gehen innerhalb von 10^{-8} s wieder in den Grundzustand über, indem die Leerstellen durch Elektronen aus Schalen mit höherer Ordnungszahl stufenweise aufgefüllt werden. Die überschüssige Energie wird dabei in Form von Röntgenquanten frei. Der Zusammenhang zwischen Ordnungszahl des betreffenden Elementes und der emittierten Energie wird durch das Moseley'sche Gesetz beschrieben.

²Das Metalloid Arsen wird zur Vereinfachung der Formulierungen unter dem Begriff "Metall" subsummiert.

Zum Beispiel für die Linien der K-Schale:

$$E = 3/4 * h * R * (Z-1)^2$$

h= Planck'sches Wirkungsquantum

R= Rydberg-Konstante

Z= Ordnungszahl

E= Energie

Jedes Element emittiert nach diesem Prinzip Fluoreszenzstrahlung einer bestimmten Energie. Von einem Halbleiterdetektor wird die Strahlung mehrerer Elemente gleichzeitig registriert und als Spektrum dargestellt.

Für jedes zu messende Element wird mit Hilfe von Multielementstandards die relative Fluoreszenzintensität bestimmt. Mit Hilfe dieser konstanten Eichfaktoren und durch Zusatz eines **internen Standards** erfolgt die quantitative und simultane Auswertung von maximal 24 Elementen. Externe, matrixabhängige Standards erübrigen sich somit (Prange 1987).

4.1.2 Nachweisgrenzen der TRFA und Interferenzen

Die Empfindlichkeit der TRFA-Messung wird einerseits von den apparativen Gegebenheiten (Anregungsröhre, Filter, Detektorauflösung), andererseits von der Zusammensetzung der Probe und der Qualität des Probenfleckes beeinflusst. Bei einem energiedispersiven Spektrum ergeben sich bei realen Proben stets Peaküberlagerungen verschiedener Elemente, so daß es zu einer gegenseitigen Verschlechterung des Peak/Untergrund-Verhältnisses und damit der Nachweisgrenzen kommt. Ein dominierender Peak wird daher die Nachweisgrenzen der spektral benachbarten Elemente negativ beeinflussen.

Um eine optimale Auflösung zu erreichen, muß der Streustrahlungsanteil (der apparative und der probenbedingte) so gering wie möglich gehalten werden. Die Eindringtiefe des Röntgenstrahls ist sehr klein (3 nm). Durch Spiegel und Blenden wird erreicht, daß der Einfallswinkel (wenige Bogenminuten) unterhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion liegt. Damit wird die Streustrahlung durch das Silicium des Trägermaterials und durch die Anregungsstrahlung auf ein Minimum beschränkt. Ein dünner und gleichmäßiger Probenfleck begünstigt niedrige Nachweisgrenzen des gesamten Spektrums, da er relativ wenig Streustrahlung erzeugt.

Im vorliegenden Fall wurde mit einer Molybdän-Röhre angeregt, die gegenüber der Wolfram-Röhre eine größere Empfindlichkeit für die meisten der betrachteten Elemente aufweist. Die Nachweisgrenze der TRFA beträgt für isoliert vorliegende Elemente unter 20 pg für mehr als 40 Elemente (Prange 1987).

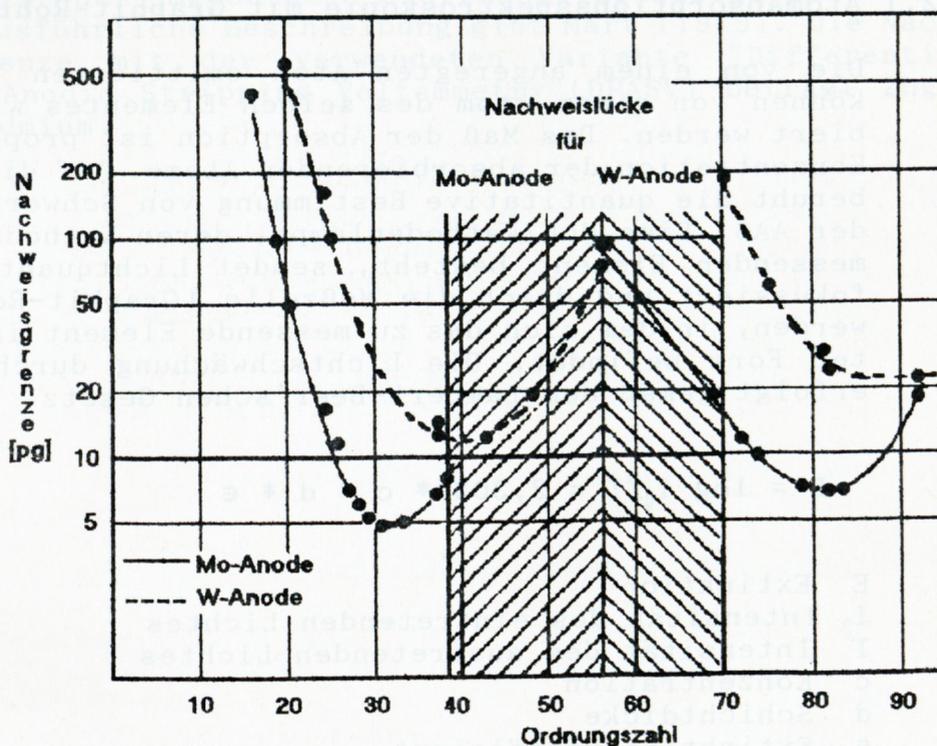


Abb. 4: Nachweisgrenzen für isoliert vorliegende Elemente berechnet aus der dreifachen Standardabweichung des Untergrundes. Meßzeit 1000 s. (aus Prange 1987)

Um eine gute Auswertbarkeit der Signale zu gewährleisten, ist es außerdem erforderlich, die Konzentration des internen Standards an die zu erwartenden Metallgehalte anzupassen. Die Peakfläche des internen Standards sollte etwa gleich, mindestens aber 10% der Peakfläche von direkt interferierenden Elementen betragen (Freimann, pers. Mitteilung).

Der Detektor des in dieser Arbeit verwendeten Gerätes ist durch einen Fabrikationsfehler mit Kupfer kontaminiert. Durch Streustrahlung wird das Detektorkupfer angeregt und erhöht damit den Blindwert. Da der Anteil der Streustrahlung von der Rauheit des Probenfleckes abhängt, ist auch das Kupfersignal bei hohen Matrixanteilen höher als z.B. bei reinen Reagenzienblindwerten. Die Probenflecken der aufgeschlossenen Schwebstoffe und die mit Schwebstoff belegten Stanzlinge liefern also ein höheres Kupfersignal, das durch den betreffenden Blindwert nicht vollständig eliminiert werden kann. Die Blindwertkorrektur ist nur bei gleichartigen Probenflecken exakt.

4.2. Analysenmethoden zur Bestimmung von Cadmium und Quecksilber

Da die TRFA mit Molybdänanregung für die Erfassung von Cadmium und Quecksilber in den im Schwebstoff vorkommenden Konzentrationen nicht empfindlich genug war, wurden folgende andere Meßverfahren eingesetzt:

4.2.1 Atomabsorptionsspektroskopie mit Graphit-Rohr (GF-AAS)

Die von einem angeregten Atom emittierten Lichtquanten können von einem Atom des selben Elementes wieder absorbiert werden. Das Maß der Absorption ist proportional der Konzentration der absorbierenden Atome. Auf diesem Prinzip beruht die quantitative Bestimmung von Schwermetallen mit der AAS. Eine Hohlkathodenlampe, deren Kathode aus dem zu messenden Element besteht, sendet Lichtquanten aus, die fokussiert und durch die Meßzelle (Graphit-Rohr) gelenkt werden, in dem sich das zu messende Element in atomisierter Form befindet. Die Lichtschwächung durch Absorption erfolgt gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz

$$E = \log I_0/I = 2,303 * c * d * \epsilon$$

E Extinktion
 I_0 Intensität des eintretenden Lichtes
I Intensität des austretenden Lichtes
c Konzentration
d Schichtdicke
 ϵ Extinktionskoeffizient.

Die quantitative Auswertung der GF-AAS Messungen erfolgte über die Methode der Standardaddition. Dabei werden aliquote Teile der Meßlösung mit jeweils linear erhöhten Standardmengen versetzt (Aufstockungen). Ein Aliquot bleibt ohne Standard. Die Auswertung erfolgt graphisch (Auftragen der Extinktion gegen die Konzentration; der Schnittpunkt der Geraden mit der Abszisse ist die gesuchte Konzentration) oder rechnerisch (lineare Regression). Dieses Verfahren ist immer dann zweckmäßig, wenn störende Matrixeffekte eliminiert werden müssen.

Eine spezielle Variante der AAS ist die Kaltdampf - Atomabsorptionsspektralphotometrie (Cold-Vapor-AAS) zur Bestimmung von Quecksilber. Bei dieser Methode wird das Quecksilber durch Zinn(II)chlorid zu metallischem Quecksilber reduziert und mit Stickstoff ausgetrieben. Der Stickstoffstrom läuft durch ein mit Goldwolle gefülltes Quarzröhrchen, in dem das Quecksilber quantitativ durch Amalgamierung festgehalten wird. Nach Beendigung der Anreicherung wird die Goldwolle auf $\approx 500^\circ\text{C}$ aufgeheizt, das Metall schlagartig verdampft und durch den Stickstoffstrom in eine Gasküvette (Meßzelle) getrieben. Auf diese Weise kann Quecksilber noch bis zu 0,5 ng/l erfaßt werden (Freimann, Schmidt 1982).

4.2.2. Anodische inverse Voltammetrie (ASV, Anodic Stripping Voltammetry)

Bei dieser Methode wird das gelöste Metall an einer Quecksilberelektrode reduziert, durch Amalgambildung angereichert und durch Re-Oxidation schlagartig wieder freigesetzt. Der durch diesen Vorgang verursachte elektrische Strom ist der umgesetzten Stoffmenge direkt proportional. Eine ausführliche Beschreibung gibt Mart (1979). Die Nachweisgrenze mit der verwendeten Variante "Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry" (DPASV) beträgt 2ng/l für Cadmium.

5. Interne Standards

5.1. Interne Standards für den Aufschluß

Anfänglich wurde Kobalt als interner Standard verwendet. Erste Vorversuche mit dem Ostseesediment ABSS-1 (siehe 7.1.2.) zeigten jedoch, daß Kobalt aufgrund seiner Interferenz mit Eisen bei den auftretenden hohen Eisengehalten nicht geeignet war. Im folgenden wurde daher Gallium verwendet. Der interne Standard wurde nach Beendigung des Aufschlusses zugesetzt, um eventuelle Verluste durch Erhitzen auszuschließen. Zu jeder Aufschlußlösung (5 ml) einer Probenserie wurden konstante Mengen Standard hinzugegeben um für die Auswertung des TRFA-Rechnersystems eine einheitliche Standardmengenkonzentration [$\mu\text{g/l}$ Aufschlußlösung] vorgeben zu können. Von den so durch die Messung erhaltenen Metallkonzentrationen wurde für jedes Element der Mittelwert gebildet und von diesem der mittlere Blindwert ebenfalls in [$\mu\text{g/l}$ Aufschlußlösung] abgezogen. Die Umrechnung auf Konzentrationen im Schwebstoff bzw. Sediment [mg/kg] erfolgte nachträglich unter Berücksichtigung der Einwaage. Die Standardabweichungen wurden gemäß dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet.

5.2. Interne Standards für die Feststoffanalyse

Der Standard wurde direkt auf die Stanzlinge pipettiert und im Vakuum eingetrocknet. Da es sich hier um sehr kleine Volumina, in der Regel $1\mu\text{l}$, handelt, waren Ungenauigkeiten unvermeidbar. Größere Volumina aufzutragen bereitete Schwierigkeiten, da der Flüssigkeitstropfen dann nicht mehr nur auf der Oberfläche des Stanzlinges lokalisiert werden konnte, sondern verlief. Würde z.B. ein Teil der Standardflüssigkeit aufgrund von Adhäsion unter den Stanzling wandern, wäre eine Erfassung durch den Meßstrahl, aufgrund seiner geringen Eindringtiefe, nicht mehr gewährleistet.

Standardmengenkonzentrationen für Stanzlinge wurden auf die Fläche (ng/cm^2) oder auf die Masse (ng/mg) bezogen.

5.3. Standards für AAS-Messungen

Für die AAS-Messungen wurde das Verfahren der Standardaddition verwendet. Dementsprechend wurden Standardlösungen von den zu messenden Elementen in geeigneten Konzentrationen hergestellt.

5.4. Zuverlässigkeitstests für den Gallium-Standard

Um die Verlässlichkeit des Gallium-Standards zu prüfen wurden 3 Versuche mit Proben unterschiedlichen Matrixgehaltes durchgeführt: Eine wässrige Lösung von Gallium und Kobalt (idealisierte Matrix), Aufschlußlösungen von Referenzsediment (reale Matrix) und Feststoffproben (unbelegte Stanzlinge).

1) Flüchtigkeitstest

Das TRFA-Rechnersystem bekommt vorgegeben, welche Menge internen Standards der Probenlösung zugesetzt wurde. Das Signal des Standards wird also einer bestimmten Konzentration zugeordnet und dient für die Signale der anderen Elemente als Maßstab. Ein Verlust von Standard hätte zur Folge, daß der vorgegebenen Konzentration ein zu **kleines** Signal zugeordnet werden würde, und damit den Signalen der anderen Elemente eine zu **hohe** Konzentration.

Um zu prüfen ob Teile des Galliumstandards sich im Vakuum verflüchtigen (für Kobalt wurde dies bereits früher untersucht und kann ausgeschlossen werden), wurde eine wässrige Mischung aus Gallium und Kobalt mit $c(\text{Co}) = 50 \text{ ng}$ unterschiedlich lange im Vakuum belassen:

t(min)	c(Co) _{gemessen}	WFR ³ %
24	53	106
80	50	100
145	51	103

Die Daten zeigen keine Erhöhung des Kobaltmeßwertes bei ansteigender Evakuierungszeit.

2) Doppelter Standard in einem Sedimentaufschluß (Vanadium)

Um die Richtigkeit der **Messung** bei Verwendung von Gallium als internem Standard zu prüfen, wurde einem Sedimentaufschluß (siehe 7.1.2.) nachträglich zusätzlich Vanadium ($c = 200 \text{ µg/l}$) zugesetzt. Kobalt ist hier wegen der Interferenzen mit Eisen nicht geeignet. Von den erhaltenen Vanadiumkonzentrationen wurden die vor der Aufstockung gemessenen abgezogen. Die Wiederfindungsraten betragen:

³Wiederfindungsrate = $c(\text{Meßwert})/c(\text{Sollwert})$

ESE 8;1:	83 %	c(V)=200 µg/l	gemessen: 166 µg/l
ESE 8;2:	101 %	"	gemessen: 201 µg/l
ESE 8;3:	82 %	"	gemessen: 163 µg/l
ESE 8;4:	114 %	"	gemessen: 227 µg/l

Die gemessenen Konzentrationen sind innerhalb der Streuung richtig ($189 \pm 31 \mu\text{g/l}$ [$\pm 16 \%$]).

3) Doppelter Standard auf Stanzlingen (Kobalt)

Zur Prüfung des Matrixeinflusses, d.h des Einflusses der morphologischen Beschaffenheit eines Probenfleckes auf die Auswertung, wurde auf die unbelegten Stanzlinge zusätzlich zum Gallium 442,4 ng/mg Kobalt aufgetragen. Die Wiederfindungsraten betragen:

BS 3a:	70 %	c(Co)=442,4 ng/mg	gemessen: 309,2 ng/mg
BS 3b:	121 %	"	gemessen: 537,1 ng/mg
BS 3c:	94 %	"	gemessen: 417,5 ng/mg
BS 3d:	105 %	"	gemessen: 464,6 ng/mg

Mittelwert $432,1 \pm 95,6$ ($\pm 22 \%$).

Alle Tests zeigen Abweichungen vom wahren Wert nach oben und unten. Sie geben keinen Hinweis auf einen systematischen Verlust von internen Standard oder auf Fehler bei der Standardisierung mit Gallium. Die Abweichungen von 100% resultieren zum einen aus der meßtechnisch bedingten Standardabweichung (Reproduzierbarkeit, siehe 7.5), zum anderen, insbesondere im Falle der Stanzlinge, aus Fehlern durch die Pipettierung sehr kleiner Volumina (1 µl).

6. Referenzmaterialien

Um die Vollständigkeit des Aufschlusses und die Richtigkeit der Messung zu überprüfen, wurde Referenzmaterialien mit bekannten und größtenteils zertifizierten Metallgehalten analysiert.

Bei der Wahl der aufzuschließenden Sedimentmenge war die durchschnittlich zu erwartende Schwebstoffkonzentration maßgebend, da vergleichbare Bedingungen für die Analyse von Referenzmaterial und realer Schwebstoffprobe geschaffen werden sollten. Die Schwebstoffkonzentrationen liegen im Sommer zwischen 0,3 und 10 mg/l, selten höher als 10mg/l, bei Winterproben dagegen meist zwischen 10 und 20mg/l. Durch die Verwendung sehr kleiner Sedimentmengen kommen jedoch dem Material immanente Inhomogenitäten zum tragen und führen zu Abweichungen von der Sollkonzentration sowie zu erheblichen Streuungen. Die Hersteller der verwendeten Referenzmaterialien NBS⁴ und NRCC⁵ empfehlen daher eine Einwaage von 500mg für die Analyse. Mit einer richtigen Methode sollte mit dieser Sedimentmenge in 95% aller Analysen der zertifizierte Wert gefunden werden.

Die Proben wurden mit Hilfe eines teflonbeschichteten Spatels in die Aufschlußgefäße gebracht. Infolge elektrostatischer Aufladung wurden in einigen Fällen Teile des Materials bei Annäherung an das Gefäß vom Spatel gezogen. Sofern dieser Prozeß optisch erkennbar war, wurde die Wägung wiederholt. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß dieser Effekt auch in nicht sichtbarem Maße stattgefunden hat, was die Einwaage sehr kleiner Mengen (1 mg) zusätzlich unsicher macht.

Die Ergebnisse der Messungen der Referenzsedimente sind im Abschnitt Messungen unter Punkt 7.1.2. dargestellt.

6.1. Ostseesediment ABSS-1

Dieses Sediment stammt aus einem Interkalibrationsversuch. Es wird in Abständen von der Sediment-Arbeitsgruppe des DHI mit der AAS gemessen. Als Vergleichswerte wurden die Mittelwerte der Metallkonzentrationen aus den monatlichen Messungen der Sediment-Arbeitsgruppe von 1989 herangezogen (zertifizierte Werte lagen nicht vor).

⁴National Bureau of Standards

⁵National Research Council Canada

Der Aufschluß des Sediments erfolgte wie beschrieben. Für OSE 1 und 2 wurden je 3, für OSE 3 und 5 je 10 Parallelaufschlüsse durchgeführt. Die Einwaagen von Ostseesediment betragen:

Serie	Einwaage	Temperatur	Standard
OSE 1	ca. 5mg	85°C	100 µg/l Co
OSE 2	ca. 1mg	85°C	200 µg/l Ga
OSE 3	ca. 1mg	85°C	200 µg/l Ga
OSE 5	ca. 5mg	85°C	960 µg/l Ga

6.2. Referenzmaterial NBS-1646 (ästuarines Sediment)

Für das zweite Referenzmaterial lagen für alle interessierenden Elemente außer Titan zertifizierte Werte vor. Titan ist angegeben, aber nicht zertifiziert.

Serie	Einwaage	Temperatur	Standard
ESE 4	0.9..2,1 mg	85°C	200 µg/l Ga
ESE 6	ca. 5 mg	85°C	200 µg/l Ga
ESE 7	ca. 5 mg	110°C	1000 µg/l Ga
ESE 8	ca. 20 mg	110°C	4000 µg/l Ga

Element	Ti %	V	Cr	Mn	Fe %	Ni	Cu	Zn	As	Hg	Pb	Co	Cd	
c [mg/kg]	0,51	94	76,3	375	3,35	32	18	138	11,6	.063	25,2	10,5	0,36	
»s«	±	-	1	3	20	0,10	3	3	6	1,3	.012	1,8	1,3	0,07

Tabelle 1: Zertifizierte Metallkonzentrationen und Standardabweichungen des ästuarinen Referenzsediments 1646 von NBS (Titan ist nicht zertifiziert).

6.3. Referenzmaterial MESS-1 (marines Sediment)

Für Titan und Eisen lagen hier Werte aus halbquantitativer Analyse vor, für alle anderen interessierenden Elemente zertifizierte Werte. Für die hier durchgeführte Analyse wurden 5 Parallelproben mit ≈ 40 mg bei 110°C aufgeschlossen. Die zugesetzte Standardmenge betrug 8mg/l Gallium.

Element	Ti %	V	Cr	Mn	Fe %	Ni	Cu	Zn	As	Hg	Pb	Co	Cd	
c [mg/kg]	0,7	72,4	71	513	3	29,5	25,1	191	10,6	.171	34,0	10,5	0,59	
»s«	±	-	5,3	11	25	-	2,7	3,5	17	1,2	.014	6,1	1,9	0,10

Tabelle 2: Zertifizierte Metallkonzentrationen und Standardabweichungen des marinen Referenzsediments MESS-1 von NRCC (Ti und Fe nicht zertifiziert).

7. Messungen

7.1. TRFA Messungen der Aufschlüsse

7.1.1 Blindwerte

a) Gefäß- und Reagenzienblindwerte

Um den Reagenzienblindwert zu minimieren, wurde die Salpetersäure mit dem Subboiling-Verfahren (siehe 3.1.1.) gereinigt. Die Konzentrationen von Eisen, Chrom und Titan konnten hierdurch erheblich reduziert werden (Tabelle 3, Abb. 5a und 5b).

Element µg/l	Cr	Ti	Fe
Baker instra	22,2	75,6	101,2
Subboiling HNO	0,7	7,2	23,5

Tabelle 3: Vergleich zwischen Subboiling - HNO₃ und ungereinigter Baker HNO₃, instra.
Alle Angaben in µg/l

Die Konzentrationen der anderen Metalle änderten sich nicht nennenswert.

Zur Reinigung der Aufschlußgefäße (**Konditionierung**) und Überprüfung der Konstanz der Blindwerte, wurden 7 aufeinanderfolgende Blindaufschlüsse durchgeführt (Abb. 6a - 6d).

Das Absinken der Konzentrationen von **Eisen, Kupfer** und **Chrom** zwischen B1 und B2 ist auf den Reinigungseffekt des ersten Aufschlusses zurückzuführen. Die dreifache der üblichen Aufschlußzeit führte beim Aufschluß B3 zu einer Erhöhung der Werte für **Kupfer** und **Nickel**. Während der folgenden 3 Aufschlüsse mit der üblichen Aufschlußzeit blieben die Blindwerte dann konstant (Ausnahme : Titan; der Anstieg fiel zeitlich zusammen mit der Benutzung der Titan-Stanze in der gleichen Cleanbench. Siehe 3.2.1). Im siebten Aufschluß B7 stiegen die Konzentrationen von Chrom, Eisen und insbesondere für Nickel und Kupfer stark an: **Cr um 300%, Fe um 400%, Cu um 300%, und Ni um 460%**, was die Vermutung nahelegt, daß das Gefäßmaterial durch die Säuren angegriffen wurde, und diese Metalle freisetzte. Eine Kontamination durch die Umgebung scheidet aus, da die im gleichen Zeitraum durchgeführten Blindwertserien B1a und B2a mit inzwischen nachbestellten Gefäßen (im folgendem: **neue Gefäße**) konstant niedrige Werte aufwiesen (Tabelle 4 und Abb. 6e).

Abb. 5a

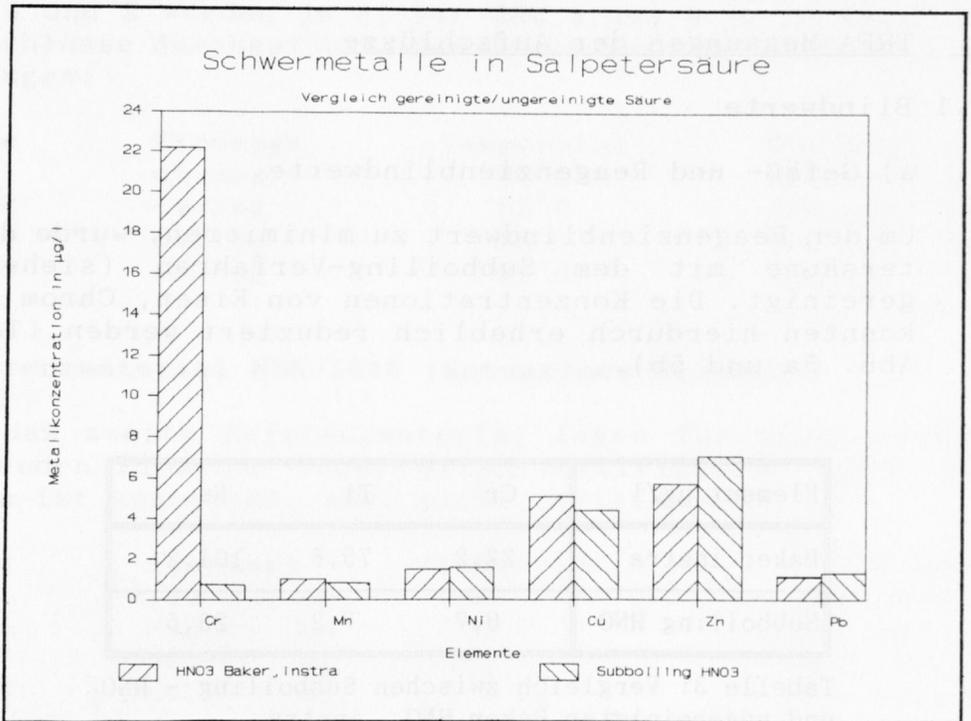


Abb. 5b

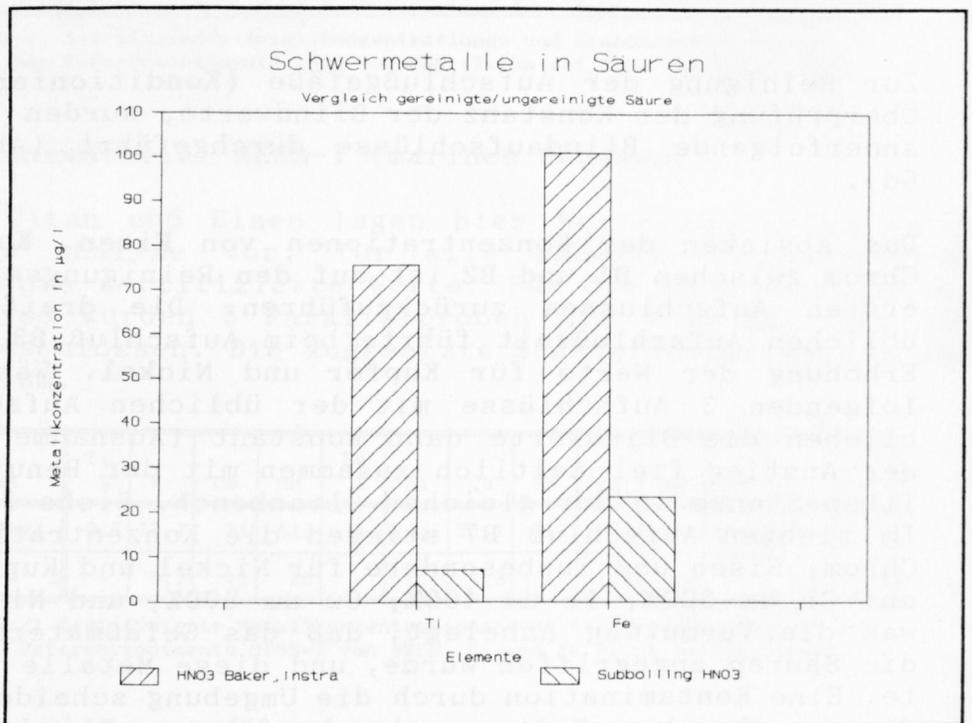


Abb. 5a und 5b: Verminderung des Metallgehaltes von Baker - HNO₃ durch das Subboiling - Verfahren.

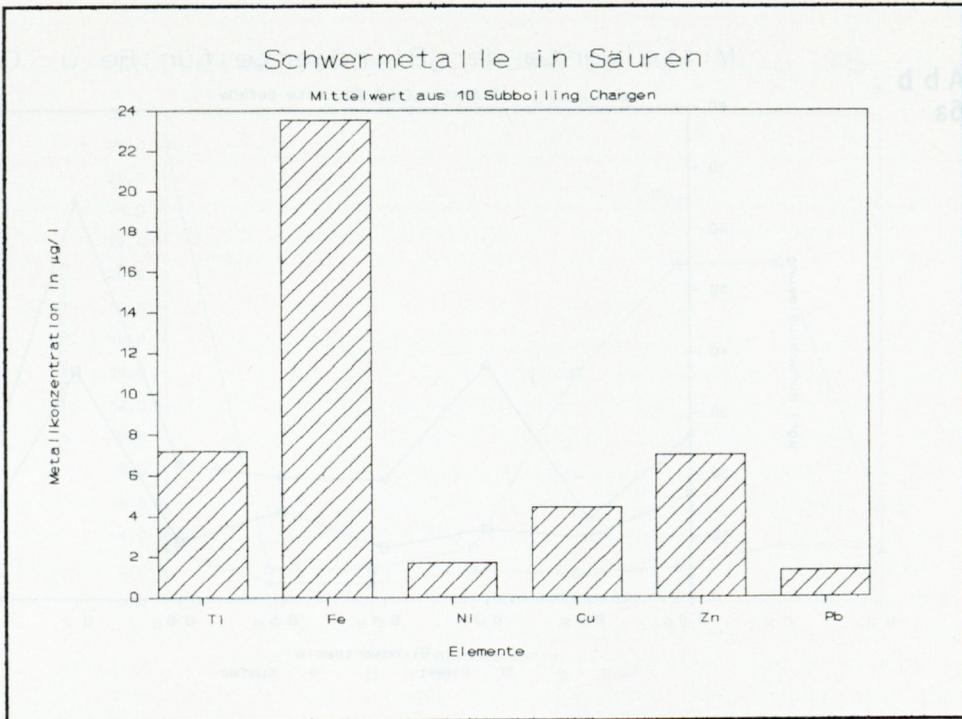


Abb. 5c: Durchschnittlicher Metallgehalt von Salpetersäure, die nach dem Subboiling - Verfahren gereinigt wurde.

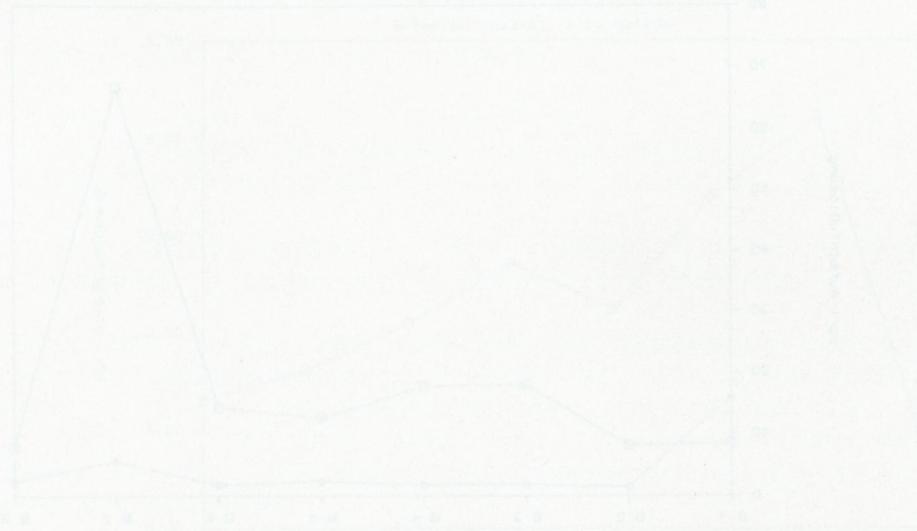


Abb. 6a

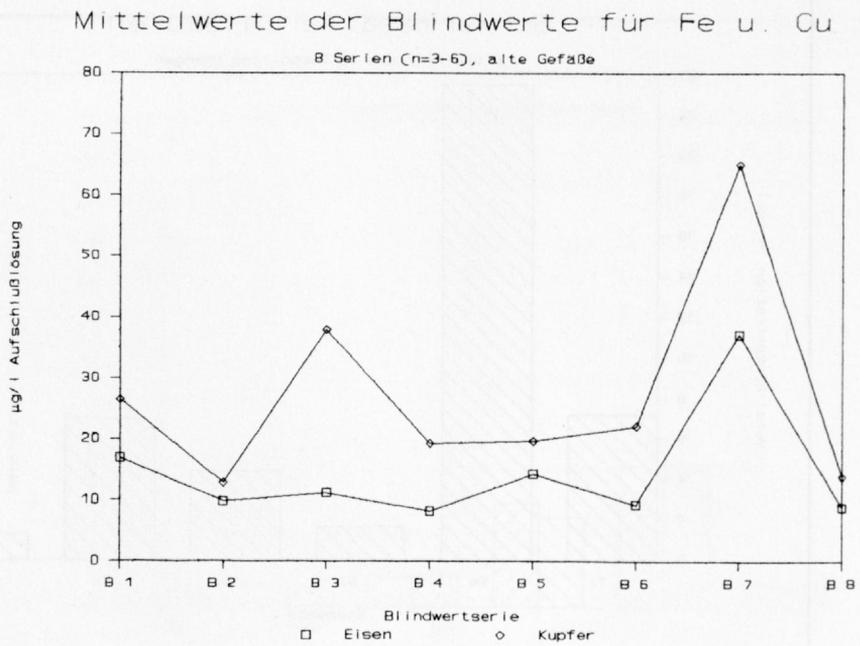


Abb. 6b

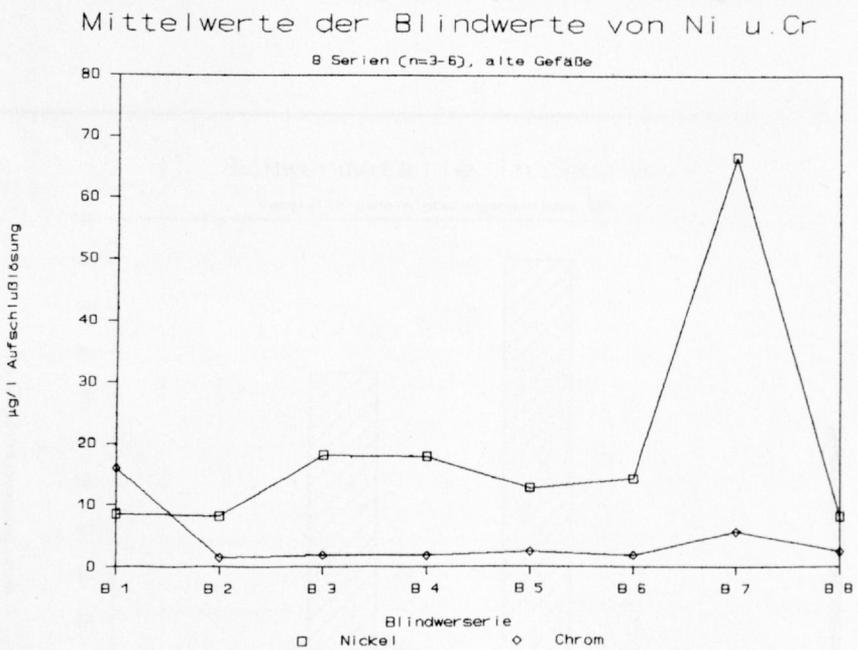


Abb. 6a und 6b: Mittelwerte der Reagenzien- und Gefäßblindwerte von Eisen, Kupfer, Nickel und Chrom von 8 aufeinander folgenden Blindaufschlüssen in Gefäßen aus kontaminiertem Kunststoff.

Abb. 6c

Mittelwerte der Blindwerte von Ti u. Pb

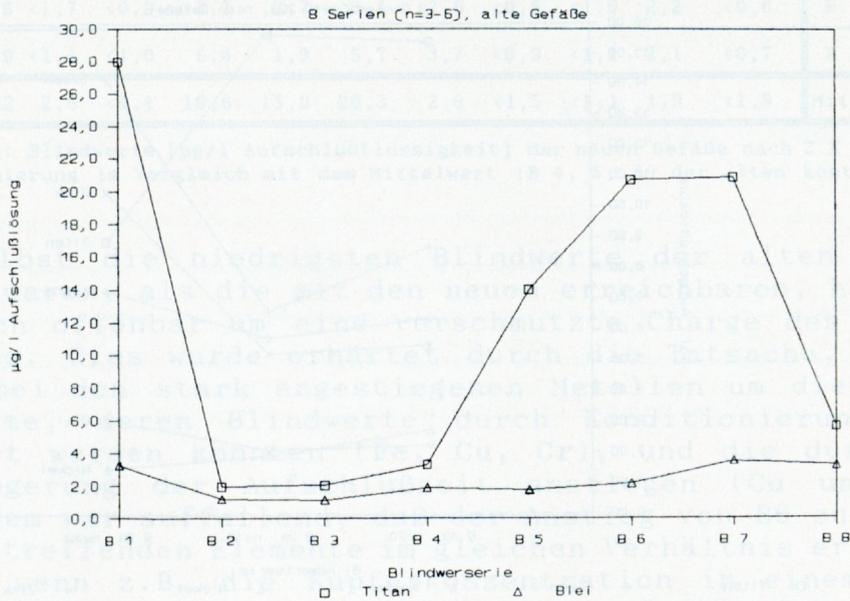


Abb. 6d

Mittelwerte der Blindwerte von Zink

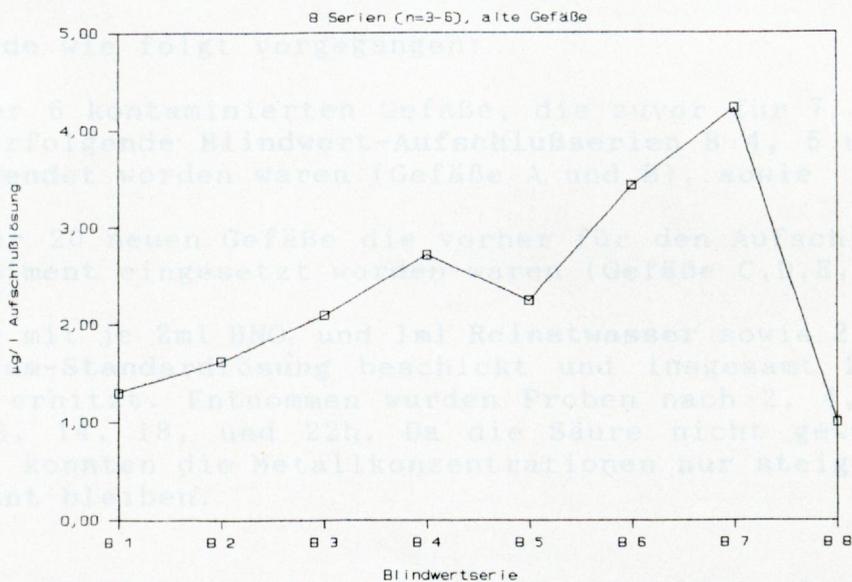


Abb. 6c und 6d: Mittelwerte der Reagenzien - und Gefäßblindwerte von Titan, Blei und Zink von 8 aufeinander folgenden Blindaufschlüssen in Gefäßen aus kontaminiertem Kunststoff.

Mittelwerte der Blindwerte

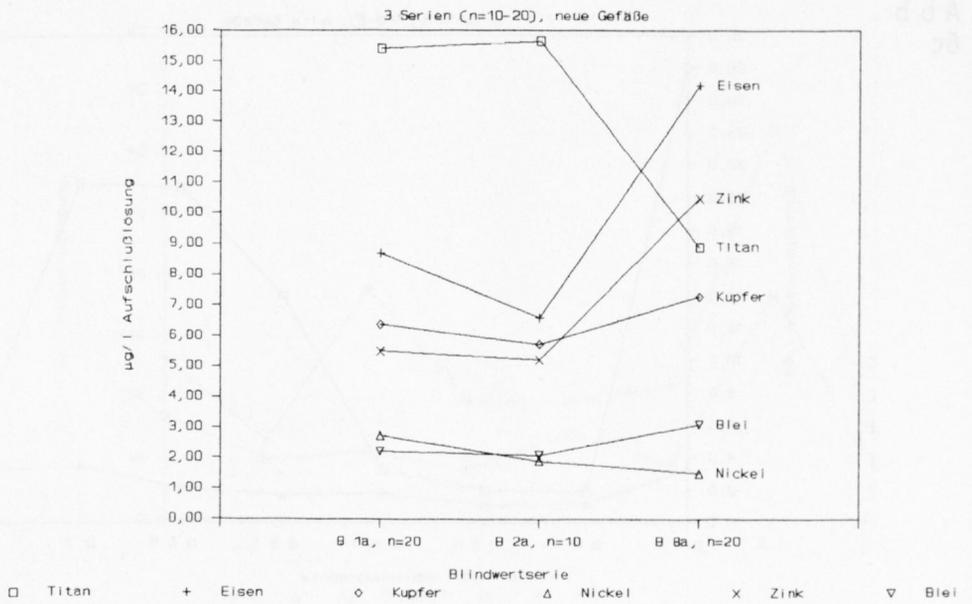


Abb. 6e: Mittelwerte der Reagenzien - und Gefäßblindwerte von 3 Blindaufschlüssen in Gefäßen aus unkontaminiertem Kunststoff.

Ti	V	C	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Hg	Pb	Co	
15,4	<1,6	<1,7	<0,9	5,7	2,7	6,4	2,6	<0,9	<1,0	2,2	<0,6	B 1a neu
15,7	<1,9	<1,4	<1,0	6,6	1,9	5,7	3,7	<0,9	<1,1	2,1	<0,7	B 2a neu
17,4	<3,2	2,0	<1,1	10,6	15,0	20,3	2,8	<1,5	<1,1	1,9	<1,9	Mittel alt

Tabelle 4: Blindwerte [$\mu\text{g/l}$ Aufschlußflüssigkeit] der neuen Gefäße nach 2 X 72 Stunden Konditionierung im Vergleich mit dem Mittelwert (B 4, 5, 6) der alten kontaminierten Gefäßen.

Da selbst die niedrigsten Blindwerte der alten Gefäße höher waren, als die mit den neuen erreichbaren, handelte es sich offenbar um eine verschmutzte Charge des Kunststoffes. Dies wurde erhärtet durch die Tatsache, daß es sich bei den stark angestiegenen Metallen um diejenigen handelte, deren Blindwerte durch Konditionierung vermindert werden konnten (Fe, Cu, Cr), und die durch die Verlängerung der Aufschlußzeit anstiegen (Cu und Ni). Außerdem war auffallend, daß der Anstieg von B6 zu B7 für die betreffenden Elemente im gleichen Verhältnis erfolgte. D.h., wenn z.B. die Kupferkonzentration in einem Gefäß zwischen B6 und B7 um einen bestimmten Prozentsatz stieg, stieg auch die des Nickels, des Eisens, und des Chroms um ungefähr den gleichen Prozentsatz.

Um zu prüfen wie lange die Freisetzung von Schwermetallen aus den Gefäßwänden in den alten Gefäße noch anhalten würde, wurde der "Reinigungsversuch" durchgeführt.

Es wurde wie folgt vorgegangen:

- 2 der 6 kontaminierten Gefäße, die zuvor für 7 aufeinanderfolgende Blindwert-Aufschlußserien B 4, 5 und 6 verwendet worden waren (Gefäße A und B), sowie
- 4 der 20 neuen Gefäße die vorher für den Aufschluß von Sediment eingesetzt worden waren (Gefäße C,D,E,F),

wurden mit je 2ml HNO_3 und 1ml Reinstwasser sowie 2,5 mg/l Vanadium-Standardlösung beschickt und insgesamt 22h auf 85°C erhitzt. Entnommen wurden Proben nach 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 18, und 22h. Da die Säure nicht gewechselt wurde, konnten die Metallkonzentrationen nur steigen oder konstant bleiben.

In den Abbildungen 7a und 7b ist der Verlauf für die beiden alten Gefäße A und B, sowie exemplarisch für das Gefäß C aufgezeigt. Die Gefäße D,E und F verhielten sich wie Gefäß C. Wie ersichtlich, ist die Kupferkonzentration in den alten Gefäßen bis zu 10x größer als in den neuen. Für Nickel ergibt sich der 12fache Wert im Vergleich zu den neuen. Der unregelmäßige Verlauf der Eisenkonzentration ist auf die relativ große Häufigkeit punktueller Kontamination für dieses Element zurückzuführen.

Ein Vergleich der minimal erzielbaren Blindwerte bei alten, kontaminierten und neuen Gefäßen bestätigt das Ergebnis des Reinigungsversuches, daß die Verschmutzung des Kunststoffes hauptsächlich **Nickel** und **Kupfer** betrifft. Ein nach dem Reinigungsversuch durchgeführter Blindaufschluß **B 8** zeigt für Nickel immer noch einen **fünffach** höheren Wert als der, der neuen Gefäße **B 8a**. (Tabelle 5)

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Hg	Pb	Co	
8,9	<2,8	<2,1	<1,6	14,2	1,5	7,3	3,0	<1,3	<1,6	3,1	<1,1	B 8a neu
5,6	<3,2	<2,4	<2,1	8,8	8,0	13,9	1,0	<1,5	<1,9	3,2	<1,9	B 8 alt

Tabelle 5: Blindwerte [$\mu\text{g/l}$ Aufschlußflüssigkeit] der neuen Gefäße im Vergleich mit den Blindwerten der alten kontaminierten Gefäßen nach jeweils 216h Konditionierung.

Abb. 7a

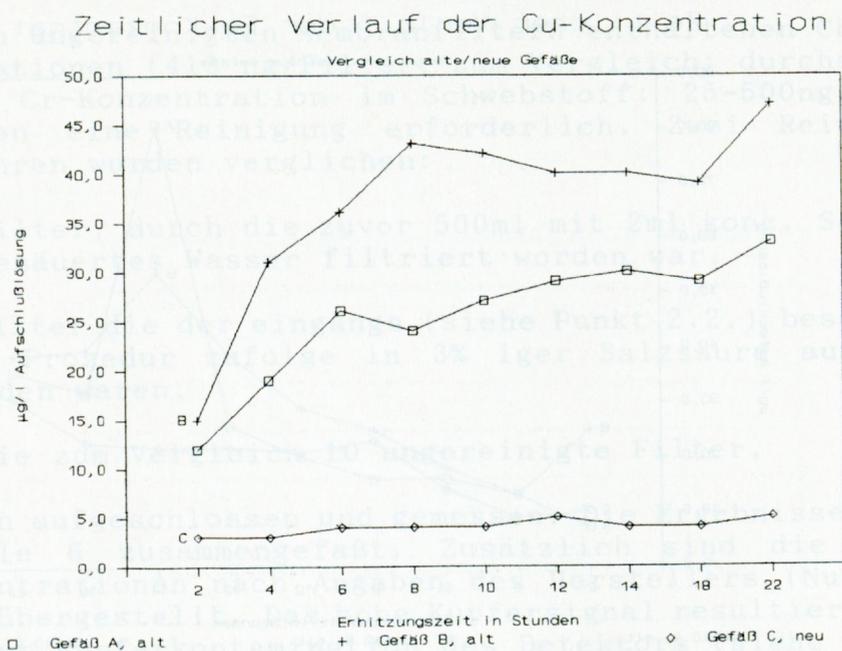


Abb. 7b

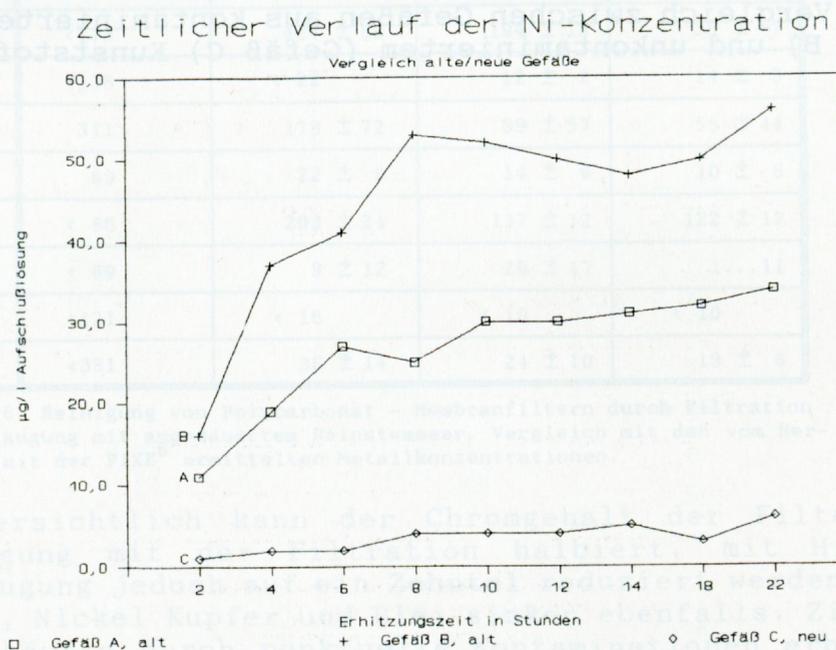


Abb. 7a und 7b: Zeitlicher Verlauf der Kupfer- und Nickelkonzentration während eines 22 stündigem Blindaufschlusses mit 9 M Subboiling-HNO₃. Vergleich zwischen Gefäßen aus kontaminiertem (Gefäß A und B) und unkontaminiertem (Gefäß C) Kunststoff

Zeitlicher Verlauf der Fe-Konzentration

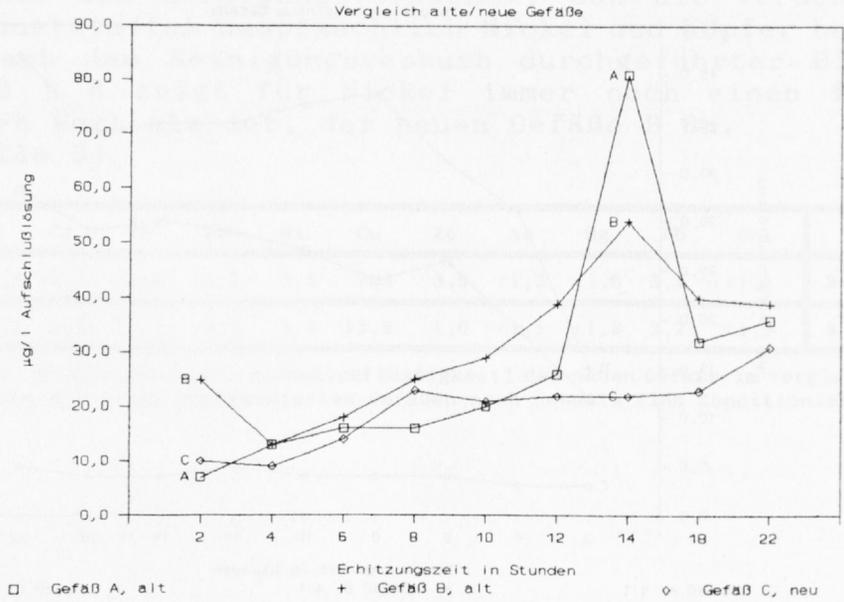


Abb. 7c: Zeitlicher Verlauf der Eisenkonzentration während eines 22 stündigem Blindaufschlusses mit 9M Subboiling- HNO_3 . Vergleich zwischen Gefäßen aus kontaminiertem (Gefäß A und B) und unkontaminiertem (Gefäß C) Kunststoff.

b) Filterblindwerte

Die in ungereinigten Membranfiltern enthaltenen Chromkonzentrationen (413 ng/Filter; zum Vergleich: durchschnittliche Cr-Konzentration im Schwebstoff: 25-500ng/Filter) machten eine Reinigung erforderlich. Zwei Reinigungsverfahren wurden verglichen:

- 5 Filter, durch die zuvor 500ml mit 2ml konz. Salzsäure angesäuertes Wasser filtriert worden war,
- 5 Filter die der eingangs (siehe Punkt 2.2.) beschriebenen Prozedur zufolge in 3% iger Salzsäure **ausgelaugt** worden waren,
- sowie zum Vergleich 10 **ungereinigte** Filter,

wurden aufgeschlossen und gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Zusätzlich sind die Metallkonzentrationen nach Angaben des Herstellers (Nuclepore) gegenübergestellt. Das hohe Kupfersignal resultiert wieder aus der Kupferkontamination des Detektors (siehe 4.1.2).

Element	Hersteller ng/Filter	Ungereinigt ng/Filter	Filtriert ng/Filter	Ausgelaugt ng/Filter
Ti	<260	< 22	< 35	< 32
V	<208	< 36	< 19	22 ± 5
Cr	<173	424 ± 80	194 ± 15	38 ± 7
Mn	<138	< 22	12 ± 2	14 ± 3
Fe	311	179 ± 72	89 ± 57	58 ± 44
Ni	69	22 ± 6	14 ± 6	10 ± 6
Cu	< 86	203 ± 24	137 ± 12	122 ± 17
Zn	< 69	9 ± 12	20 ± 17	1...11
As	<121	< 16	< 10	< 10
Pb	<381	36 ± 14	24 ± 10	19 ± 6

Tabelle 6: Reinigung von Polycarbonat - Membranfiltern durch Filtration und Auslaugung mit angesäuertem Reinstwasser. Vergleich mit den vom Hersteller mit der PIXE⁶ ermittelten Metallkonzentrationen.

Wie ersichtlich kann der Chromgehalt der Filter durch Reinigung mit der Filtration halbiert, mit Hilfe der Auslaugung jedoch auf ein **Zehntel** reduziert werden (Abb.8). Eisen, Nickel Kupfer und Blei sinken ebenfalls. Zink-Werte sind häufig durch punktuelle Kontaminationen erhöht, wie die Streuungen in Tabelle 6 zeigen. Über eine Abnahme des Zink-Gehaltes durch eines der Reinigungsverfahren kann daher keine Aussage getroffen werden.

⁶Proton Induced X-Ray Emission

Reinigung von Membranfiltern

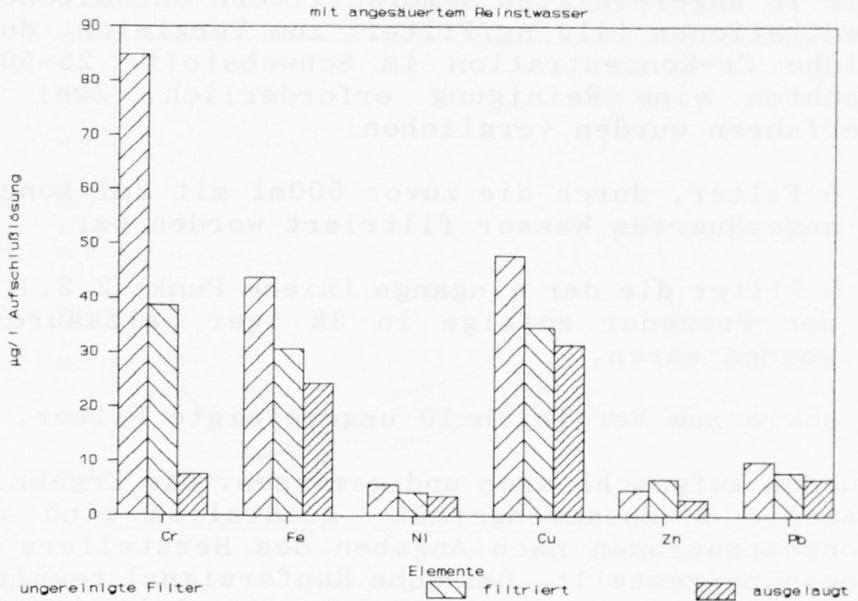


Abb.8a: Vergleich der Blindwerte von ungereinigten Polycarbonatfiltern mit Blindwerten von Filtern, die durch Filtration bzw. durch Auslaugung mit angesäuertem Reinstwasser gereinigt wurden.

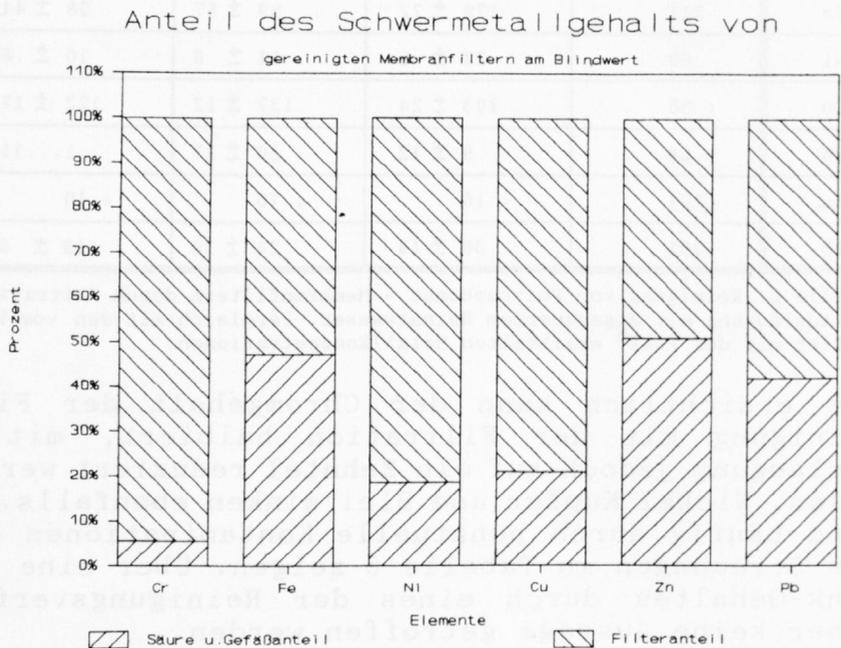


Abb.8b: Beitrag des Schwermetallgehaltes der Membranfilter zum Gesamtblindwert

Anlässlich einer Interkalibration der ICES⁷ wurden an die 8 teilnehmenden Labore auch je zwei Filter - Blanks (unbelegte Filter) verschickt. Es handelte sich ebenfalls um Nuclepore Filter mit einer Porenweite von 0,4µm. Die Filter wurden in 0,1 N HCL über Nacht ausgelaugt und mit Reinstwasser gespült. Nach Trocknung und Wägung wurden sie in Petrischalen verwahrt (Yeats, Dalziel 1987). Die Ergebnisse zeigt Tabelle 6b.

	n	Zn	Cu	Pb	Ni	Co
LAB 1	2	28 ; 47	17 ; 34	8 ; 10	-	113 ; 87
LAB 2	2	13 ; 12	17 ; 12	-	10 ; 9	<1 ; 2,0
LAB 3	2	-	3,5	2,0	n.d.	-
LAB 4	2	12	1,3	10	-	-
LAB 5	2	5,4;7,1	3,4;9,0	1,3	7,8;7,1	0,86
LAB 8	2	9,9	4,8; 11	1,9;1,2	7 ; 52	0,4; 0,4
eigene	10	1..11	122±17	19±5	10±5	-

Tabelle 6b: Vergleich der Blindwerte von Filtern aus einem ICES-Interkalibrationsversuch mit den Blindwerten der durch Auslaugung gereinigten Filter. Alle Angaben in ng/Filter

Für die korrekte Berechnung der Schwebstoffladung auf den Filtern ist die Kenntnis ihres Leergewichts erforderlich. Die Verwendung eines mittleren Leergewichts der ungereinigten Filter läßt eventuelle Gewichtsverluste durch die Filtration oder Auslaugung unberücksichtigt. Die Wägung einer durch die Reinigung entstandenen Gewichts Differenz wird jedoch durch die Neigung der unbelegten Filter zu elektrostatischer Aufladung sehr gestört und ist in vielen Fällen ohne technische Hilfsmittel nicht möglich. In diesem Fall konnten nur die Filtergewichte der durch Filtration gereinigten Filter ermittelt werden, die durch Auslaugung gereinigten hingegen waren stark aufgeladen.

Filter 1 Differenz⁸ : 0,495 mg
 Filter 2 Differenz : 0,427 mg
 Filter 3 Differenz : 0,279 mg
 Filter 4 Differenz : 0,276 mg
 Filter 5 Differenz : 0,171 mg

⁷International Council for the Exploration of the Sea

⁸m[vor Filtration] - m[nach Filtration] in mg

7.1.2 Referenzmaterialien

a) Ostseesediment ABSS-1

Kobalt erwies sich als ungünstiger Standard aufgrund der bereits erwähnten Fe/Co Interferenz. Demgemäß waren die Wiederfindungsraten ($WFR \% = c(TRFA)/c(AAS)$) für den ersten Sedimentaufschluß OSE 1 niedrig (RSD = Relative Standardabweichung, -Deviation).

Element	Wiederfindungsrate	RSD	Mittelwert TRFA	
	%		%	n=3 mg/kg
V	61,1	5,3	46,4	
Cr	63,7	15,7	32,8	
Mn	55,2	6,5	209,2	
Fe	52,8	5,9	17526,0	
Ni	34,2	1,6	12,3	
Cu	59,0	10,9	33,0	
Zn	49,0	9,8	154,9	
As	41,0	3,3	8,0	
Pb	52,1	6,3	50,7	

Tabelle 7: Aufschluß OSE 1 des Ostseesediments mit 100µg/l Kobalt als interner Standard (≈ 5mg Einwaage)

Der Ersatz von Kobalt durch Gallium bei der internen Standardisierung, führte zu einer erheblichen Erhöhung der Wiederfindungsraten (OSE 2). Da die Gefäße jedoch Kupfer, Nickel und Chrom freisetzen (siehe 7.1.1.) betragen die Wiederfindungsraten für diese Elemente mehr als 100%.

Element	Wiederfindungsrate	RSD	Mittelwert TRFA	
	%		%	n=3 mg/kg
V	131,0	14,8	99,9	
Cr	140,0	31,9	72,7	
Mn	108,0	21,3	409,7	
Fe	101,0	22,4	33557,0	
Ni	212,0	17,7	76,3	
Cu	260,0	18,6	145,6	
Zn	84,0	20,9	266,1	
As	101,0	11,8	19,1	
Pb	106,0	25,3	102,7	

Tabelle 8: Aufschluß OSE 2 des Ostseesediments mit 200µg/l Gallium als interner Standard. (≈ 1mg Einwaage).

³der Mittelwert aus den Messungen der Sediment-Gruppe von 1989

Wie ersichtlich, war die Versuchsstreuung durch den Aufschluß von nur 1mg stark angestiegen (siehe Abschnitt 6).

Ein in den neuen, unkontaminierten Gefäßen durchgeführter Sedimentaufschluß (OSE 3 mit 10 Parallelproben) lieferte auch für Chrom, Nickel und Kupfer bessere Ergebnisse. Aufgrund der geringen Einwaage streuten jedoch auch diese Werte erheblich (Tabelle 9).

Element	Wiederfindungsrate	RSD	Mittelwert TRFA
	%	%	n=10 mg/kg
V	125,0	17,3	95,3
Cr	125,0	31,5	64,3
Mn	106,3	21,4	403,0
Fe	103,7	21,5	34424,0
Ni	90,6	34,4	29,9
Cu	136,7	30,4	76,6
Zn	98,7	60,3	312,0
As	79,8	36,2	15,6
Pb	98,4	25,4	95,7

Tabelle 9: Aufschluß OSE 3 des Ostseesediments mit 200 µg/l Gallium als interner Standard in unkontaminierten Gefäßen (≈ 1mg Einwaage)

Ein neuer Ansatz OSE 5 mit wiederum 10 Parallelaufschlüssen und auf ca. 5mg erhöhter Einwaage ergab eine deutlich geringere Streuung für alle Elemente.

Element	Wiederfindungsrate	RSD	Mittelwert TRFA
	%	%	n=10 mg/kg
V	124,0	13,8	94,1
Cr	120,0	27,5	61,7
Mn	99,6	7,0	377,6
Fe	97,6	4,0	32394,0
Ni	89,0	29,7	32,0
Cu	184,1	13,9	103,1
Zn	78,0	6,3	246,5
As	78,2	18,7	15,3
Pb	97,3	7,8	100,5

Tabelle 10: Aufschluß OSE 5 des Ostseesediments mit 960 µg/l Gallium als interner Standard und auf 5 mg erhöhter Einwaage.

b) NBS - Referenzsediment 1646

Auch hier wurden nur Einwaagen von 1-20mg verwendet. Die Einwaagen betragen somit 1/500 - 1/25 der von NBS empfohlenen zur Erzielung der zertifizierten Werte. Die erste Aufschlußserie ESE 4 mit ca. 1mg Einwaage zeigte dann auch niedrige Wiederfindungsraten und eine hohe Streuung der Konzentrationen, bedingt durch Inhomogenitäten des Probenmaterials.

Element	Wiederfindungsrate %	RSD %	Mittelwert TRFA n=10 mg/kg
Ti	45,3	22,9	2310,0
V	45,4	26,8	42,7
Cr	43,1	18,6	32,7
Mn	51,3	22,3	192,0
Fe	50,0	19,2	16745,0
Ni	51,3	24,1	16,4
Cu	344,2	55,9	62,0
Zn	56,8	29,0	78,4
As	54,8	33,4	<6,4
Pb	92,1	33,6	23,2
Co	316,4	28,6	33,2

Tabelle 11: Aufschluß ESE 4 des NBS-Referenzmaterials mit 200µg/l Gallium als interner Standard und ≈ 1mg Einwaage.

Für ESE 6 wurden durchschnittlich 5mg aufgeschlossen.

Element	Wiederfindungsrate %	RSD %	Mittelwert TRFA n=10 mg/kg
Ti	69,2	10,9	3527,0
V	84,3	16,2	79,2
Cr	72,5	13,8	55,1
Mn	85,7	4,2	321,0
Fe	79,3	2,7	26566,0
Ni	66,8	18,3	21,4
Cu	229,8	12,8	41,4
Zn	88,7	29,6	122,4
As	73,3	30,6	8,5
Pb	102,1	27,7	28,8
Co	463,4	18,8	48,7

Tabelle 12: Aufschluß ESE 6 des NBS-Referenzmaterials mit 200 µg/l Gallium und auf ≈ 5mg erhöhter Einwaage

Wie beim Ostseesediment wirkte sich die Erhöhung der Einwaage positiv auf die Streuung und die Wiederfindungsraten aus. Die Streuungen von Zink, Arsen und Blei sind nach wie vor hoch. Die Wiederfindungsraten wurden wesentlich höher.

Der Versuch wurde wiederholt: **ESE 7**, wiederum mit ca. 5mg Einwaage; aber die Standardmenge wurde, gemäß der fünffachen Einwaage vervielfacht.

Element	Wiederfindungsrate	RSD	Mittelwert TRFA
	%	%	n=10 mg/kg
Ti	66,7	11,1	3400,0
V	84,6	19,0	79,6
Cr	69,5	12,0	52,5
Mn	84,1	12,5	316,0
Fe	77,9	12,5	26090,0
Ni	69,0	14,3	22,1
Cu	289,5	12,5	51,0
Zn	78,9	14,1	109,0
As	77,7	18,9	9,0
Pb	98,2	13,7	27,7
Co	554,9	23,8	58,3

Tabelle 13: Aufschluß **ESE 7** des NBS-Referenzmaterials mit 1000 µg/l Gallium als interner Standard (≈ 5mg Einwaage)

Die Wiederfindungsraten waren im Vergleich zu **ESE 6** wieder etwas schlechter. Aufgrund der optimierten Standardmenge sind diese Werte jedoch sicherer als **ESE 6**. Die Relative Standardabweichungen für Nickel, Zink, Arsen, Kupfer und Blei wurden kleiner, die von Mangan und Eisen größer, aber immer noch im Bereich um 10% .

Schließlich wurde eine Serie mit 5 Parallelproben und je ca. 20mg Einwaage aufgeschlossen. Durch die Aufschlußserie **ESE 8** wurde der Einfluß der Einwaagemenge sehr deutlich. Die relativen Standardabweichungen mit Ausnahme der des Arsens, des Bleis, und des Kobalts waren erheblich niedriger, die Wiederfindungsraten dagegen erheblich höher als bei nur 5mg Einwaage (Tabelle 14)

Element	Wiederfindungsrate	RSD	Mittelwert TRFA
	%	%	n=5 mg/kg
Ti	85,3	6,3	4348,0
V	107,0	7,4	101,0
Cr	81,3	7,8	61,8
Mn	96,4	3,0	361,0
Fe	87,8	1,7	29419,0
Ni	92,5	6,0	29,6
Cu	285,8	1,2	51,4
Zn	90,5	3,0	125,0
As	95,3	18,8	11,0
Pb	97,7	16,5	27,6
Co	672,2	24,8	70,6

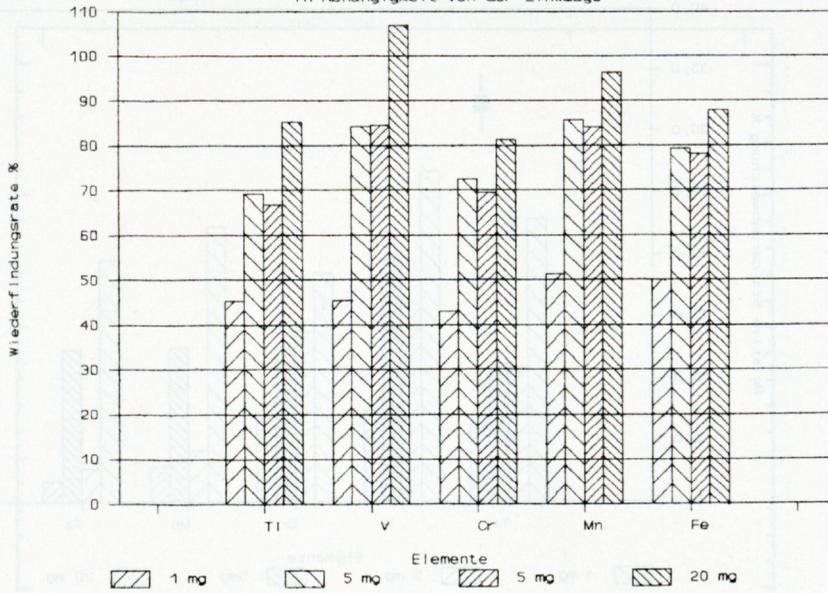
Tabelle 14: Aufschluß ESE 8 des NBS-Referenzmaterials mit 4000 µg/l Gallium als interner Standard und ≈ 5mg Einwaage.

Abbildung 9a zeigt die Wiederfindungsrate und Abb. 9b die Relative Standardabweichung (RSD) in Abhängigkeit von der Größe der Einwaage für das NBS - Sediment 1646. In den Abbildungen 10a-10c sind die Ergebnisse von ESE 8 mit ihren Standardabweichungen und die zertifizierten Werte aufgetragen.

Titan und Eisen

Wiederfindungsraten NBS-Sediment

in Abhängigkeit von der Einwaage



Wiederfindungsraten NBS-Sediment

in Abhängigkeit von der Einwaage

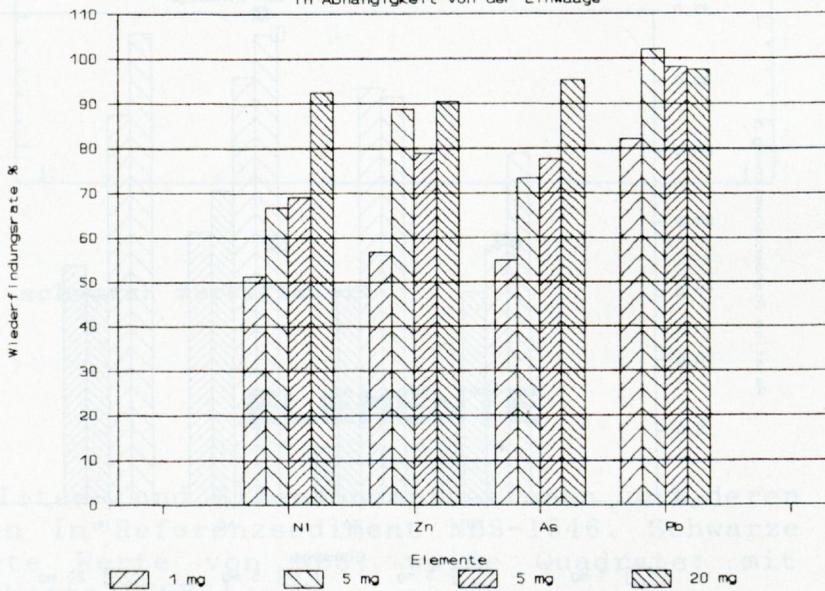


Abb 9a: Wiederfindungsraten der Messungen des Referenzsedimentes NBS-1646 in Abhängigkeit von den aufgeschlossenen Sedimentmengen: 1mg (ESE 4); 5mg (ESE 6); 5mg (ESE 7) und 20mg (ESE 8)

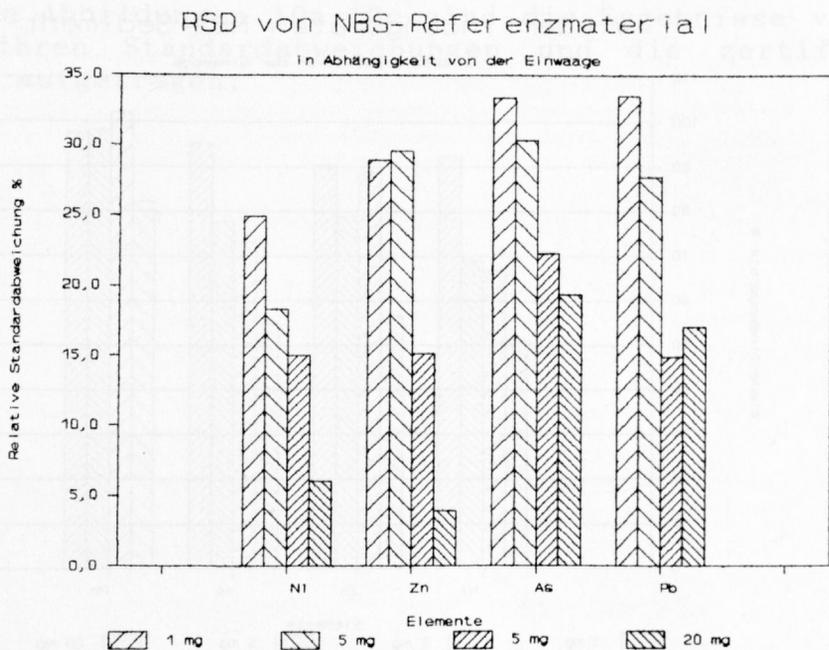
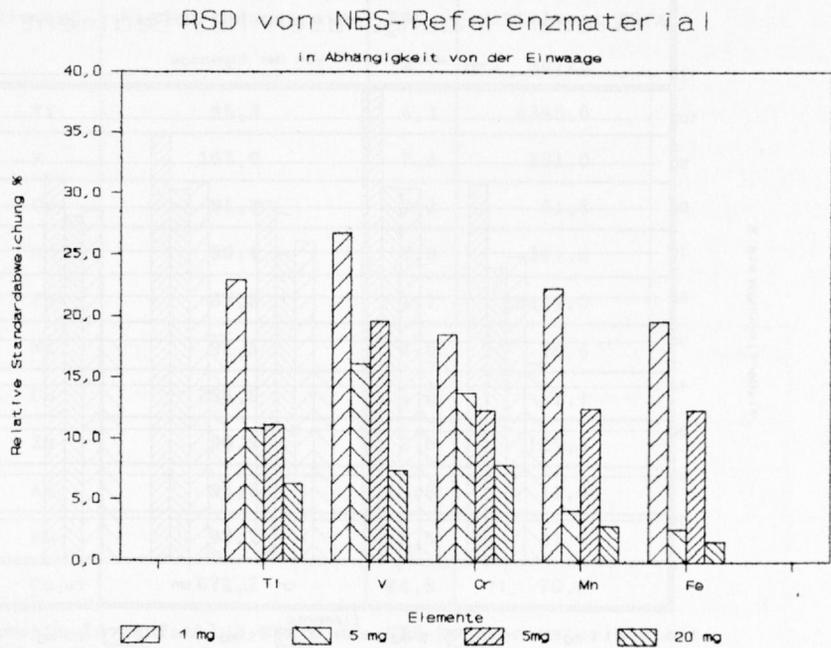
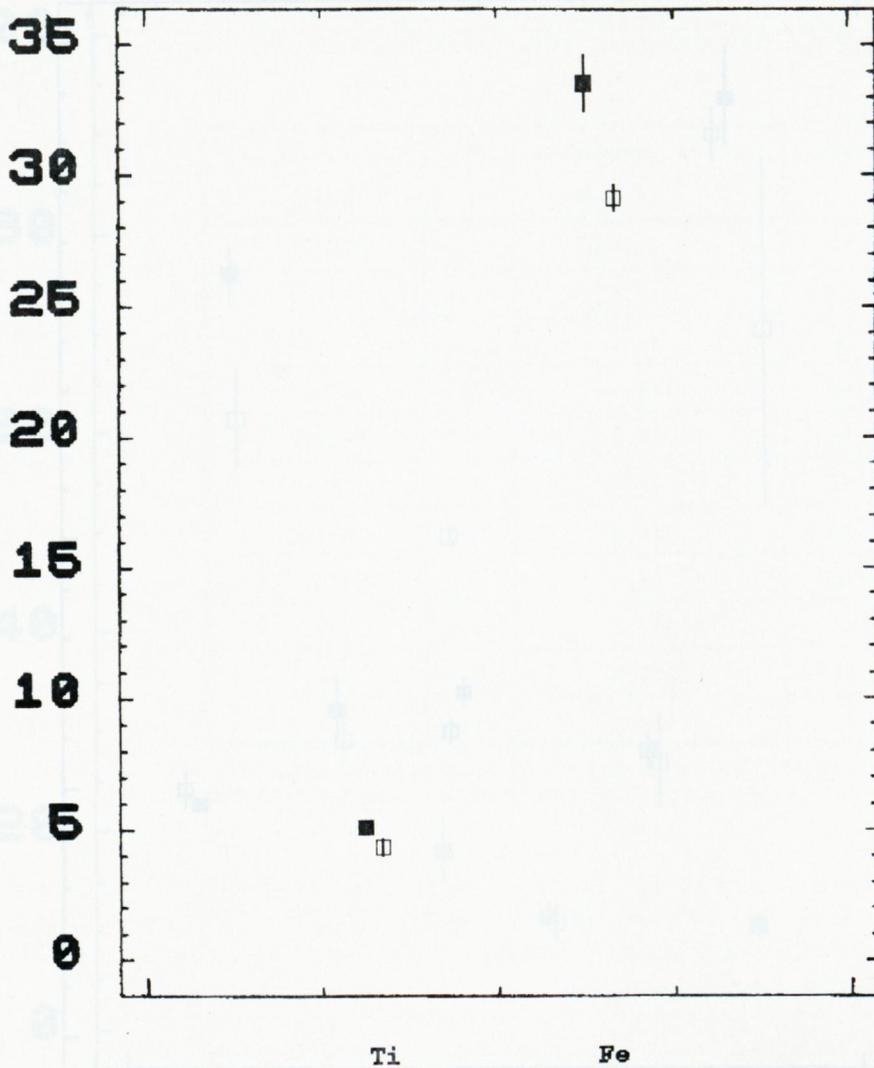


Abb. 9b: Relative Standardabweichungen (-Deviation, RSD) bei Messungen des Referenzsedimentes NBS - 1646 in Abhängigkeit von den aufgeschlossenen Sedimentmengen: 1mg (ESE 4); 5mg (ESE 6); 5mg (ESE 7) und 20mg (ESE 8)

Referenzsediment NBS-1646

Titan und Eisen



schwarz: zertifiziert

ELEMENTE

Abb. 10a: Titan- und Eisenkonzentrationen und deren Standardabweichungen im Referenzsediment NBS-1646. Schwarze Quadrate: zertifizierte Werte von NBS, weiße Quadrate: mit der TRFA ermittelte Werte (ESE8).

Referenzsediment NBS-1646

Mangan, Zink und Vanadium

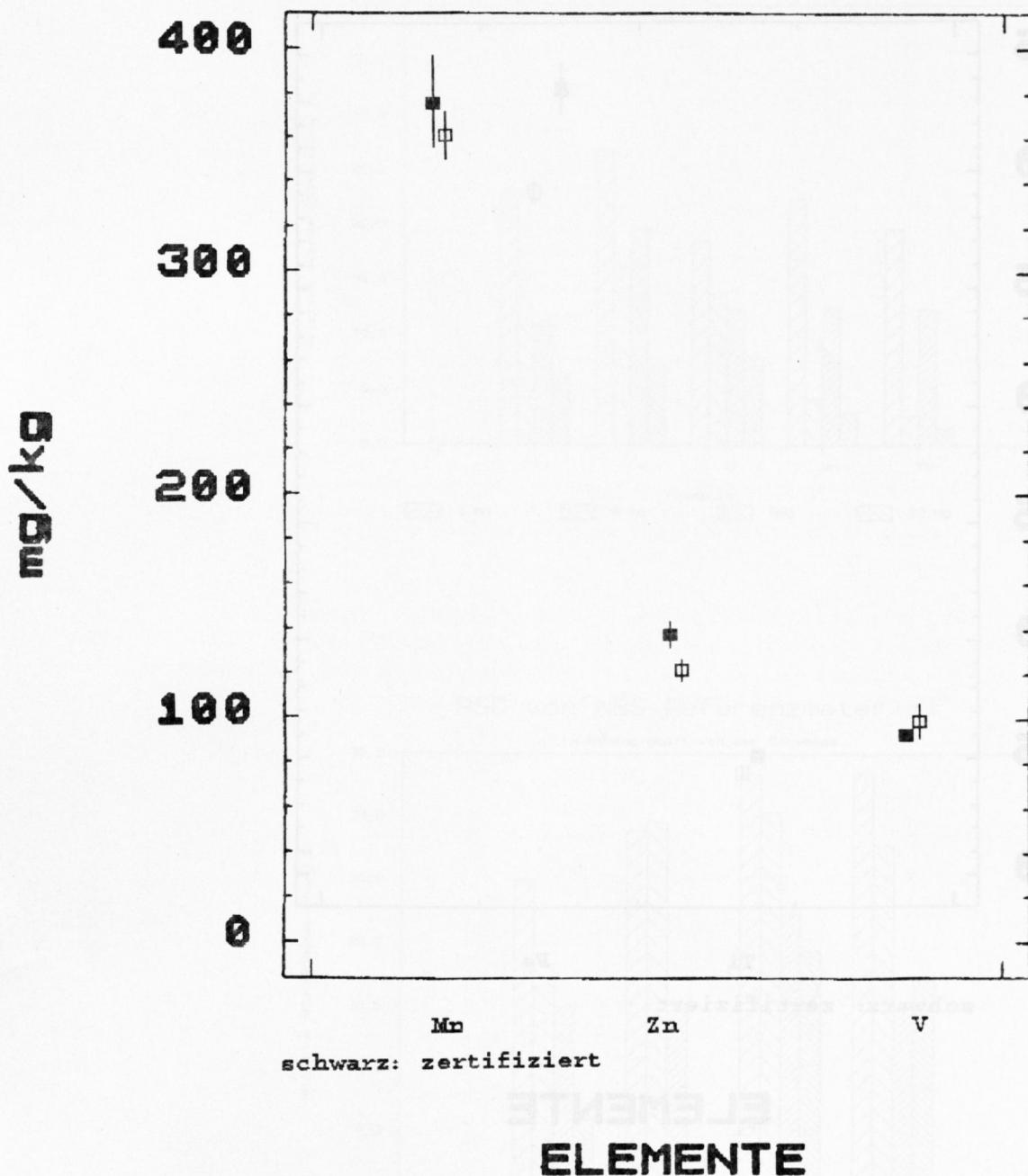
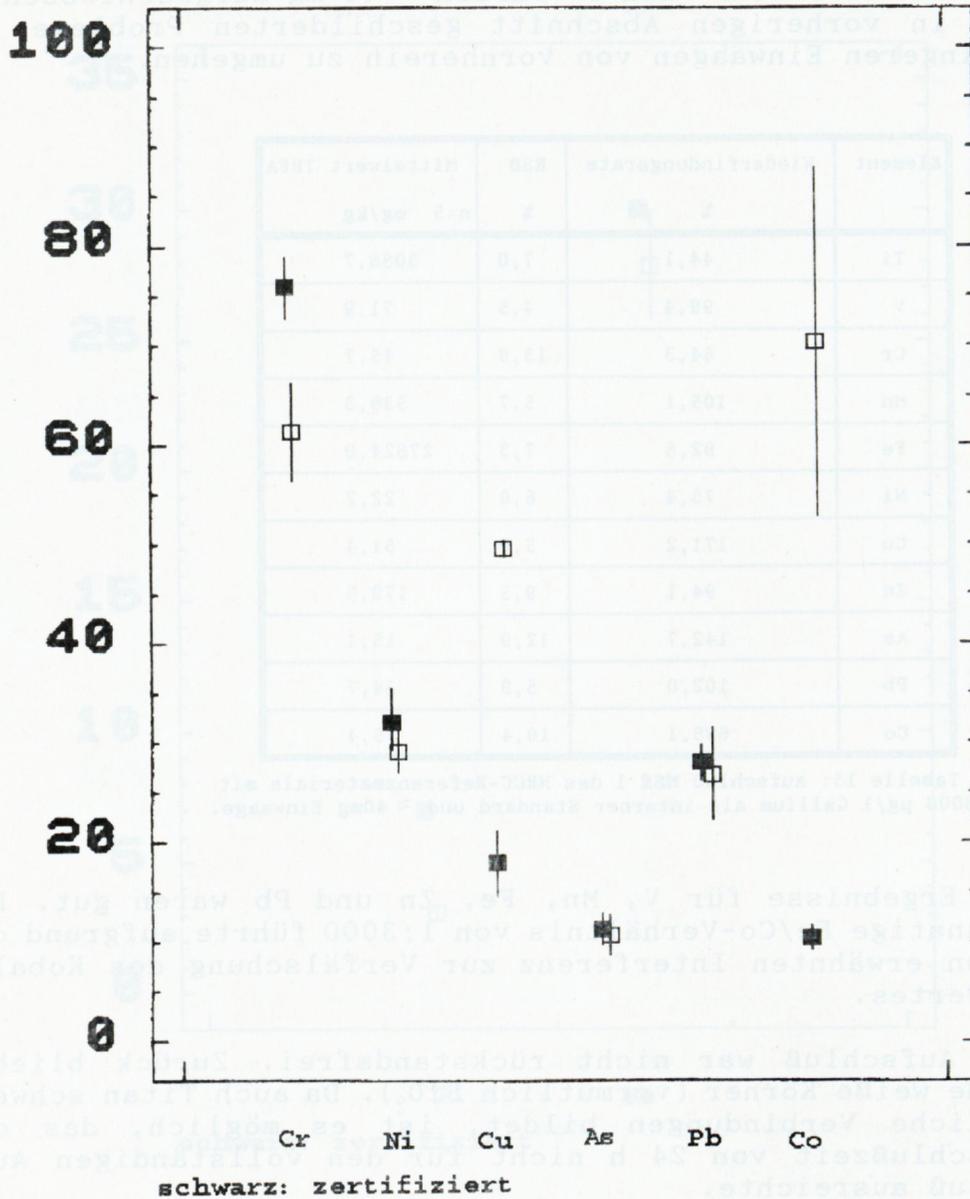


Abb. 10b: Konzentrationen und Standardabweichungen von Mangan, Zink und Vanadium im Referenzsediment NBS-1646. Schwarze Quadrate: zertifizierte Werte von NBS, weiße Quadrate: mit der TRFA ermittelte Werte (ESE8).

Referenzsediment NBS-1646

Cr, Ni, Cu, As, Pb, und Co



ELEMENTE

Abb. 10c: Konzentrationen und Standardabweichungen von Cr, Ni, Cu, As, Pb und Co im Referenzsediment NBS-1646. Schwarze Quadrate: zertifizierte Werte von NBS, weiße Quadrate: mit der TRFA ermittelte Werte (ESE8).

c) NRCC - Sediment MESS-1 (marines Sediment)

Für den Aufschluß »MSE 1« wurden ≈ 40 mg aufgeschlossen um die in vorherigen Abschnitt geschilderten Probleme bei geringeren Einwaagen von vornherein zu umgehen.

Element	Wiederfindungsrate %	RSD %	Mittelwert TRFA n=5 mg/kg
Ti	44,1	7,0	3088,7
V	99,4	4,5	71,9
Cr	64,3	13,9	45,7
Mn	105,1	5,7	539,3
Fe	92,8	7,3	27824,0
Ni	75,4	6,0	22,2
Cu	171,2	5,9	51,4
Zn	94,1	9,5	179,8
As	142,7	12,9	15,1
Pb	102,0	8,9	34,7
Co	698,1	10,4	75,4

Tabelle 15: Aufschluß MSE 1 des NRCC-Referenzmaterials mit 3000 $\mu\text{g/l}$ Gallium als interner Standard und $\approx 40\text{mg}$ Einwaage.

Die Ergebnisse für V, Mn, Fe, Zn und Pb waren gut. Das ungünstige Fe/Co-Verhältnis von 1:3000 führte aufgrund der schon erwähnten Interferenz zur Verfälschung des Kobaltmeßwertes.

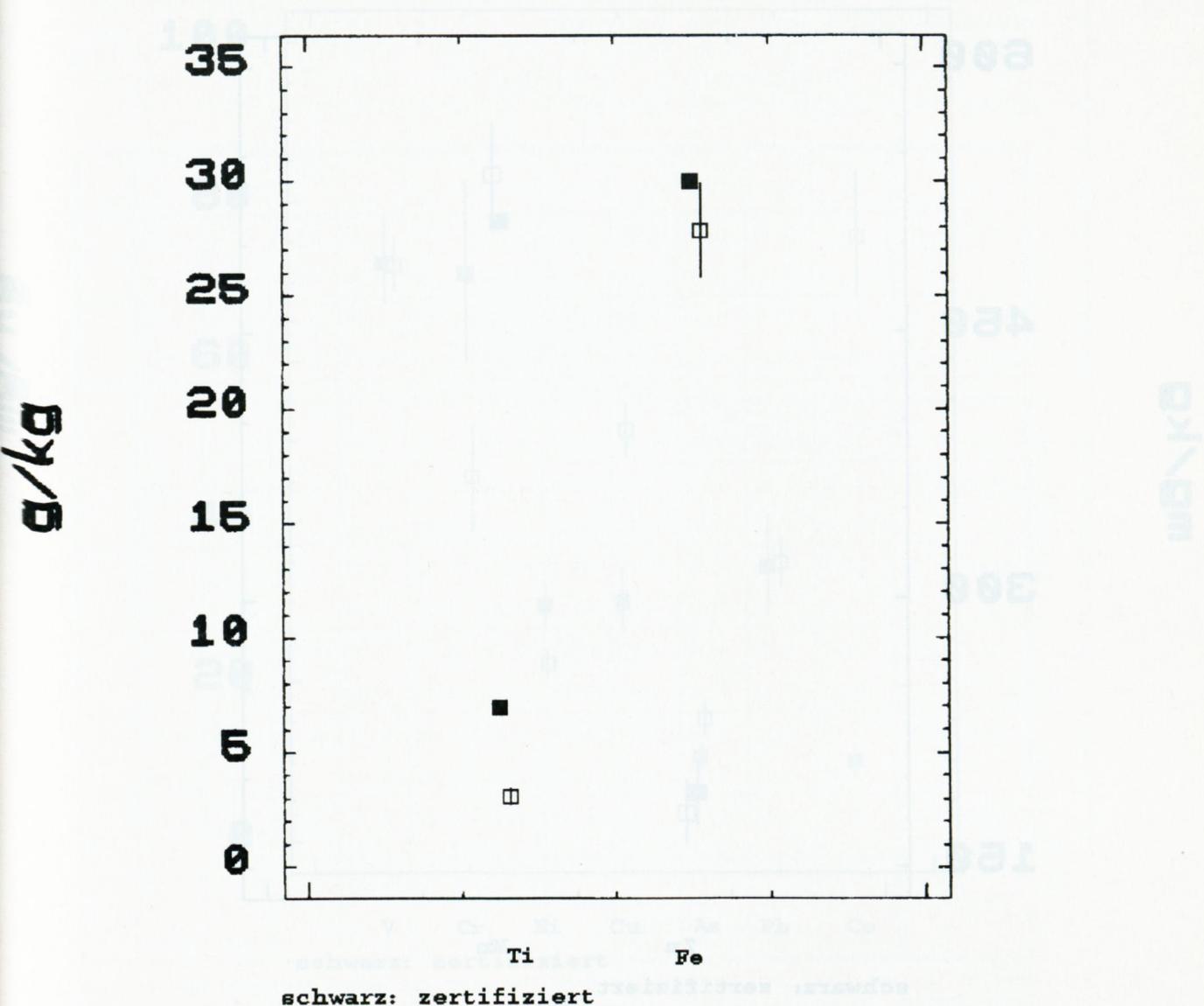
Der Aufschluß war nicht rückstandsfrei. Zurück blieben feine weiße Körner (vermutlich SiO_2). Da auch Titan schwerlösliche Verbindungen bildet, ist es möglich, das die Aufschlußzeit von 24 h nicht für den vollständigen Aufschluß ausreichte.

Chrom -Verluste ergaben sich vermutlich durch die Neigung dieses Elementes leichtflüchtige Verbindungen einzugehen. Durch die 24 stündige Erhitzung könnten diese dann durch die nicht hundertprozentig gasdichten Gefäße entweichen

Wie aus den Abbildungen 11a, b, c ersichtlich liegen die gefundenen Konzentrationen der Elemente Fe, Mn, Zn, V und Pb mit ihren Streubereichen innerhalb der angegebenen Bereiche der zertifizierten Werte. Chrom wurde zu wenig gefunden, Arsen bemerkenswerterweise zu viel, und auch für Nickel war das Ergebnis gemessen an ESE 8 schlechter.

Referenzsediment MESS-1

Titan und Eisen

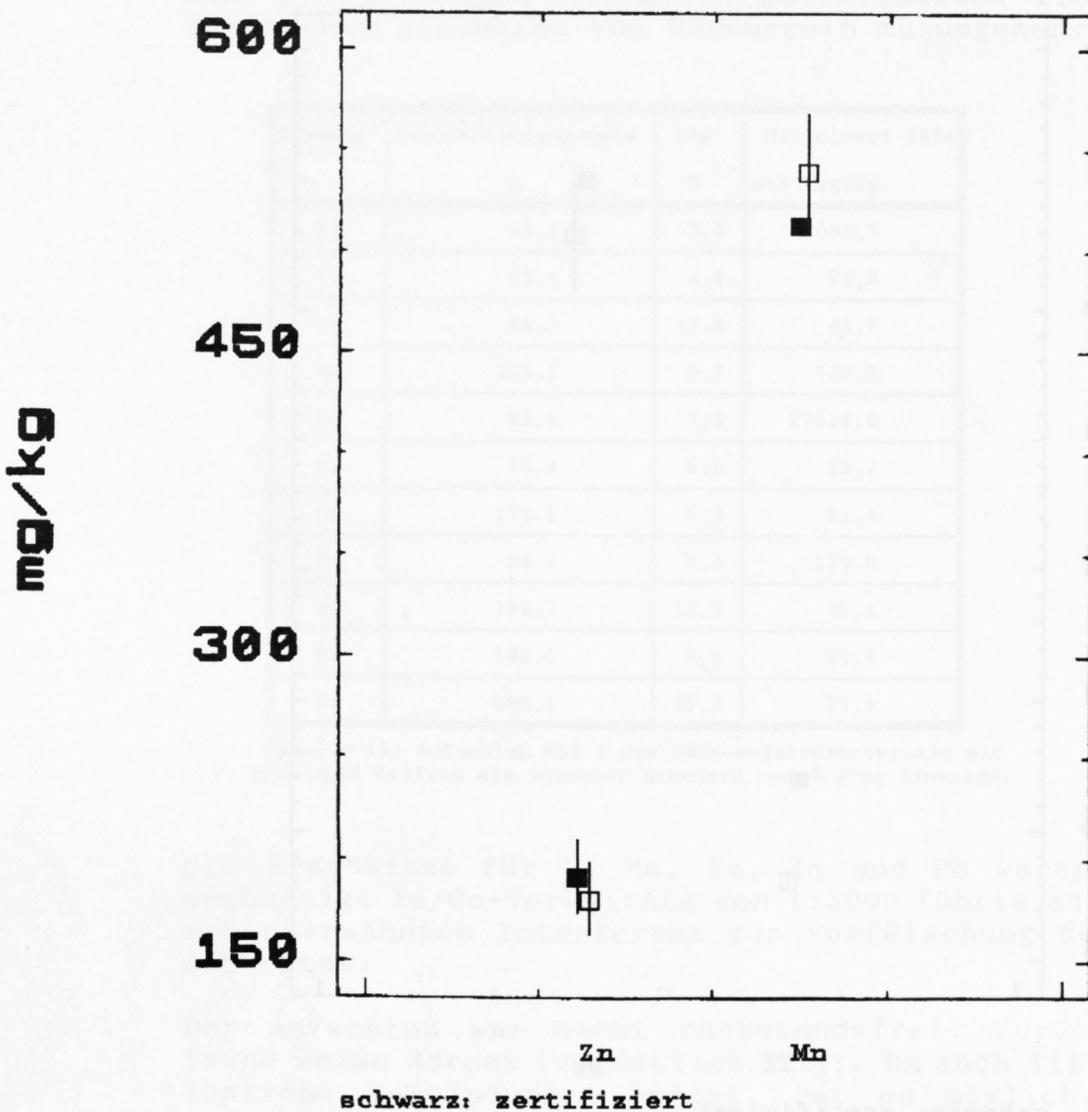


ELEMENTE

Abb. 11a: Titan- und Eisenkonzentrationen und deren Standardabweichungen im Referenzsediment MESS-1. Schwarze Quadrate: zertifizierte Werte von NRCC, weiße Quadrate: mit der TRFA ermittelte Werte

Referenzsediment MESS-1

Zink und Mangan

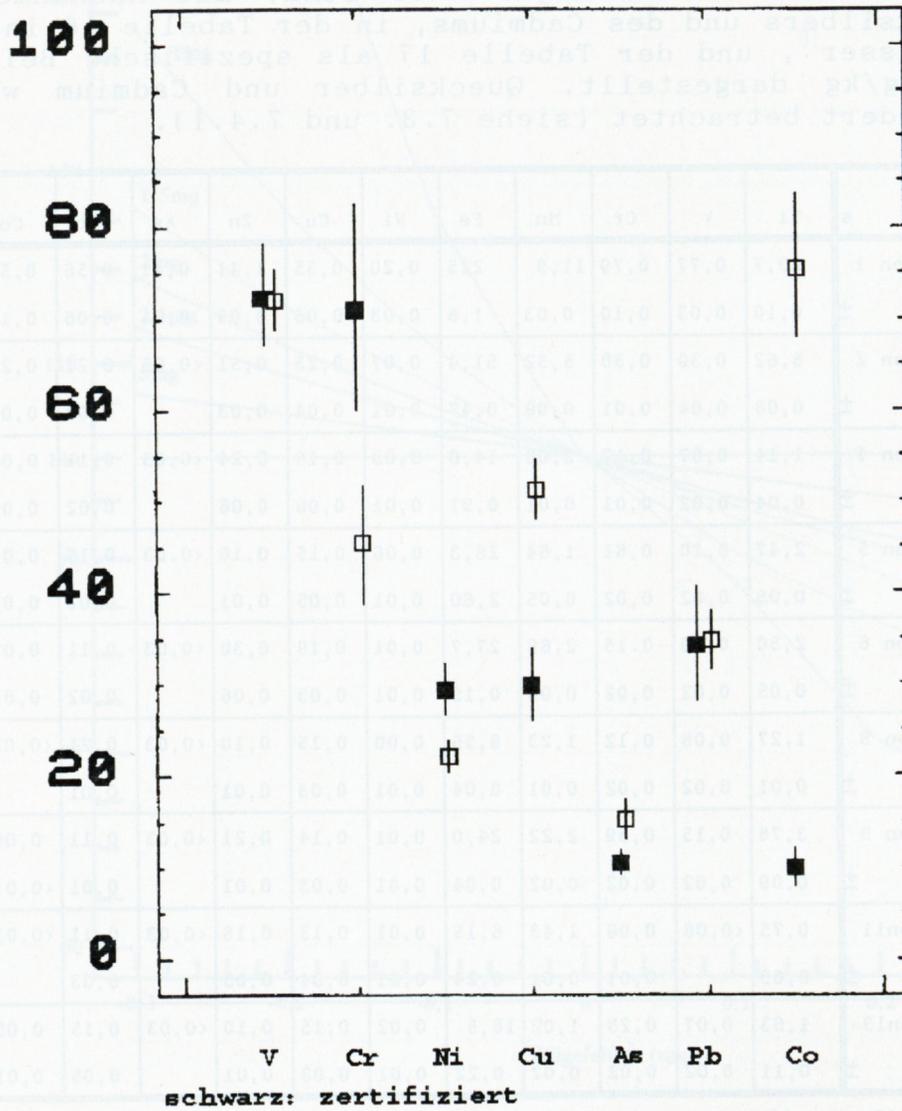


ELEMENTE

Abb. 11b: Zink- und Mangankonzentrationen und deren Standardabweichungen im Referenzsediment MESS-1. Schwarze Quadrate: zertifizierte Werte von NRCC, weiße Quadrate: mit der TRFA ermittelte Werte.

Referenzsediment MESS-1

V, Cr, Ni, Cu, As, Pb und Co



ELEMENTE

Abb. 11c: Konzentrationen und Standardabweichungen von V, Cr, Ni, Cu, As, Pb und Co im Referenzsediment MESS-1. Schwarze Quadrate: zertifizierte Werte von NRCC, weiße Quadrate: mit der TRFA ermittelte Werte.

7.1.3 Schwebstoffe

Die Metallkonzentrationen in den Schwebstoffen der Deutschen Bucht im August '88 sind, mit Ausnahme des Quecksilbers und des Cadmiums, in der Tabelle 16 in $\mu\text{g/l}$ Seewasser¹⁰, und der Tabelle 17 als spezifische Beladung in mg/kg dargestellt. Quecksilber und Cadmium werden gesondert betrachtet (siehe 7.3. und 7.4.1).

s	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Co	m mg/l
Station 1	20,7	0,77	0,79	11,9	225	0,20	0,55	1,41	0,41	0,56	0,56	12,5
±	0,10	0,03	0,10	0,03	1,6	0,03	0,05	0,05	0,01	0,06	0,13	
Station 2	5,62	0,30	0,30	5,52	51,4	0,07	0,23	0,51	<0,06	0,21	0,25	6,0
±	0,08	0,04	0,01	0,09	0,47	0,01	0,04	0,03		0,03	0,04	
Station 4	1,14	0,07	0,17	2,00	14,0	0,03	0,18	0,24	<0,03	0,11	0,05	3,7
±	0,04	0,02	0,01	0,01	0,91	0,01	0,06	0,06		0,02	0,01	
Station 5	2,47	0,10	0,61	1,64	28,3	0,06	0,15	0,16	<0,03	0,15	0,07	2,0
±	0,08	0,02	0,02	0,05	2,60	0,01	0,05	0,01		0,02	0,02	
Station 6	2,80	0,10	0,15	2,68	27,7	0,01	0,19	0,30	<0,03	0,11	0,07	3,1
±	0,05	0,02	0,02	0,03	0,19	0,01	0,03	0,06		0,02	0,01	
Station 8	1,27	0,08	0,12	1,23	9,55	0,00	0,15	0,10	<0,03	0,21	<0,03	0,9
±	0,01	0,02	0,02	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01		0,01		
Station 9	3,78	0,13	0,39	2,22	24,0	0,01	0,14	0,21	<0,03	0,11	0,06	1,3
±	0,09	0,02	0,02	0,02	0,04	0,01	0,03	0,01		0,01	<0,01	
Station 11	0,75	<0,06	0,06	1,43	6,15	0,01	0,13	0,18	<0,03	0,11	<0,03	1,4
±	0,03		0,01	0,01	0,24	0,01	0,04	0,05		0,03		
Station 13	1,63	0,07	0,28	1,02	16,5	0,02	0,15	0,10	<0,03	0,15	0,05	1,8
±	0,11	0,02	0,02	0,02	0,22	0,01	0,03	0,01		0,05	0,01	

Tabelle 16: Metallkonzentrationen [$\mu\text{g/l}$ Meerwasser] und deren Reproduzierbarkeit in Schwebstoffen der Deutschen Bucht im August 1988, sowie Schwebstoffkonzentrationen »m« in [mg/l]. Pobenahmetiefe: 10m

Bei den Stationen 3, 7, und 10 betrug die Schwebstoffmenge auf den Filtern weniger als 0,5 mg. Abbildung 12 zeigt die Konsequenzen die sich im Hinblick auf Wägefehler bei diesen geringen Schwebstoffmengen ergeben. Die Metallkonzentration der wahren Schwebstoffmenge wird durch die 100%-Linie dargestellt. Aufgrund der Normierung auf Milligramm Schwebstoff führen Abweichungen von 1-2 Zehntel Milligramm durch Wägefehler nach oben und unten zu einem exponentiellem Anstieg bzw. Abfall der berechneten Metallkonzentrationen bei Schwebstoffmengen $\leq 0,5\text{mg}$.

¹⁰ nur der Anteil der partikulären Phase

Wiederauffindungsrate der Metallkonzentration als Funktion des Wägefehlers

Wiederauffindungsrate (%)

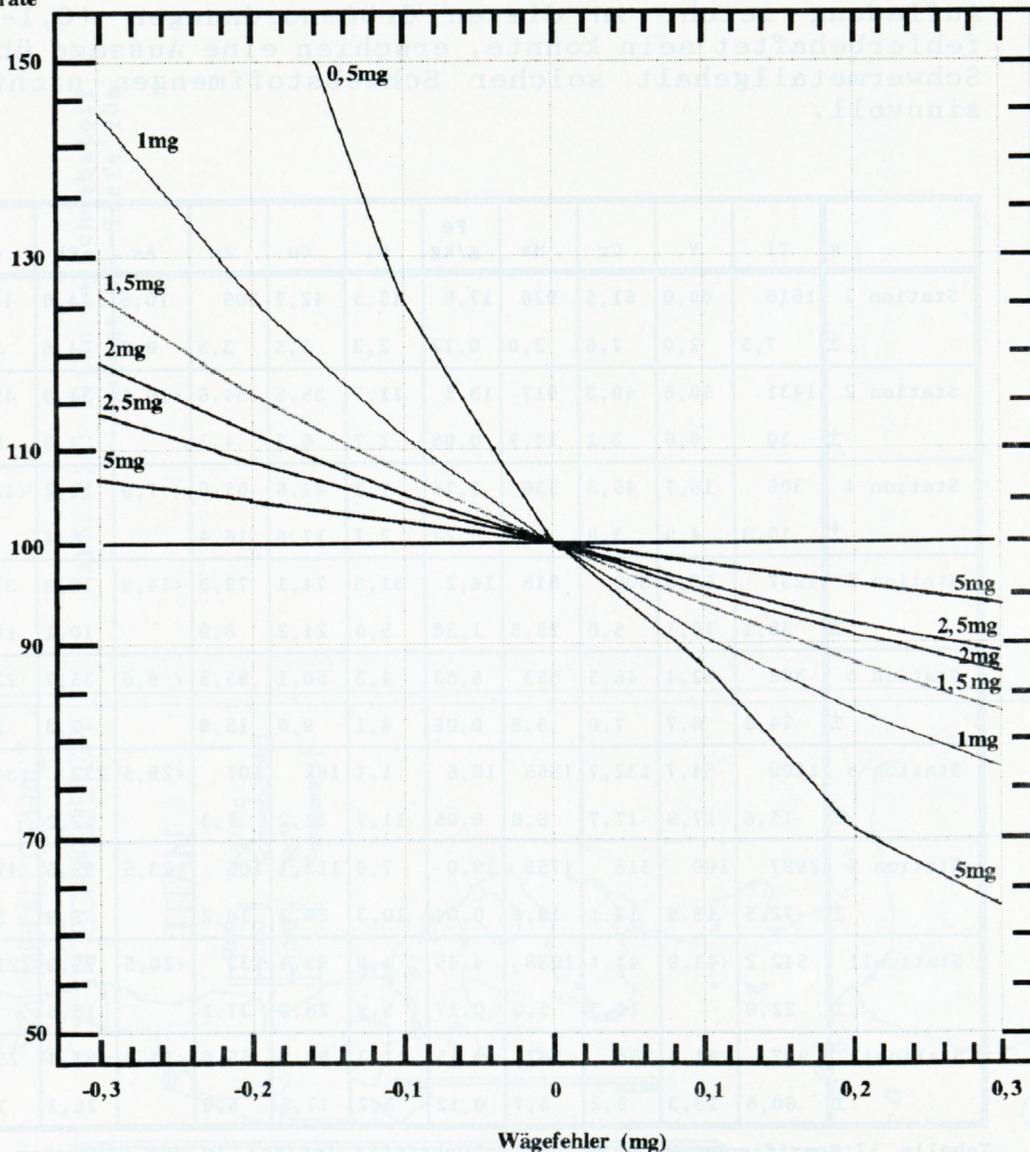


Abb. 12: Rechnerische Erhöhung der Metallkonzentration durch Wägefehler in Abhängigkeit von der Schwebstoffmenge. Der Schnittpunkt der 100%-Linie mit den Kurven bei »0mg« Wägefehler stellt die wahre Konzentration bei dem wahren Schwebstoffgewicht dar. Abweichungen vom wahren Gewicht durch Wägefehler führen zu rechnerischen Konzentrationen oberhalb und unterhalb der wahren Konzentration.

Da die Wägung der Membranfilter durch elektrostatischer Aufladung leicht in diesen Größenordnungen (0,1-0,3mg) fehlerbehaftet sein konnte, erschien eine Aussage über den Schwermetallgehalt solcher Schwebstoffmengen nicht mehr sinnvoll.

s	Ti	V	Cr	Mn	Fe g/kg	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Co	m mg/l
Station 1	1616	60,0	61,5	926	17,6	15,5	42,7	109	10,5	44,0	44,0	12,5
±	7,5	2,0	7,6	2,0	0,12	2,3	3,5	3,8	0,9	4,8	9,8	
Station 2	1431	50,6	49,3	917	13,5	11,7	38,8	84,6	<10,1	34,3	45,8	6,0
±	30	6,6	2,1	14,9	0,08	1,7	6,7	4,3		4,3	6,6	
Station 4	306	18,7	45,3	536	3,75	7,2	47,6	65,0	< 7,9	29,2	<12,6	3,7
±	10,3	4,9	3,8	1,8	0,24	2,7	17,0	16,4		6,4		
Station 5	1237	52,0	306	818	14,2	31,8	74,1	79,3	<14,8	76,9	37,1	2,0
±	38,4	10,1	8,0	25,5	1,30	5,0	24,2	6,9		10,1	10,6	
Station 6	892	32,4	46,5	853	8,83	4,3	60,1	95,8	< 9,6	35,7	22,4	3,1
±	14,5	6,7	7,0	8,8	0,06	4,1	9,0	18,9		7,3	2,8	
Station 8	1409	84,7	132,7	1368	10,6	1,1	162	107	<29,5	232	<34,4	0,9
±	15,6	17,9	17,7	6,6	0,05	11,7	31,2	7,3		12,2		
Station 9	2997	100	313	1759	19,0	7,0	113,4	166	<23,8	89,5	47,2	1,3
±	72,5	18,9	12,1	19,6	0,04	10,3	26,2	10,2		9,9	3,6	
Station 11	542,2	<41,9	43,1	1038	4,45	4,9	93,4	133	<20,5	79,9	<21,7	1,4
±	22,0		10,3	5,0	0,17	8,9	28,2	37,1		18,6		
Station 13	907	41,4	158	567	9,15	11,3	83,9	55,6	<17,0	53,4	25,3	1,8
±	60,8	13,3	9,2	8,7	0,12	5,2	17,5	6,6		26,1	7,8	

Tabelle 17: Spezifische Beladung der Schwebstoffe [mg/kg] in der Deutschen Bucht im August 1988. Pobenahmetiefe: 10m

Die Abbildungen 13a-j zeigen die Konzentrationsverhältnisse an den einzelnen Stationen noch einmal auf. Der krasse Gegensatz zwischen spezifischer Beladung und Metallgehalt/l Seewasser an den Stationen 1 und 2 rührt von den gegenüber den anderen Stationen großen Schwebstoffmengen her (6 und 12 mg/l). Theoretisch gibt es zwei Möglichkeiten eine bestimmte Konzentration im Wasser zu erreichen. In Extremen ausgedrückt: Entweder die spezifische Belastung ist klein, aber der Schwebstoffgehalt groß, oder die spezifische Belastung ist groß und der Schwebstoffgehalt gering. In beiden Kombinationen kann dieselbe Konzentration erhalten werden. Es ist daher wichtig die Schwebstoffmenge bei der Beurteilung der Metallkonzentration zu berücksichtigen, also auch die spezifische Beladung zu betrachten.

Abb. 13a: Titan im Schwebstoff
August '88, Tiefe 10m

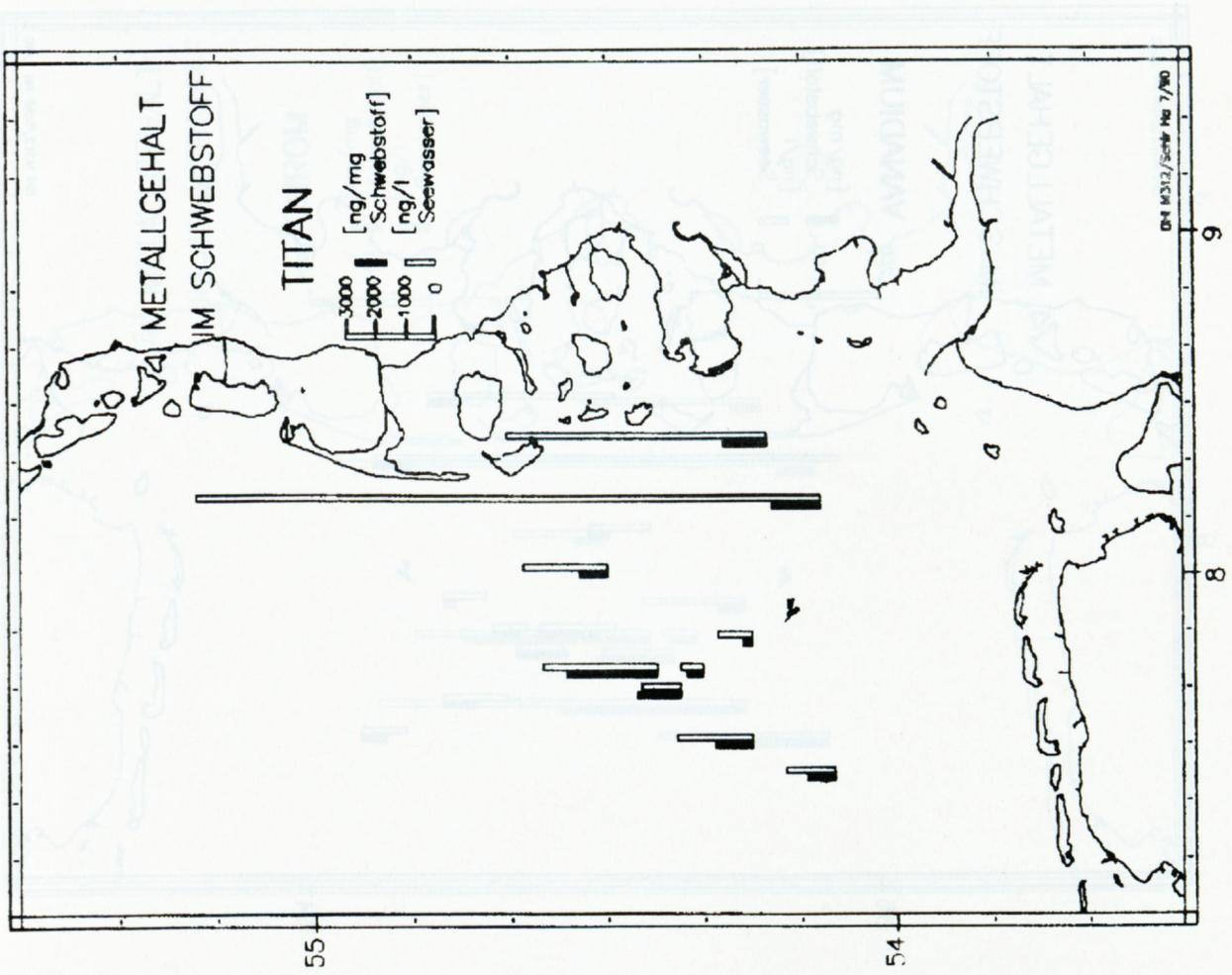


Abb. 13b: Vanadium im Schwebstoff
August '88, Tiefe: 10m

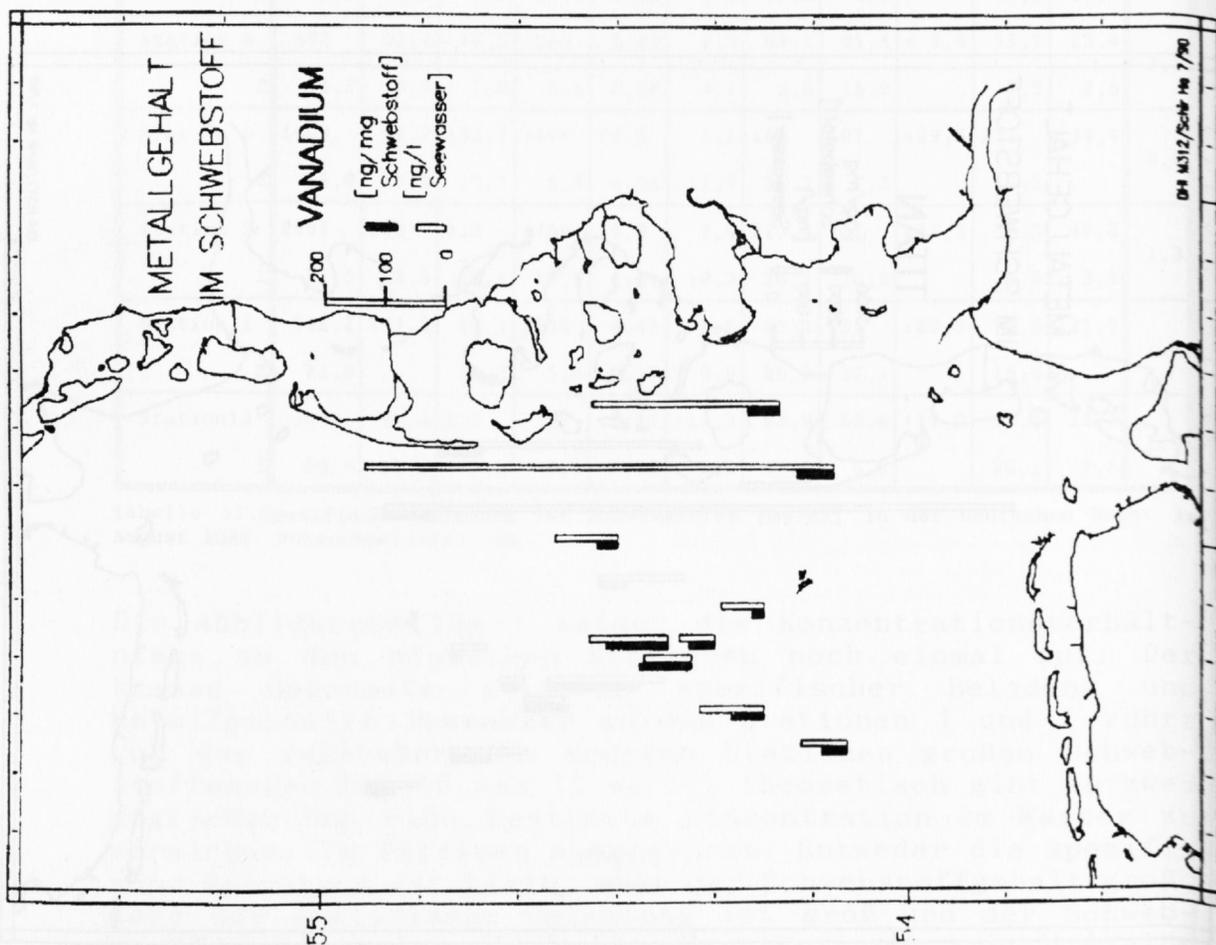


Abb. 13c: Chrom im Schwebstoff
 August '88, Tiefe: 10m

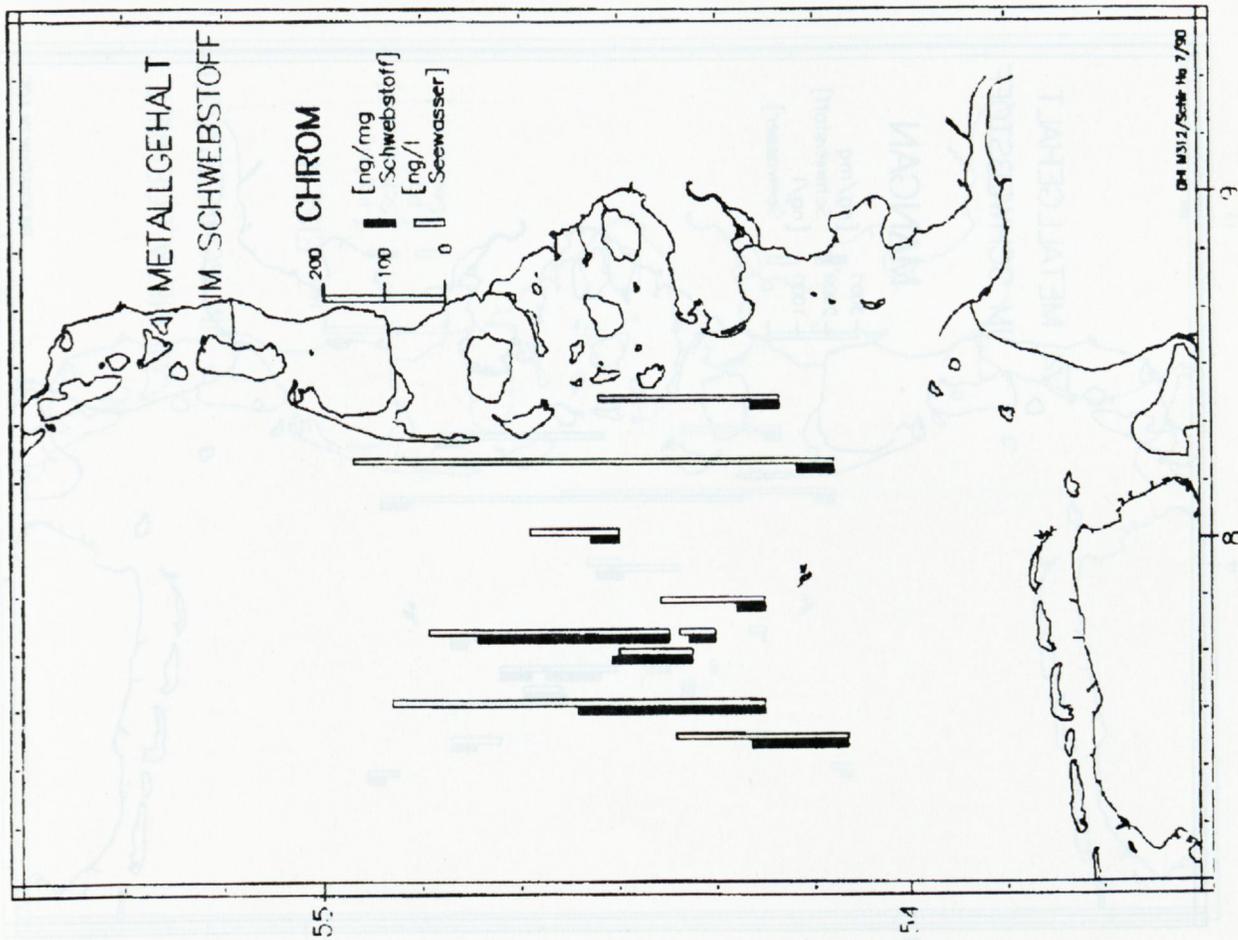


Abb. 13d: Mangan im Schwebstoff
August '88, Tiefe: 10m

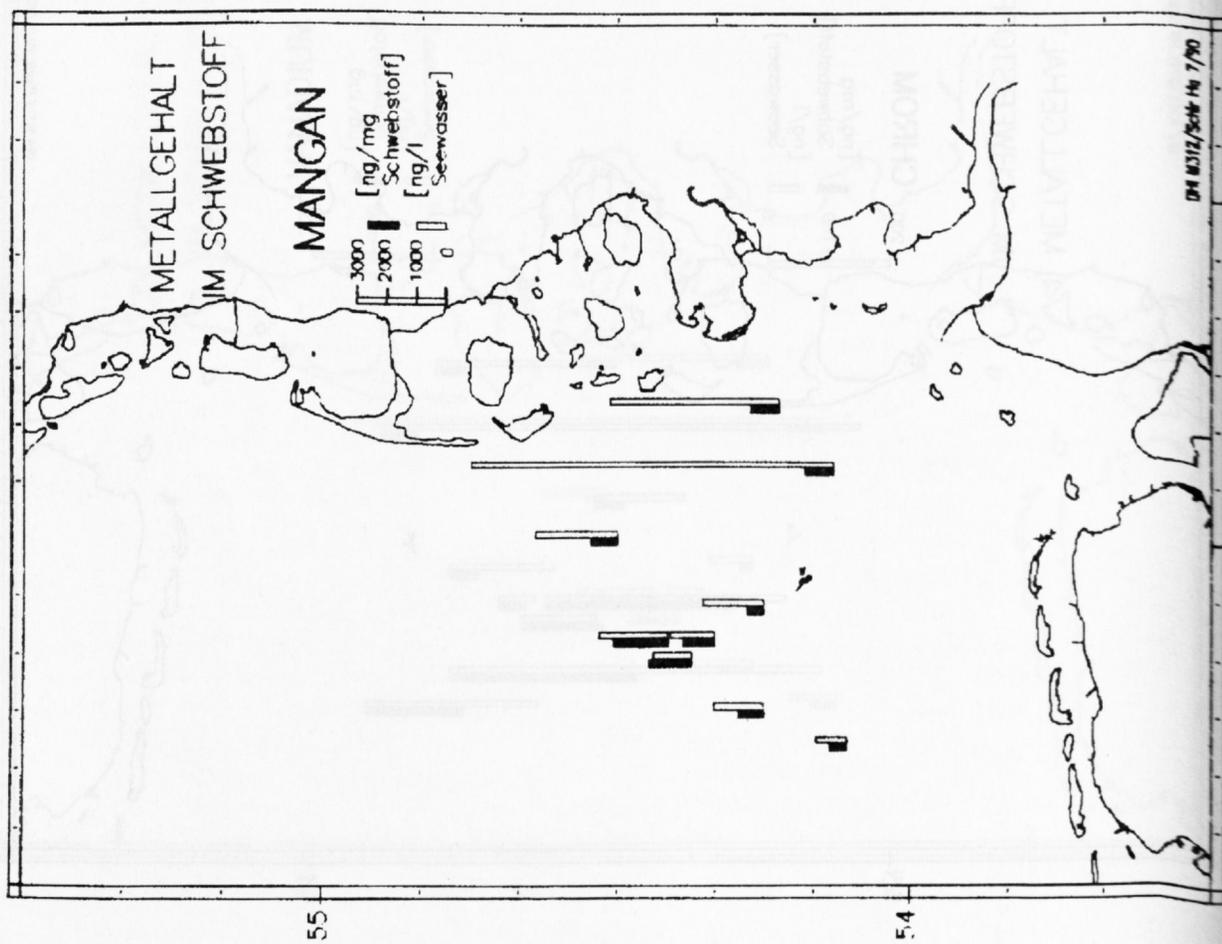


Abb. 13e: Eisen im Schwebstoff
August '88, Tiefe: 10m

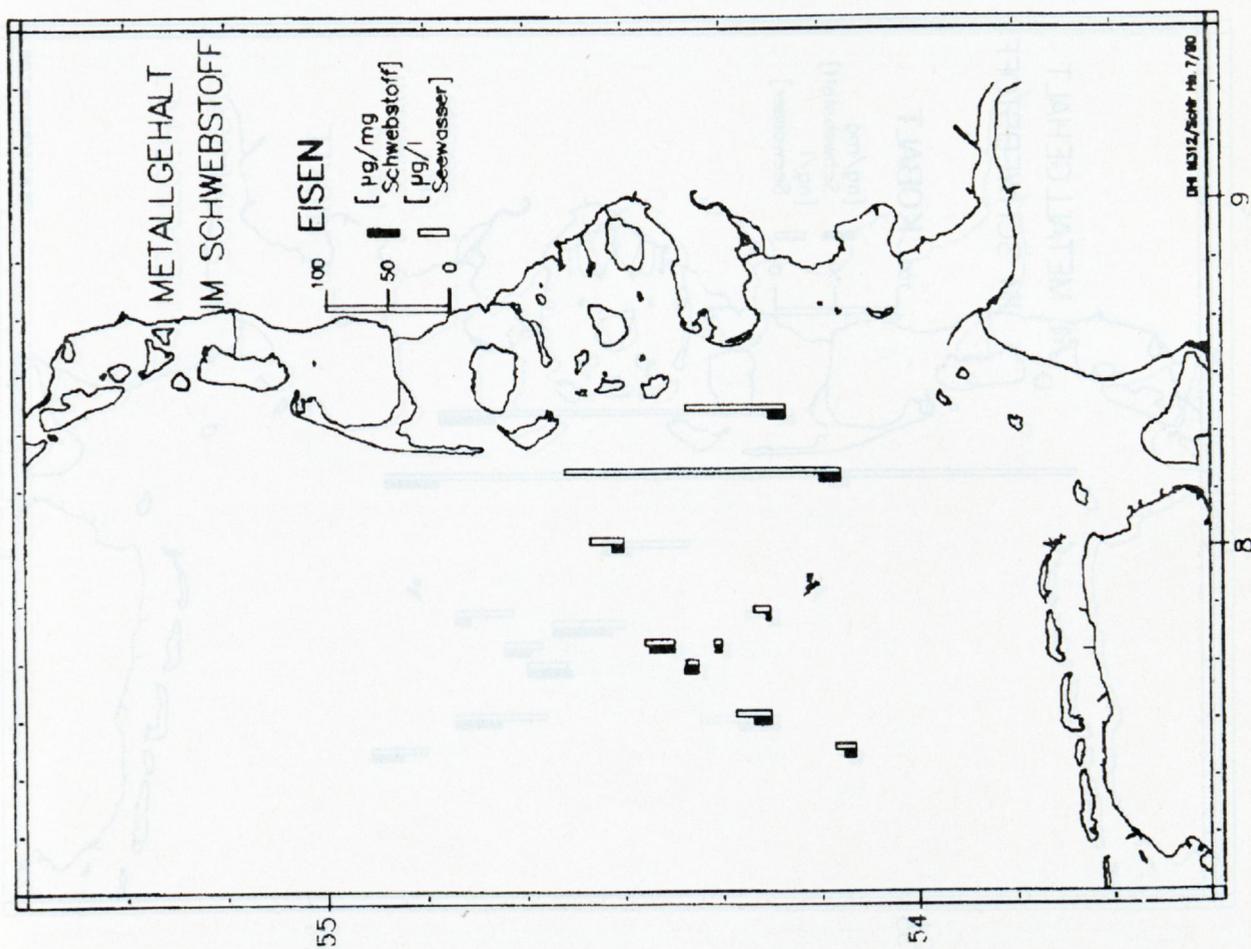


Abb. 13g: Kobalt im Schwebstoff
August '88, Tiefe: 10m

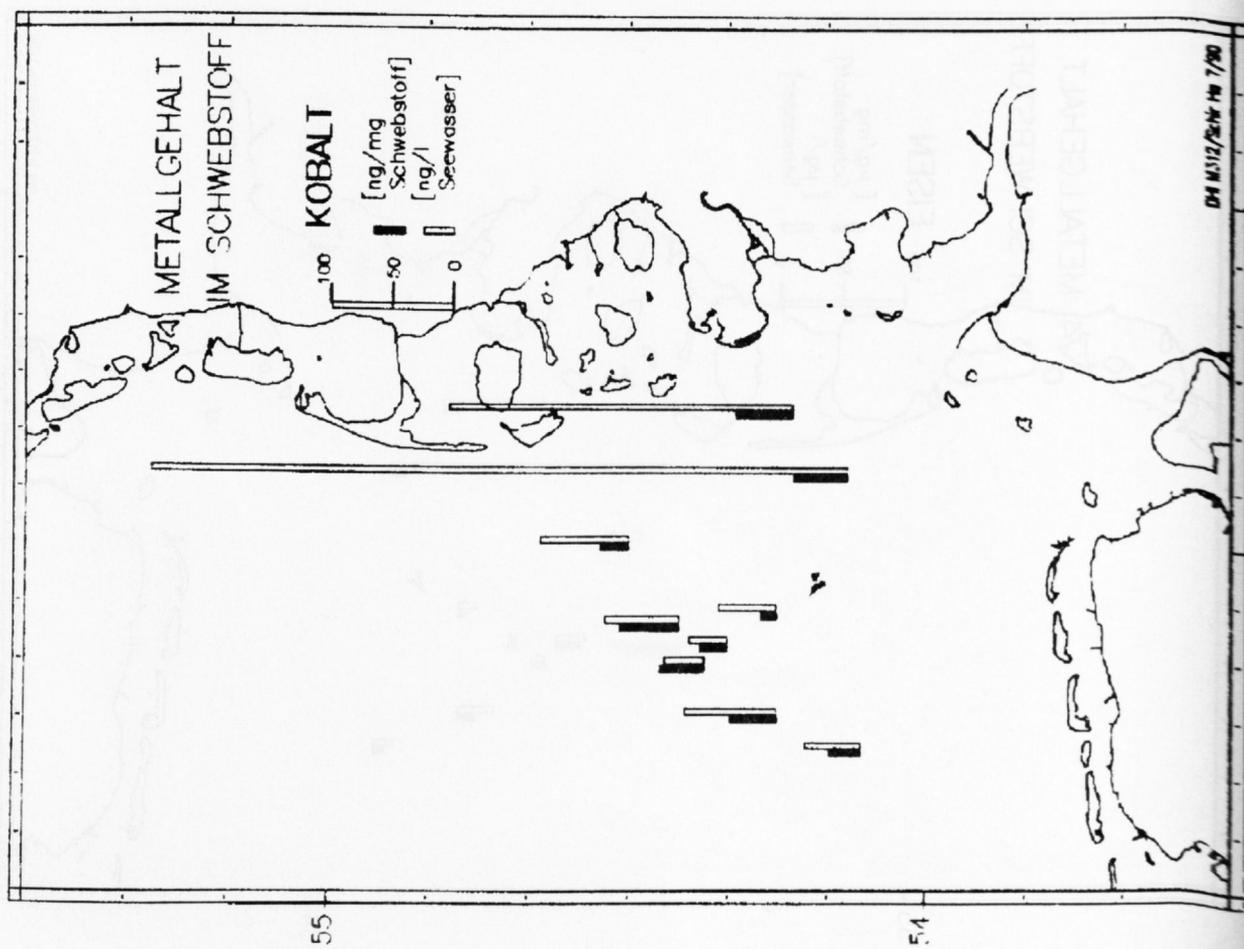


Abb. 13f: Nickel im Schwebstoff
August '88, Tiefe: 10m

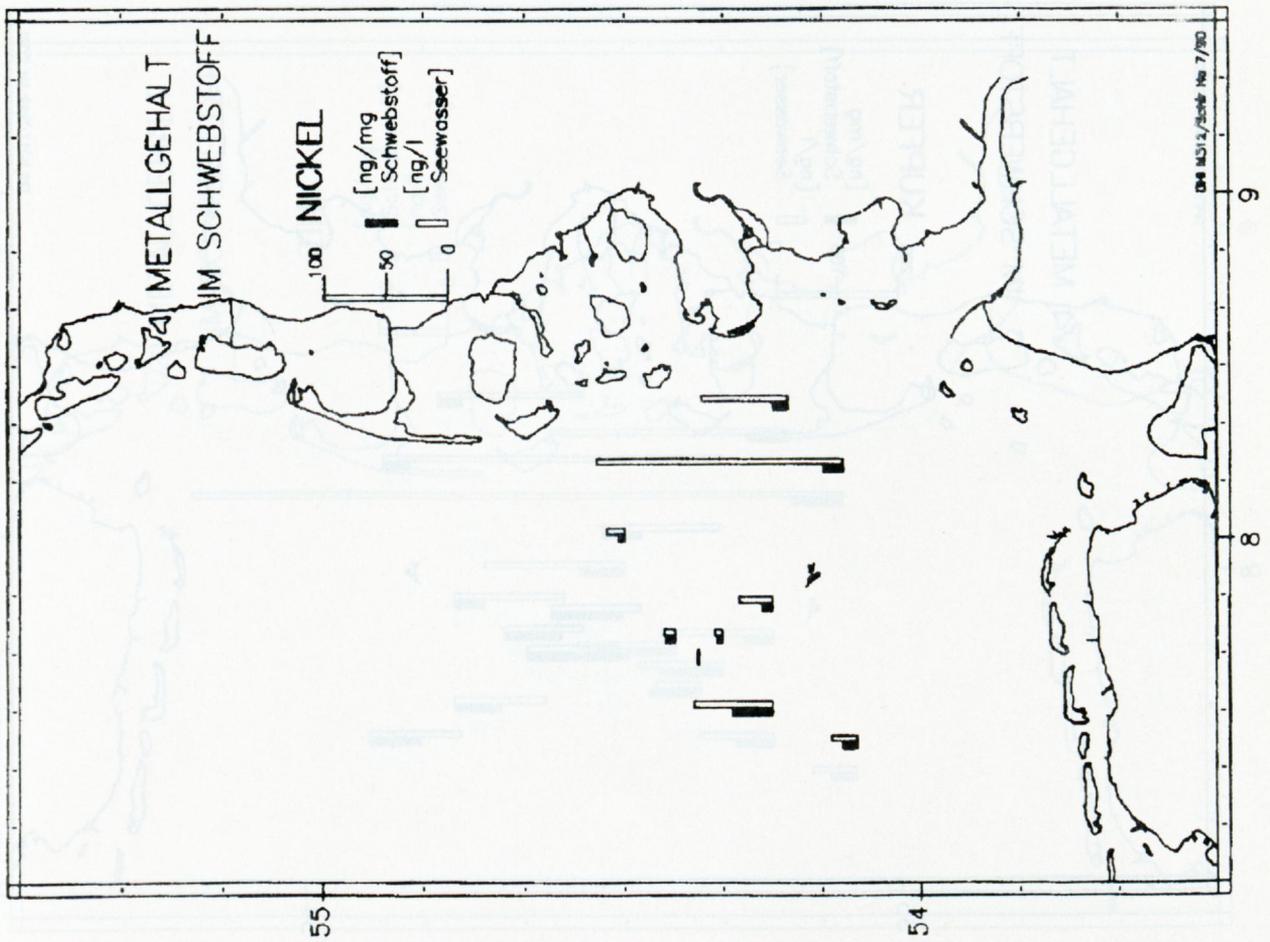


Abb. 13h: Kupfer im Schwebstoff
August '88, Tiefe: 10m

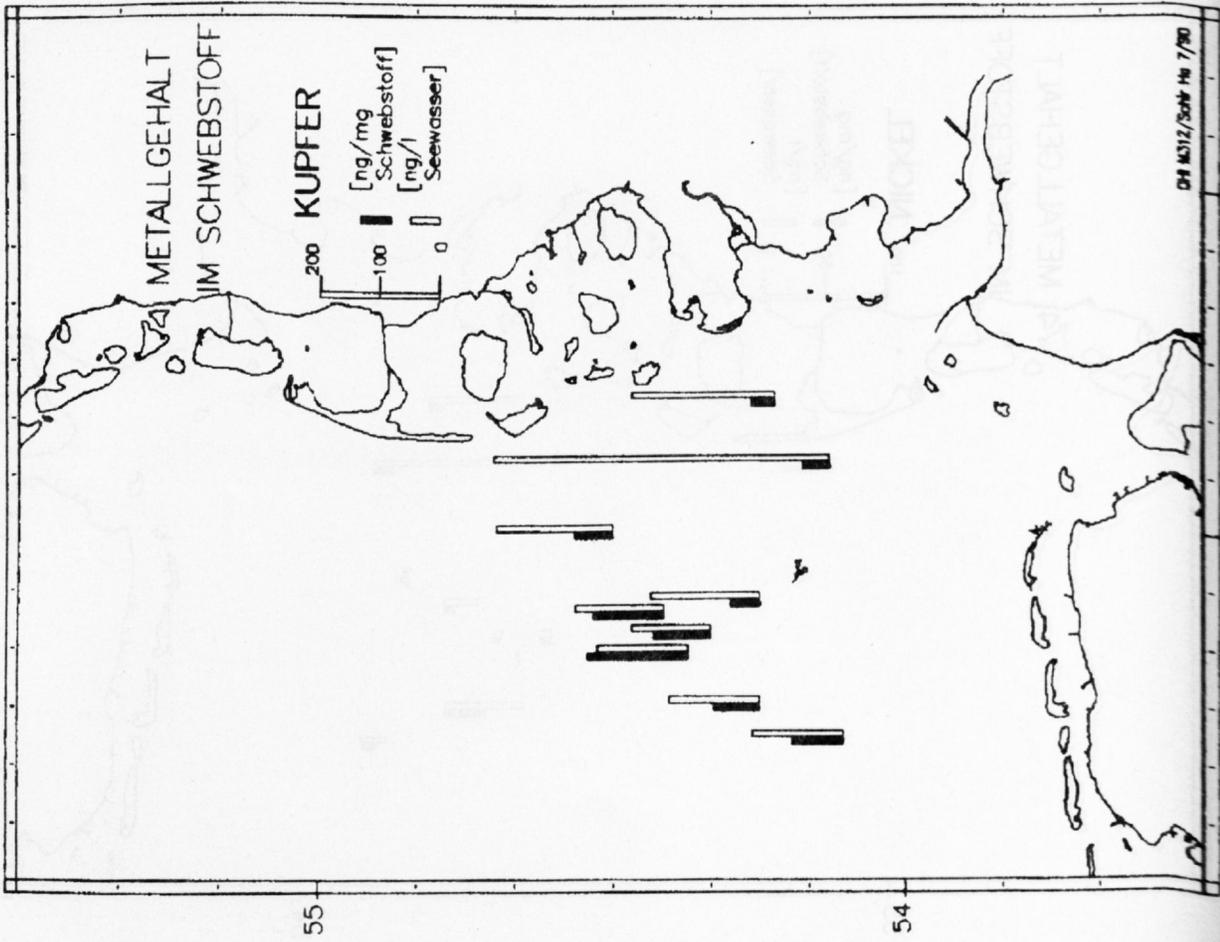


Abb. 13i: Zink im Schwebstoff
August '88, Tiefe: 10m

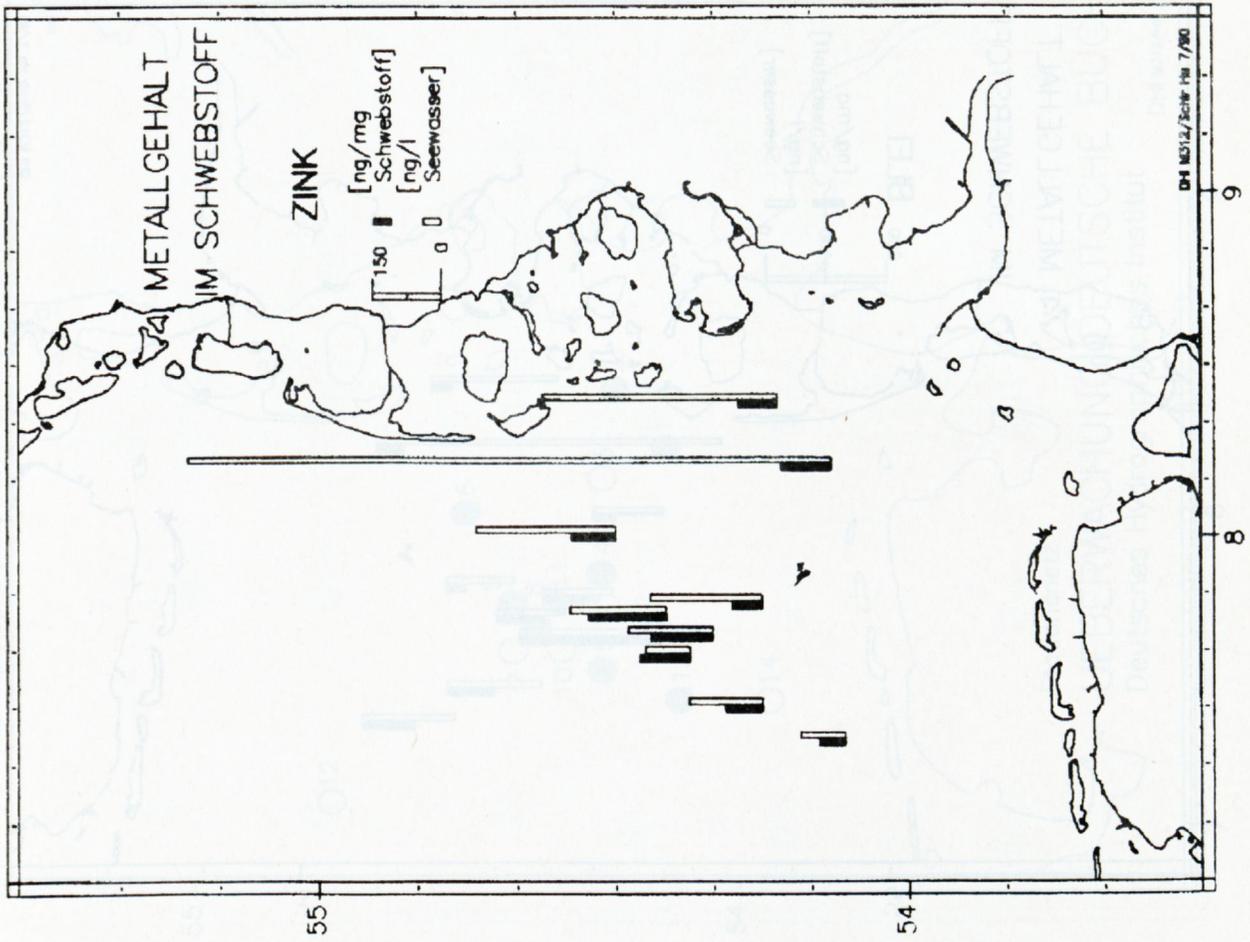


Abb. 13j: Blei im Schwebstoff
August '88, Tiefe: 10m

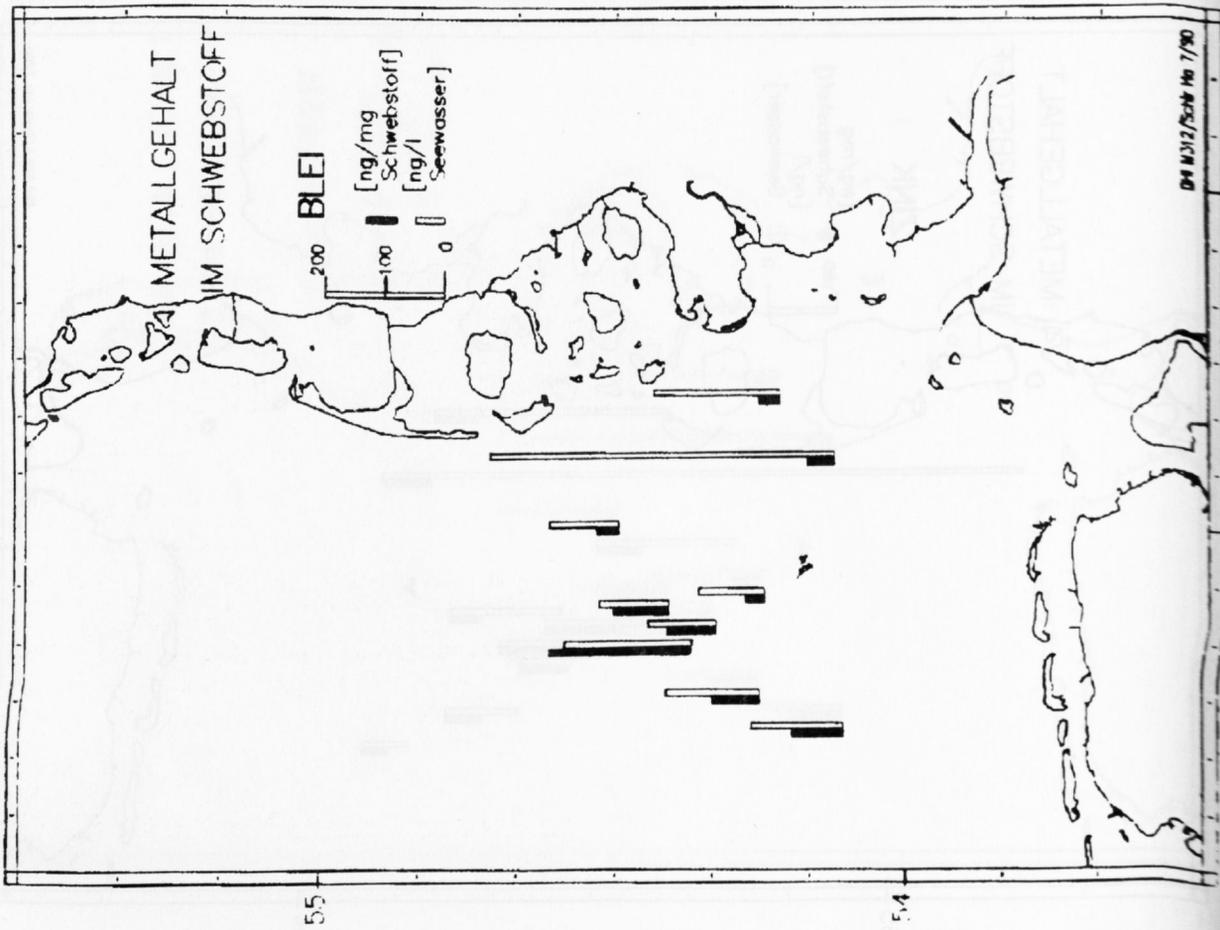


Abb. 14a: Stationsnetz Deutsche Bucht
August '88

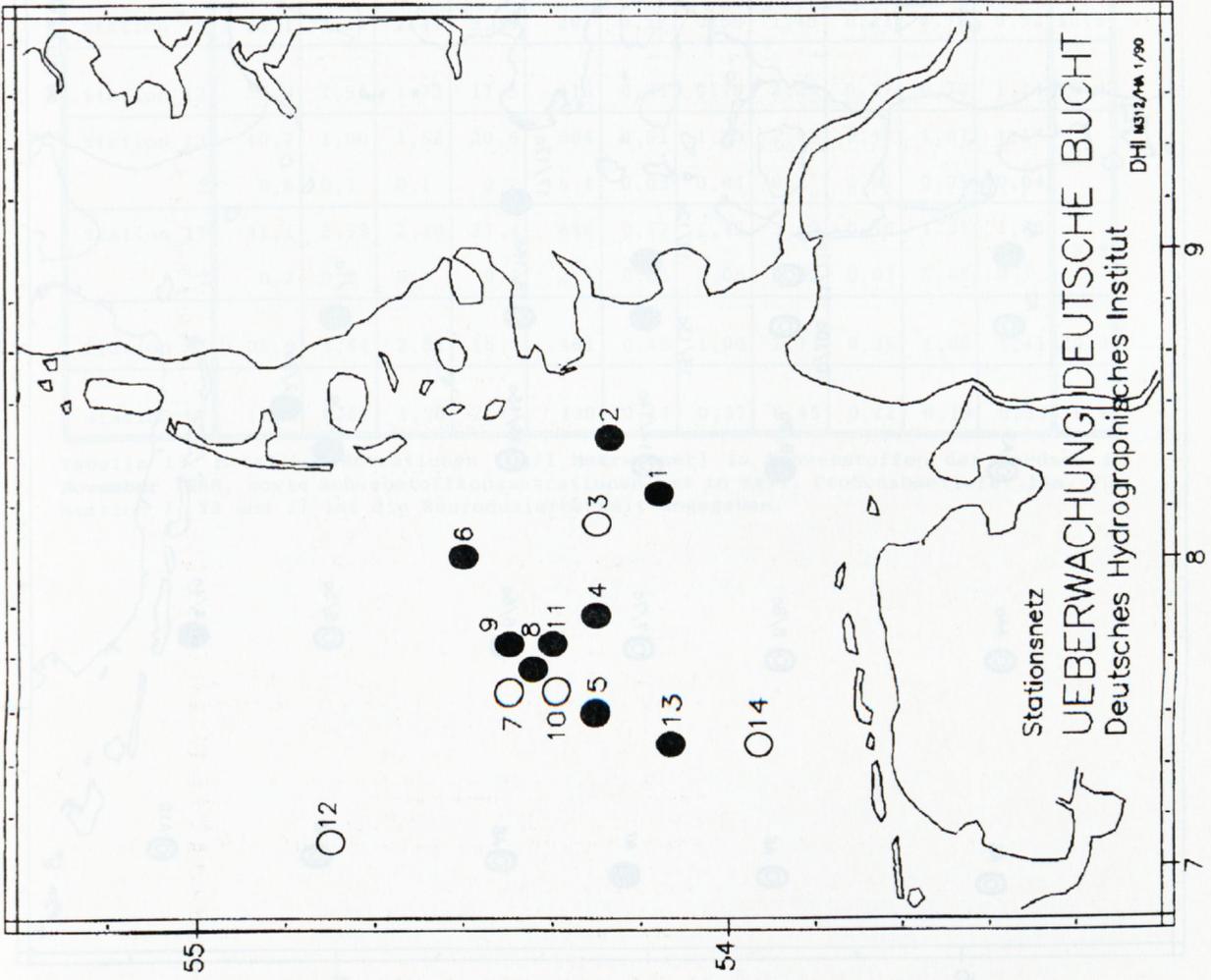


Abb. 14b: Stationsnetz Deutsche Bucht
November '88

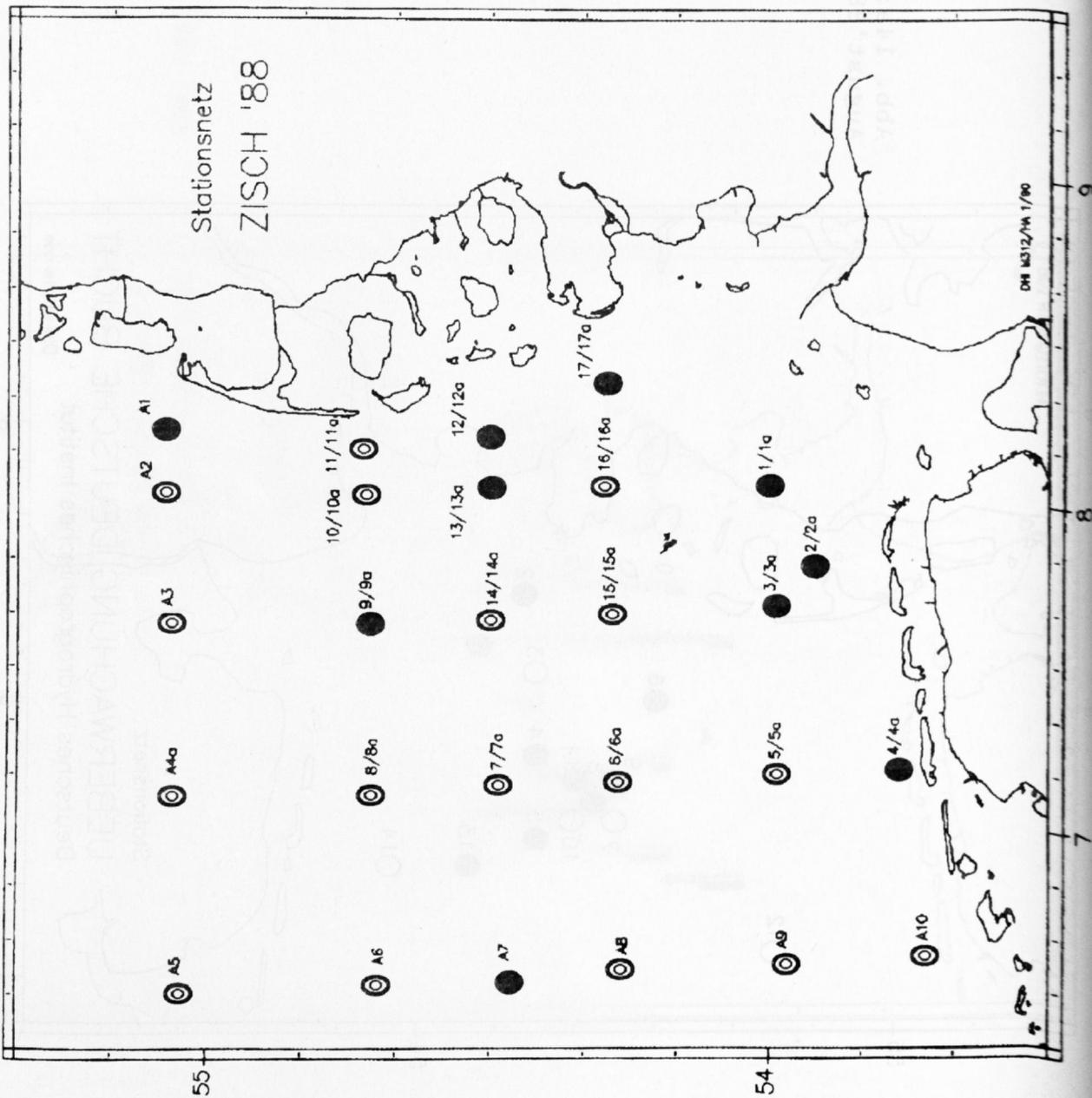


Tabelle 18 und Tabelle 19 zeigen die Metallkonzentrationen in den Schwebstoffen im November 88. Die Stationsnummern sind nicht identisch mit denen des Probenahmernetzes im Sommer. Abb 14a und 14b zeigen die Stationsnetze. Die Stationen der untersuchten Proben sind schwarz markiert.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Co	m mg/l
Station 1	40,7	2,10	1,98	22,3	508	0,50	1,01	2,92	0,44	1,14	1,77	18,5
Station 2	54,0	1,87	2,65	20,5	618	0,55	1,06	3,35	0,50	1,38	1,91	24,3
Station 3	27,0	0,90	1,88	7,69	267	0,31	0,63	1,54	0,20	0,60	0,60	13,9
Station 4	110	5,30	6,65	36,1	1329	1,32	2,58	7,02	1,23	3,19	4,15	55,6
Station 7	2,65	0,40	1,00	0,96	28,5	0,08	0,62	0,27	0,07	0,18	0,11	2,4
±	0,1	0,04	0,03	0,04	0,2	0,01	0,04	0,02	<0,01	0,03	<0,01	
Station 9	26,1	1,14	1,41	9,86	267	0,15	0,59	1,45	0,21	0,70	0,82	13,4
Station 12	33,9	1,53	1,73	17,5	410	0,38	0,79	2,28	0,37	0,79	1,14	16,4
Station 13	40,7	1,90	1,82	20,8	504	0,51	1,29	2,88	0,47	1,07	1,17	22,8
±	0,6	0,1	0,1	0,2	8,1	0,03	0,04	0,1	0,01	0,05	0,04	
Station 17	51,1	2,59	2,19	27,4	646	0,57	1,42	3,49	0,56	1,38	1,62	25,9
±	0,2	0,2	0,1	0,1	2,5	0,05	0,08	0,02	0,03	0,08	0,1	
Station A1	35,9	1,64	2,01	16,8	461	0,46	1,00	2,71	0,38	1,00	1,41	20,3
Station A7	12,8	0,62	1,50	2,74	130	0,11	0,37	0,45	0,12	0,19	0,33	6,9

Tabelle 18: Metallkonzentrationen [$\mu\text{g/l}$ Meerwasser] in Schwebstoffen der Nordsee im November 1988, sowie Schwebstoffkonzentrationen »m« in mg/l. Probenahmetiefe: 10m. Für Station 7, 13 und 17 ist die Reproduzierbarkeit angegeben.

7.2.2 Schwebstoffmessung

Die Belegung der Filter mit Schwebstoff war nicht gleichmäßig. Die Messung eines einzelnen Stanzlings erlaubte daher keine zuverlässige Aussage über den Schwermetallgehalt. Um zu prüfen inwieweit die durch die Direktmessung von Stanzlingen und die durch den Aufschluß des gesamten Filters erhaltenen Metallkonzentrationen divergieren, wurden aus 2 Filterfolien je 3 Stanzlinge ausgestanzt und gemessen. Der Rest des Filters wurde ebenfalls aufgeschlossen und gemessen.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe g/kg	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Co	m mg/l
Station 1	2195	113	107	1202	27,4	26,8	54,3	158	23,7	61,8	95,7	18,5
Station 2	2223	77,0	109	843	25,4	22,6	43,8	138	20,7	56,6	78,5	24,3
Station 3	1941	65,0	135	553	19,2	22,4	45,0	111	14,3	43,2	42,8	13,9
Station 4	1984	95,2	120	649	23,9	23,8	46,4	126	22,1	57,4	74,6	55,6
Station 7	1072	82,1	415	394	11,8	33,2	256	112	<29,1	73,0	<45,2	2,4
±	35,3	16,6	15,3	17,0	0,10	5,5	18,3	9,4		14,5		
Station 9	1943	84,8	105	735	19,9	11,0	44,0	108	15,8	52,3	61,5	13,4
Station 12	2070	93,8	106	1071	25,1	23,4	48,2	140	22,9	48,1	69,8	16,4
Station 13	1784	83,2	79,9	912	22,1	22,2	56,4	126	20,6	46,7	51,3	22,8
±	25,5	6,0	2,6	7,9	0,36	1,3	2,3	4,2	0,5	2,3	1,8	
Station 17	1769	89,6	75,9	950	22,4	19,6	49,3	121	19,4	47,8	56,1	28,9
±	8,6	5,2	3,7	3,2	0,09	1,6	2,9	1,0	1,1	2,9	5,0	
Station A1	1920	80,9	99,1	831	22,8	22,6	49,4	134	18,6	49,1	69,4	20,3
Station A7	1844	89,2	260	395	18,7	16,4	53,1	65,5	17,1	27,8	48,1	6,9

Tabelle 19: Spezifische Beladung der Schwebstoffe [mg/kg] in der Nordsee im November 1988. Probenahmetiefe: 10m. Für Station 7, 13 und 17 ist die Reproduzierbarkeit angegeben.

7.2. TRFA-Feststoffmessung

7.2.1 Blindwerte

Tabelle 20 zeigt die Ergebnisse von 3 Stanzlingblindwertserien BS 1 und BS 3 mit 3, und BS 4 mit 10 Parallelmessungen. Bemerkenswerterweise liegen die Chromkonzentrationen der ersten beiden Serien weit niedriger als die der dritten Serie und der Filterblindwerte aus der Messung des Aufschlusses. Bei den zuerst verwendeten Filterfolien handelte es sich offenbar um eine besonders saubere Charge.

Element	Hersteller	BS 1 ng/Filter	»s« n=4	BS 3 ng/Filter	»s« n=4	BS 4 ng/Filter	»s« n=10
Ti	<260	<282		2846 ± 1114 (74%)		1141 ± 796 (70%)	
V	<208	<163		<131		< 74	
Cr	<173	<147		<112		723 ± 129 (18%)	
Mn	<138	< 99		< 74		< 43	
Fe	311	246 ± 23 (9%)		268 ± 40 (15%)		282 ± 74 (27%)	
Ni	69	< 57		66 ± 19 (29%)		61 ± 26 (43%)	
Cu	< 86	863 ± 90 (10%)		849 ± 140 (17%)		614 ± 51 (8%)	
Zn	< 69	59 ± 14 (24%)		35 ± 5 (14%)		28 ± 9 (30%)	
As	<121	< 71		< 59		< 33	
Pb	<381	<164		138 ± 16 (12%)		100 ± 26 (26%)	

Tabelle 20: Blindwerte der Stanzlinge ungereinigter Filter in ng/Filter.

Die erhöhten Werte von Titan ergaben sich aus der Benutzung der Titan-Stanze. Die Stanzlinge von BS 1 wurden noch mit der Stanze mit 6,9mm Durchmesser hergestellt, und im Gegensatz zu BS 3 und BS 4 wurde als interner Standard Kobalt verwendet.

Die Stanzlingblindwerte sind gegenüber den Blindwerten aus dem Aufschluß ungereinigter Filter um 170%-310 % erhöht: Sie betragen für Cr 170%, Fe 157%, Ni 277%, Cu 302%, Zn 311%, und Pb 277% des Filterblindwertes aus dem Aufschluß ungereinigter Filter (Abb.14).

7.2.2 Schwebstoffmessung

Die Belegung der Filter mit Schwebstoff war nicht gleichmäßig. Die Messung eines einzelnen Stanzlings erlaubte daher keine zuverlässige Aussage über den Schwermetallgehalt. Um zu prüfen inwieweit die durch die Direktmessung von Stanzlingen und die durch den Aufschluß des gesamten Filters erhaltenen Metallkonzentrationen divergieren, wurden aus 7 Filterfolien je 3 Stanzlinge ausgestanzt und gemessen. Der Rest des Filters wurde ebenfalls aufgeschlossen und gemessen.

Vergleich der Blindwerte von Stanzlingen und aufgeschlossenen ,
ungereinigten Membranfiltern

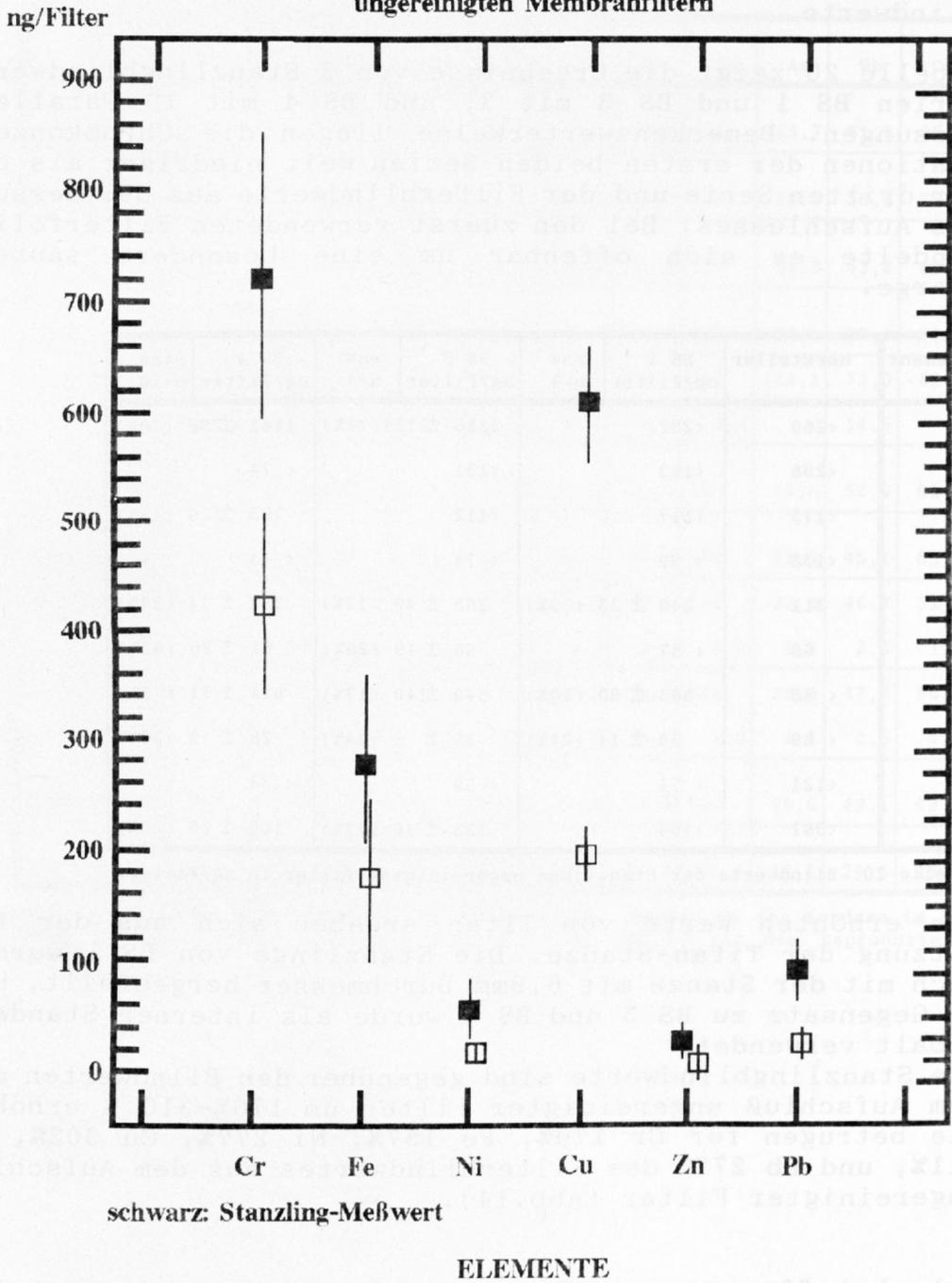


Abb. 15: Blindwerte von aufgeschlossenen und direkt gemessenen, ungereinigten Membranfiltern (Stanzlinge). Die Stanzlingblindwerte sind zwischen 150 und 320% höher als die der aufgeschlossenen Filter.

Durch verschiedene Umrechnungen wurde berücksichtigt daß die Belegung des Filters aufgrund der Befestigung in der Filtrationsapparatur nicht die ganze Fläche einnahm und daß durch die Stanzlinge ein entsprechender Anteil des Schwebstoffes entfernt worden war. Dann war ein Vergleich mit den Stanzlingmeßwerten möglich. Für die Umrechnung mußte näherungsweise angenommen werden daß die Filterbelegung homogen ist, was wie die Streuung der jeweils 3 Stanzlingwerte eines Filters zeigten, nicht zutrifft.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 zusammengefaßt. Sie zeigen, daß die Stanzlingmeßwerte fast grundsätzlich höher liegen als die der Aufschlüsse, ein Phänomen, da schon bei den Blindwerten auftrat. Sie betragen durchschnittlich 130-200% von den mit dem Aufschluß erhaltenen Konzentrationen. Eine Ausnahme machen hier die Stationsfilter 4 und 3. Über den Grund dieser Abweichungen können bisher nur Vermutungen angestellt werden. Möglich ist, daß der flüssig aufgetragene Standard in den Stanzling einsickert, und zwar unterhalb der Eindringtiefe des Meßstrahls, und dann von diesem nicht mehr quantitativ angeregt wird. Das TRFA - Rechnersystem bekäme dann im Verhältnis zum tatsächlichen Gallium-Signal eine zu hohe Standardmengenkonzentration vorgegeben und alle anderen Metallkonzentrationen würden ebenfalls zu hoch berechnet werden. Der Gallium-Test 3 (siehe Punkt 5.4.) würde dieses Phänomen nicht erfassen, da hier das Vergleichselement ebenfalls flüssig aufgegeben wurde und dem gleichen Effekt, nämlich der Einsickerung, unterliegen würde.

Ein ähnliches Phänomen wurde für die Direktmessung von Filtern mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) beschrieben (Yeats, Dalziel 1987), wobei die Autoren davon ausgingen, daß die für die Umrechnung auf mg-Schwebstoff getroffenen Näherungen die Ursache für die bei ihnen fast durchgehend um 60% zu hoch liegenden Metallkonzentrationen sind. Welche Umrechnungen ausgeführt wurden, ist der Veröffentlichung nicht zu entnehmen. Hier wird jedoch von der Richtigkeit der Berechnung ausgegangen. Eine Betrachtung von relativ homogen belegten Filtern (Station A1 und Station 12) mit relativen Standardabweichungen von durchschnittlich 5 % zeigen ebenfalls eine Erhöhung der Stanzlingwerte gegenüber den Aufschlußwerten, sodaß die oben erwähnte Annahme bezüglich der Homogenität der Belegung für die Berechnung nicht die Ursache für die Abweichung sein kann. Das Problem ergibt sich, wie die Erhöhung der Stanzlingblindwerte zeigen, bereits vor der Umrechnung auf Schwebstoffkonzentrationen.

Als die zuverlässigeren Werte sind in jedem Fall die der Aufschlüsse anzusehen.

ELMT	Stations Nr.	A1	2	3	4	A7	9	12
Ti	Stanzling	3604	3056	1961	1862	3739	2729	3435
	Aufschluß	1921	2223	1941	1984	1844	1943	2070
	c(St.)/c(Auf.)	188 %	138 %	101 %	94 %	203 %	140 %	166 %
V	Stanzling	152	138	75,4	83,1	126	113	156
	Aufschluß	80,9	77,0	65,0	95,2	89,2	84,8	93,8
	c(St.)/c(Auf.)	188 %	179 %	116 %	87 %	141 %	133 %	166 %
Cr	Stanzling	160	106	50,3	51,2	259	90,6	126
	Aufschluß	99,1	109	135,3	120	259	105	106
	c(St.)/c(Auf.)	162 %	97 %	37 %	43 %	100 %	86 %	119 %
Mn	Stanzling	1535	1072	515	557	681	913	1641
	Aufschluß	831	843	553	649	395	735	1071
	c(St.)/c(Auf.)	185 %	127 %	93 %	86 %	172 %	124 %	153 %
Fe	Stanzling	36197	34330	19458	18670	29825	25018	38034
	Aufschluß	22772	25449	19186	23890	18705	19902	25072
	c(St.)/c(Auf.)	159 %	135 %	101 %	78 %	160 %	126 %	152 %
Ni	Stanzling	35,8	26,8	15,6	18,1	27,5	20,9	33,6
	Aufschluß	22,6	22,6	22,4	23,8	16,4	11,0	23,4
	c(St.)/c(Auf.)	158 %	118 %	70 %	76 %	167 %	190 %	144 %
Cu	Stanzling	201	130	105	67,9	290	168	182
	Aufschluß	49,4	43,8	45,0	46,4	53,1	44,0	48,2
	c(St.)/c(Auf.)	409 %	297 %	233 %	146 %	546 %	381 %	378 %
Zn	Stanzling	191	193	108	95,7	112	129	198
	Aufschluß	134	138	111	126,2	65,5	108	140
	c(St.)/c(Auf.)	143 %	140 %	97 %	76 %	171 %	119 %	142 %
As	Stanzling	29,1	26,8	11,7	14,5	21,8	13,4	33,9
	Aufschluß	18,6	20,7	14,3	22,1	17,1	15,8	22,9
	c(St.)/c(Auf.)	157 %	129 %	82 %	66 %	128 %	85 %	148 %
Pb	Stanzling	81,6	79,5	45,0	47,6	52,0	73,8	82,9
	Aufschluß	49,1	56,6	43,2	57,4	27,8	52,3	48,1
	c(St.)/c(Auf.)	166 %	140 %	104 %	83 %	187 %	141 %	173 %
Co	Stanzling	99,7	84,5	33,3	53,9	72,3	43,7	120
	Aufschluß	69,4	78,5	42,8	74,6	48,1	61,5	69,8
	c(St.)/c(Auf.)	144 %	108 %	78 %	72 %	150 %	71 %	171 %

Tabelle 21: Vergleich der durch Messung von Stanzlingen und Aufschlüssen erhaltenen Metallkonzentrationen in Schwebstoffen der Deutschen Bucht im November 1988. Alle Angaben in [mg/kg Schwebstoff]

7.3. ASV Messung von Cadmium (und Blei) im Aufschluß

Zuerst wurde die Methode wieder mit Hilfe von Referenzsediment auf ihre Eignung geprüft. Eine Messung des Referenzsedimentes MESS-1 ergab folgende Werte für Cadmium und Blei, das mitbestimmt werden konnte :

-Cd: 0,6 mg/kg zertifizierter Wert: $0,59 \pm 0,1$ mg/kg

-Pb: 38,2 mg/kg zertifizierter Wert: $34,0 \pm 6,1$ mg/kg

Es wurden dann die Schwebstoffe der Überwachungsfahrt des August 1988 gemessen. Die Anreicherungszeit betrug 10 Minuten. Die Ergebnisse zeigen Tabelle 22 und Abb.16.

Station	1	2	4	5	6	8	9	11	13
c(Cd) [mg/kg]	0,5	0,7	0,5	0,5	0,5	3,3	2,4	2,9	0,5
c(Cd) [ng /l]	7	4	2	<2	<2	3	3	4	<2

Tabelle 22: Cadmium - Konzentrationen in Schwebstoffen der Deutschen Bucht im August '88. Spezifische Beladung in mg/kg Schwebstoff und Beladung pro Liter Seewasser [ng/l].

Die geringen spezifischen Beladungen, in Kombination mit geringen Schwebstoffkonzentrationen führten bei den Stationen 5, 6 und 13 zu Werten unterhalb der Nachweisgrenze.

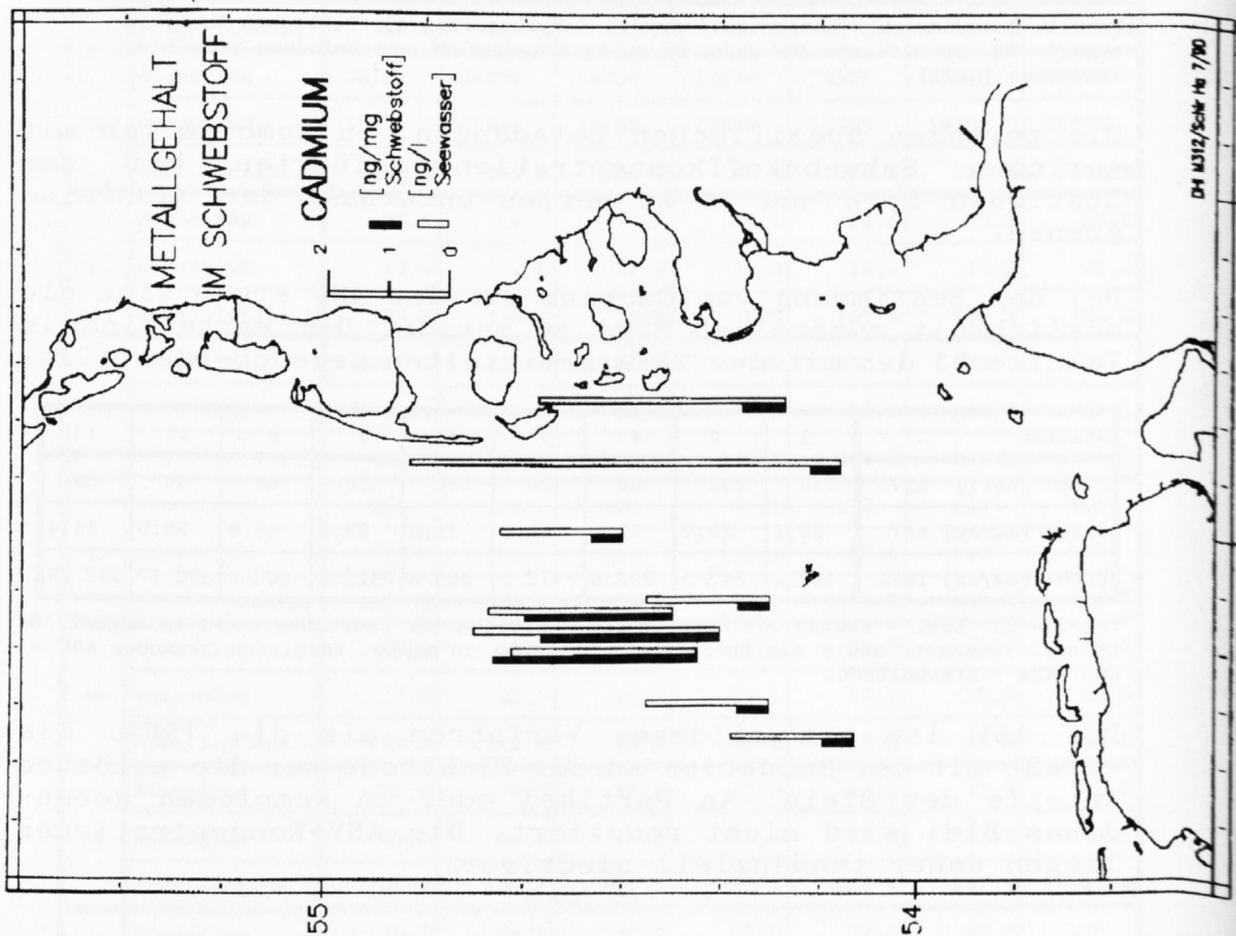
Bei der Bestimmung von Cadmium mit der ASV ergab sich die Möglichkeit zusätzlich Blei zu messen. Die Werte sind in Tabelle 23 den mit der TRFA ermittelten gegenübergestellt.

Station	1	2	4	5	6	8	9	11	13
c(Pb) [ng/l] ASV	770	180	80	120	100	30	60	80	80
c(Pb) [mg/kg] ASV	60,1	29,9	21,4	60,0	31,9	33,3	47,6	58,0	44,4
c(Pb) [mg/kg] TRFA	44 ± 2	34 ± 3	29 ± 6	77 ± 9	36 ± 6	232 ± 5	90 ± 6	80 ± 17	83 ± 26

Tabelle 23: Blei - Konzentrationen in Schwebstoffen der Deutschen Bucht im August '88 in ng/l Seewasser sowie als spezifische Beladung in mg/kg. Vergleich zwischen ASV - und TRFA - Ergebnissen.

Die ASV ist ein milderes Verfahren als die TRFA. Sie erfaßt mit der Reduktion an der Elektrode nur die gelösten Anteile des Bleis. An Partikel oder in Komplexen gebundenes Blei wird nicht reduziert. Die ASV-Konzentrationen liegen daher tendenziell niedriger.

Abb.16: Cadmium im Schwebstoff. August '88.
 Tiefe: 10m, ASV-Messung.



Blei in Schwebstoffen der Deutschen Bucht
 Vergleich TRFA / ASV Messungen

mg/kg

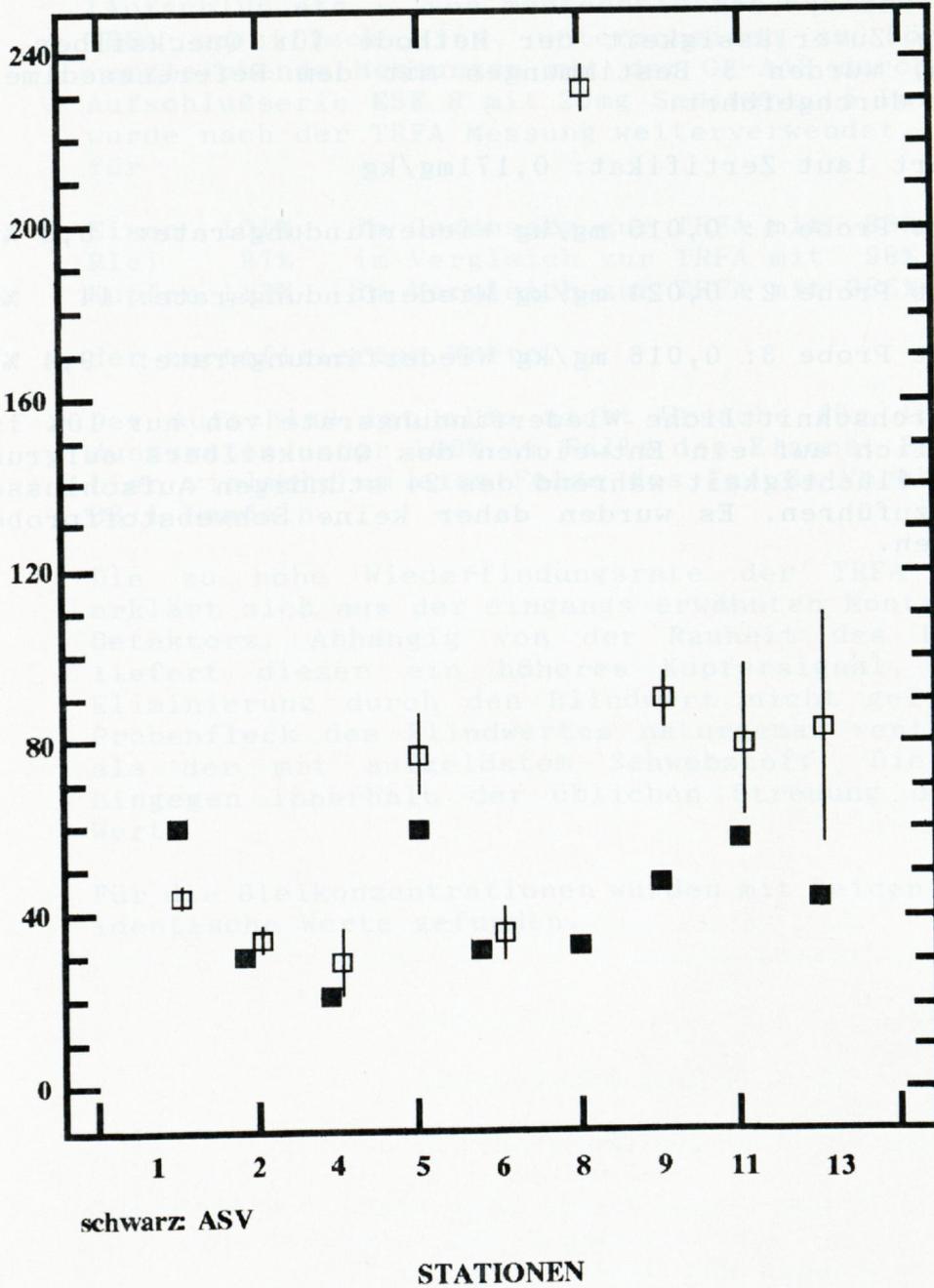


Abb. 17: Blei in Schwebstoffen der Deutschen Bucht im August '88. Tiefe: 10m. Vergleich der Werte der ASV-Messung (schwarze Quadrate) mit den Werte der TRFA-Messung. Für die TRFA-Werte sind die Standardabweichungen angegeben.

7.4 AAS- Messungen der Aufschlüsse

7.4.1 CVAAS-Messungen von Quecksilber

Um die Zuverlässigkeit der Methode für Quecksilber zu prüfen, wurden 3 Bestimmungen mit dem Referenzsediment MESS-1 durchgeführt.

Sollwert laut Zertifikat: 0,171mg/kg

Meßwert Probe 1: 0,015 mg/kg Wiederfindungsrate: 8,8 %

Meßwert Probe 2: 0,024 mg/kg Wiederfindungsrate: 14 %

Meßwert Probe 3: 0,016 mg/kg Wiederfindungsrate: 9,4 %

Die durchschnittliche Wiederfindungsrate von nur 10% ist vermutlich auf ein Entweichen des Quecksilbers aufgrund seiner Flüchtigkeit während des 24 stündigen Aufschlusses zurückzuführen. Es wurden daher keine Schwebstoffproben gemessen.

7.4.2 AAS-Messung von Referenzmaterial

Um Fehler, die durch die Probenvorbehandlung entstehen (Aufschluß etc.), von meßtechnischen Fehlern, die für die TRFA spezifisch sind, unterscheiden zu können, wurden vergleichende Messungen mit der GF-AAS durchgeführt. Die Aufschlußserie ESE 8 mit 20mg Sediment (5 Parallelproben) wurde nach der TRFA Messung weiterverwendet. Die AAS fand für

Eisen	101%	im Gegensatz zur TRFA mit	88%
Blei	97%	im Vergleich zur TRFA mit	98%
Kupfer	113%	im Vergleich zur TRFA mit	286%

der zertifizierten Werte.

Der Aufschluß ist also nicht Ursache für die Wiederfindungsraten unter 100% im Falle des Eisens. Es dürfte sich hier vielmehr um eine Folge des Fe/ Ga Verhältnisses von 33:1 handeln.

Die zu hohe Wiederfindungsrate der TRFA beim Kupfer erklärt sich aus der eingangs erwähnten Kontamination des Detektors. Abhängig von der Rauheit des Probenfleckes liefert dieser ein höheres Kupfersignal, wodurch die Eliminierung durch den Blindwert nicht gelingt, da der Probenfleck des Blindwertes naturgemäß weniger rau ist als der mit aufgelöstem Schwebstoff. Die AAS findet hingegen innerhalb der üblichen Streuung den richtigen Wert.

Für die Bleikonzentrationen wurden mit beiden Meßverfahren identische Werte gefunden.

Elemente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Probenatz 1	2,8	11,1	4,3	5,1	2,2	11,9	2,9	10,6	-	11,2	10,4	8			
Probenatz 2	1,7	10,2	2,9	1,8	0,1	4,8	4,1	5,1	5,1	8,2	4,4	2			
Probenatz 3	1,8	9,8	2,2	1,5	0,2	4,2	2,0	2,0	7,8	4,8	1,1	2			

7.5. Reproduzierbarkeitsmessungen

Ein Analysenergebnis wird durch zwei Fehlerarten beeinflusst: systematische und zufällige Fehler.

Systematische Fehler führen zu einer für alle Meßwerte gleichnamigen Abweichung vom Sollwert. Ein Analysenergebnis ist richtig, wenn es keine systematischen Fehler aufweist.

Die Genauigkeit eines Analysenergebnisses ist hingegen durch die Versuchsstreuung gekennzeichnet, die eine Funktion der Reproduzierbarkeit ist.

Das Maß für die Versuchsstreuung ist die Varianz

$$s^2 = (n-1)^{-1} * \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

bzw. deren Wurzel, die Standardabweichung

$$s = \sqrt{s^2}.$$

»s« ist eine Funktion zufälliger Fehler, die zu einer Streuung der Meßwerte in positiver und negativer Richtung in Form einer Gauß'schen Normalverteilung um den wahren Wert führen (Retzlaff 1978).

Sowohl die Richtigkeit, als auch die Genauigkeit der TRFA-Messungen wurden anhand von 3 Referenzsedimenten geprüft, die Genauigkeit zusätzlich auch bei den Schwebstoffmessungen (siehe 7.1.3.).

Für die Reproduzierbarkeitsmessungen wurden je drei Wiederholungsmessungen an drei Probensätzen durchgeführt:

Probensatz 1: 9 Proben Schwebstoff

Probensatz 2: 3 Proben Schwebstoff

Probensatz 3: 3 Proben Referenzsediment.

Von den 3 Probensätzen wurde jede Probe dreifach gemessen. Aus den 9 bzw. 3 erhaltenen Standardabweichungen wurde für jeden Probensatz der Mittelwert gebildet.

Elemente	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Co	n
Probensatz 1	2,6	13,1	4,5	1,1	2,5	11,6	5,0	10,8	-	13,2	19,4	9
Probensatz 2	1,7	10,5	3,9	1,8	1,0	9,1	4,8	4,1	3,1	9,2	4,4	3
Probensatz 3	1,9	5,6	5,3	1,6	0,9	3,2	4,3	2,0	7,6	4,8	7,1	3

Tabelle 24: Mittelwerte der Standardabweichungen aus drei Wiederholungsmessungen von 9, 3 und 3 Proben

8. Diskussion der Ergebnisse

8.1. Blindwerte

In den im Sommer '88 genommenen Schwebstoffproben blieb nur der prozentuale Anteil der Blindwerte von **Titan, Mangan, Eisen, und Zink**, gemessen an der durchschnittlichen Schwebstoffkonzentration, **unter 10 %**. Aufgrund der niedrigen Schwebstoff-Beladung (90% der Filter waren mit ≤ 6 mg Schwebstoff belegt) erreichten die Konzentrationen der Metalle **Chrom, Nickel und Blei** nur Werte, die in einem unakzeptablen Verhältnis zu den betreffenden Blindwerten standen [$c(\text{Blindwert}):c(\text{Schwebstoff}) = 24-78\%$].

Von 9 Proben des Augusts '88 lagen 6 Proben mit ihren Chrom- und Nickelkonzentrationen unter den unten angegebenen durchschnittlichen Konzentrationen, sodaß hier der Blindwert einen noch höheren Anteil am Meßwert hatte, als in der Tabelle 25 aufgezeigt

In den wesentlich mehr Schwebstoff liefernden Winterproben (durchschnittliche Belegung mit 20mg Schwebstoff) hingegen, ergibt sich ein Verhältnis von Blindwert zur Schwebstoffkonzentration von $\leq 10\%$ für **alle Elemente**, einschließlich Chrom, Nickel und Blei.

Es ist davon auszugehen, daß die Blindwerte der niedrig belasteten Gefäße den Normalfall darstellen und daß die Kupfer und Nickel freisetzenden Gefäße auf eine punktuelle und zufällige Kontamination des Kunststoffes zurückgehen. In Verbindung mit der zusätzlich gereinigten Säure, sowie der Reinigung der Filter durch **Auslaugung** ergaben sich also auch bei niedrigen Schwebstoffkonzentrationen mit FEP-Gefäßen genügend niedrige Blindwerte für alle Elemente mit Ausnahme von Chrom, Nickel und Blei. Eine Konditionierungszeit von 2 x 72h erwies sich als ausreichend.

Elemente	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Co
Durchschnl. Konz.	470	18	31	322	4720	4,5	20	35	<4,4	13	13
Blindwert	6,4	<4,5	7,6	2,7	24,3	3,5	31,6	3,0	<2,0	6,7	<1,6
Blindwert %	1	<25	24	0,8	0,5	78	158	9		51	<12

Tabelle 25: Verhältnis der Blindwerte des Aufschlusses **ausgelaugter** Filter zu den durchschnittlichen Metallkonzentrationen¹¹ von Schwebstoffen der Deutschen Bucht im **August 1988**. Alle Angaben in $\mu\text{g/l}$ Aufschlußlösung.

Elemente	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Co
Durchschnl. Konz.	4100	180	240	1590	47700	45	95	260	41	110	145
Blindwert	6,4	<4,5	7,6	2,7	24,3	3,5	31,6	3,0	<2,0	6,7	<1,6
Blindwertanteil %	0,2	<2,5	3	0,2	0,1	8	33	1	<5	6	<1

Tabelle 26: Verhältnis der Blindwerte des Aufschlusses **ausgelaugter** Filter zu den durchschnittlichen Metallkonzentrationen von Schwebstoffen der Deutschen Bucht im **November 1988**. Alle Angaben in $\mu\text{g/l}$ Aufschlußlösung.

¹¹Metallkonzentration = Meßwert - Blindwert

Schlechtere Verhältnisse zwischen Blindwert und Metallkonzentration wurden für Chrom, Nickel und Blei erzielt, wenn die Filter nicht durch **Auslaugung**, sondern durch **Filtration** mit angesäuertem Reinstwasser gereinigt wurden.

Elemente	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Co
Durchschnl.Konz	470	18	31	322	4720	4,5	20	35	< 4,4	13	13
Blindwert BF 4	7,1	< 3,9	39	2,4	31	4,2	35	6,8	< 1,9	7,9	<1,5
Blindwert %	2	<22	126	0,7	0,7	93	175	19	-	61	<11

Tabelle 27: Verhältnis der Blindwerte des Aufschlusses von Filtern, die durch **Filtration** von angesäuertem Reinstwasser gereinigt wurden, zu den durchschnittlichen Konzentrationen in Schwebstoffen der Deutschen Bucht im **August 1988**. Alle Angaben in µg/l Aufschlußlösung.

Kupfer ist wie immer, als durch die Detektorkontamination verfälscht zu betrachten.

Die Kontaminationsgefahr durch Staubteilchen der Luft trotz Reinraumbedingungen und Cleanbench erwies sich als am größten für Eisen und Zink, wobei diese punktuellen Kontaminationen aufgrund der hohen Eisengehalte der Schwebstoffe nicht relevant sind. Im Gegensatz dazu können sie für Zink beträchtliche Verfälschungen verursachen. Da pro Station nur ein Filter zur Verfügung stand, war es nicht möglich, Ausreißer zu erkennen.

Das Blindwertproblem ist in erster Linie an die Schwebstoffkonzentration im Seewasser gekoppelt. Es ist daher anzustreben, durch Filtration größerer Volumina auch in Jahreszeiten mit üblicherweise geringeren Schwebstoffkonzentrationen, eine hinreichende Probenmenge zu gewinnen. Dies würde auch bezüglich der Wägung zu einer größeren Zuverlässigkeit der Analyseergebnisse führen. Aufgrund der Kontaminationsgefahr, insbesondere für Zink, wäre außerdem die Analyse von 3 parallel genommenen Proben von Vorteil. Ausreißer könnten dann erkannt und eliminiert werden.

Cadmium-Blindwerte wurden nicht untersucht.

8.2. Filterwägung

Unbedingte Voraussetzung für eine korrekte Erfassung der Metallkonzentrationen im Schwebstoff ist eine fehlerfreie Wägung der belegten und unbelegten Filter. Diese wird durch 4 Faktoren negativ beeinflusst:

* Erste Vorbedingung ist die Verhinderung oder Beseitigung **elektrostatischer Aufladung**. Diese kann verschiedene Ursachen haben, z.B. Aufladung durch Reibung an den Polycarbonat-Petrischalen bei der Entnahme, oder Aufladung durch die im Körper vorhandene Ladung über die Pinzetten. Zur Vermeidung der letztgenannten Ladungsübertragung sind am Handgelenk zu befestigende Armbänder mit eingelegtem Kupferdraht (zur Erdung) auf dem Markt (Anti-Statik-Band). Diese Maßnahme erwies sich jedoch bei der Filterwägung als unzureichend; zudem müßte der Effekt auch bereits durch die ohnehin notwendige Benutzung einer Kunststoffpinzette erreicht werden. Die wohl effektivste Entladungstechnik, ein Gerät zur Ionisierung der Luft innerhalb der Waage, stand hier nicht zur Verfügung.

* das Filterleergewicht ist nicht für alle Filter gleich, es wurden Differenzen bis zu **0,5 mg** gefunden. Es ist also unerlässlich das Filterleergewicht einzeln zu bestimmen. Bei den auftretenden Schwebstoffmengen können bereits Differenzen der genannten Größenordnung zu erheblichen Verfälschungen der Konzentrationen führen (Abb. 12).

* Die Filter müssen einer Reinigung unterzogen werden um die beträchtlichen Chromgehalte zu reduzieren. Wie an 5 Filtern, die durch **Filtration** gereinigt wurden festzustellen war, verlieren die Filter offenbar durch die Filtration in wägbaren Mengen an Gewicht: (0,2-0,5mg). Die dabei ermittelten Differenzen sind unter dem Vorbehalt zu sehen, daß zwar eine Beeinträchtigung der Wägung durch elektrostatische Aufladung nicht erkennbar war, aber trotzdem nicht restlos ausgeschlossen werden kann. Leider konnten die durch Auslaugung gereinigten Filter wegen starker Aufladung nicht gewogen werden, aber es ist wahrscheinlich daß auch hier eine wägbare Änderung des Gewichts eintrat. Die Gewichts-differenz war nicht für jeden der Filter gleich. Sie müssen also **nach** der Reinigung und Trocknung einzeln gewogen werden.

* Um das reine Schwebstoffgewicht zu erhalten, muß gewährleistet sein, daß die Filter von Salzkristallen restlos befreit sind. Ist dies nicht sicher, so besteht die Möglichkeit, den Salzgehalt nachträglich aus der Aufschlußlösung zu bestimmen. Bei den hier bearbeiteten Filtern wurde **keine** Natrium- od. Chloridbestimmung durchgeführt.

8.3. Genauigkeit der Ergebnisse

Die Genauigkeit der Ergebnisse konnte auf zwei Arten überprüft werden:

* Die rein meßtechnisch bedingte Streuung wurde durch die mehrfache Messung ein und der selben Probe ermittelt. In sie fließt nur noch der Pipettierfehler bei der Herstellung des Probenfleckes ein. Danach ergab sich eine gute Reproduzierbarkeit der TRFA-Messungen mit einer durchschnittlichen Streuung von $\leq 6\%$ für Titan, Chrom, Mangan, Eisen, Kupfer, Zink und Arsen sowie einer durchschnittlichen Streuung von 10% für Vanadium, Nickel, Blei und Kobalt.

* Die Reproduzierbarkeit über die gesamten Manipulationen: Wägung - Aufschluß - Standardzugabe - Probenfleckerzeugung - Trocknung - Messung, wurde mit Hilfe von Parallelanalysen der Referenzsedimente geprüft. Auch hier blieb die Streuung außer für Arsen, Blei und Kobalt $\leq 8\%$.

Elemente	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Co
»s« TRFA %	2,0	9,6	4,5	1,5	1,5	7,8	4,6	5,5	5,4	9,0	9,8
»s« gesamt %	6,3	7,4	7,8	3,0	1,7	6,0	1,2	3,0	19	17	25

Tabelle 28: Durchschnittliche relative Versuchsstreuung »s« der TRFA - Messung (n = 17) und relative Versuchsstreuung »s« der gesamten Methode am Beispiel des Sedimentaufschlusses ESE 8 (siehe 7.1.2.)

In die Versuchsstreuung der gesamten Methode fließt noch die Streuung durch Inhomogenitäten des aufgeschlossenen Sediments ein, die erst durch größere Einwaagen (500mg) kompensiert werden können:

-bei 1mg Einwaage betrug die Streuung durchschnittlich **25%**

-bei 5mg Einwaage durchschnittlich **17%**

-bei 20mg Einwaage durchschnittlich **9%**.

Durch eine Verfünfachung der Einwaage konnte die Streuung also um 30-50% vermindert werden.

mg/kg	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Co
NBS »s«	± 1	± 3	± 20	± 1000	± 3	± 3	± 6	± 1	± 2	± 1
ESE 8 »s«	± 7	± 5	± 11	± 488	± 2	± 1	± 5	± 2	± 5	± 18
NRCC »s«	± 5	± 11	± 25	-	± 3	± 4	± 17	± 1	± 6	± 2
MSE 1 »s«	± 3	± 6	± 31	± 2028	± 1	± 3	± 17	± 2	± 3	± 8

Tabelle 29: Vergleich der, aus den Messungen ESE 8 (20 mg) und MSE 1 (40 mg) erhaltenen Standardabweichungen der Referenzsedimente mit den von NBS und NRCC angegebenen Standardabweichung für eine Analysenmenge von 500 mg.

8.4. Richtigkeit der Ergebnisse

Die Richtigkeit der mit der beschriebenen Methode erhaltenen Ergebnisse wurde durch Aufschluß von Referenzsedimenten geprüft. Es zeigte sich, daß - wenn Sedimentmengen verwendet werden die dazu geeignet sind, materialimmanente Inhomogenitäten wenigstens teilweise zu kompensieren - für **Vanadium, Mangan, Nickel, Zink, Arsen und Blei** sehr gute Ergebnisse (Abweichungen vom Sollwert : $\max \pm 9,5 \%$), für **Eisen und Titan** gute Ergebnisse (Abweichungen vom Sollwert von 12% und 15%) erzielt werden.

Die fast alleinige Abhängigkeit der Wiederfindungsrate von der Einwaagemenge des Sediments, kann in Abb. 9a aus den beiden mittleren Balken ersehen werden. Obwohl die Aufschlußbedingungen geändert (Temperaturerhöhung von 85°C auf 110°C) und die Standardmenge verfünffacht wurden, ergaben sich für alle Elemente mit Ausnahme des Zinks identische Wiederfindungsraten, da die Einwaage von 5mg gleich geblieben ist.

Probleme ergaben sich regelmäßig bei Elementen die flüchtig sind, bzw. flüchtige Verbindungen eingehen, wie **Chrom, Arsen und Quecksilber**. Die Wiederfindungsraten des Chroms waren durchgehend zu niedrig, die des Arsens zwar gut, aber mit einer erheblichen Streuung verbunden. Quecksilber lag bei den TRFA-Messungen immer unterhalb der Nachweisgrenze.

Da **Kupfer** mit dem zur Verfügung stehendem Detektor nicht korrekt bestimmt werden konnte (siehe 4.1.2.), wurden Aufschlußlösungen vom Referenzsediment mit der AAS gemessen. Es zeigte sich, daß der Aufschluß auch hier befriedigend gelang und ein richtiges Analyseergebnis im Rahmen der üblichen Streuung erzielt wurde.

Die Wiederfindungsrate des **Bleis** aus der TRFA-Messung wurde durch die AAS-Messung bestätigt.

Die AAS-Messung von **Eisen** zeigte, daß hier offenbar eine TRFA - spezifische Schwäche zu der mit -13% recht großen Abweichung vom Sollwert führte. Das Bestreben, den Gallium-Standard in einer mittleren Konzentration zwischen den höchsten und niedrigsten auftretenden Werten zuzusetzen, konnte offenbar den hohen Eisenkonzentrationen nicht gerecht werden.

Die Eisenkonzentrationen führten auch zu Auflösungsproblemen zwischen dem Eisen und dem Kobaltsignal für die Auswerteeinheit der TRFA. **Kobalt** wurde durchgängig zu hoch gemessen (300-600%). Eine korrekte Bestimmung dieses Elementes ist also nur durch die Abtrennung der Eisenanteile möglich.

Die Wiederfindungsrate des Titans stieg zwar mit zunehmender Sedimentmenge beim ästuarinen Sediment bis auf 85 % an, blieb aber beim Aufschluß von 40mg marinen Sediments mit 44% wieder weit unter dem zertifizierten Wert. Vermutlich waren die gewählten Aufschlußbedingungen (Temperatur 110°) und die Aufschlußzeit (24h) nicht stark genug um die schwerlöslichen Verbindungen des Titans zu zersetzen.

Es bleibt festzuhalten, das die Methode unter Ausschluß von Wägefehlern für die Elemente **Vanadium, Mangan, Eisen, Nickel, Zink, Arsen und Blei** und für **Kupfer** bei intaktem Detektor richtige Ergebnisse liefert.

Für **Cadmium** wurde mit der ASV-Messung für das Referenzsediment der richtige Wert gefunden, die Untersuchungen waren jedoch nicht umfangreich genug um abschließende Aussagen machen zu können.

8.5. Feststoffanalyse von Schwebstoffen

Die Feststoffanalyse erwies sich als ungeeignet für die TRFA-Messung. Dies ist auf zwei Faktoren zurückzuführen:

* Die morphologische Beschaffenheit der Probenflecken ist wie in Abschnitt 4.1.2. beschrieben von entscheidender Bedeutung für die Qualität des Analyseergebnisses. Die Stanzlinge sind jedoch naturgemäß weit davon entfernt, daß Prinzip der Totalreflexion zu erfüllen.

* Die Standardaufbringung erfolgt flüssig und ist damit anderen Effekten unterworfen als die zu messende Matrix, die im Falle der belegten Filter in fester Form vorliegt. Ob ein Verlust internen Standards durch Versickern in Tiefen des Filtermaterials stattfindet, in welchem eine Erfassung durch den Anregungsstrahl nicht mehr möglich ist, könnte nur durch Aufbringung von festen Standards geprüft werden.

Der Gallium Test (3) (siehe 5.4) war nicht geeignet zur Feststellung eines solchen Phänomens, da hier sowohl der Standard, als auch das zu messende Element in flüssiger Form aufgebracht wurden. Die Streuung dieser Werte waren zwar groß, die Ergebnisse aber richtig.

Die Berechnung war insofern fehlerbehaftet, als daß von einer homogenen Belegung ausgegangen werden mußte. Da nämlich der um 3 Stanzlinge und deren Belegung verminderte Restfilter aufgeschlossen wurde, mußte berechnet werden welcher prozentuale Anteil an der Fläche des Filters und an der Belegung (mg Schwebstoff) durch die Stanzlinge entfernt wurde und damit für den Aufschluß nicht zur Verfügung stand. Bei der Berechnung des prozentualen Anteils der 3 Stanzlinge geht man aber zwangsläufig von einer homogenen Verteilung der Schwebstoffmenge über den ganzen Filter aus.

Die Stanzlinge wurden entlang einer Linie durch den Mittelpunkt der Filterscheibe entnommen. Ein Stanzling aus der Mitte, die anderen beiden in einigem Abstand rechts und links daneben. Durch die dreifache Bestimmung aus einem Filter konnte die Homogenität der Belegung untersucht werden.

Dabei zeigte sich, daß auch Filter mit relativ gleichmäßig verteiltem Schwebstoff (also ungefähr gleichen Konzentrationen für alle 3 Stanzlinge) die üblichen erhöhten Ergebnisse im Vergleich zum Aufschluß liefern.

Da schon die Stanzlingblindwerte gegenüber den Blindwerten des Aufschlusses von Filtern gleichermaßen erhöht waren, ist die Ursache eher in der Standardaufbringung oder der Beeinträchtigung der Messung durch die Verletzung des Prinzips der Totalreflexion zu suchen, als in den Umrechnungen.

9. Verfahrensvorschlag zur Bestimmung von Spurenmetallen in marinen Schwebstoffen mit der TRFA

a) Reinigung der Membranfilter

Drei Tage in 0,5M (3 %) Salpetersäure und einen Tag in Reinstwasser (dreimal wechseln) auf 60°C erhitzen.

b) Reinigung der Salpetersäure

Subboiling - Verfahren

c) Reinigung der Aufschlußgefäße

Durchführung zweier Blindaufschlüsse mit verlängerter Aufschlußzeit:

- 2,0ml konz. HNO₃ 4h bei 110°C
- 0,1ml konz. HF 66h bei 110°C
- 2,9ml Reinstwasser 2h bei 110°C

d) Siliconisierung der Probenträger

20µl Siliconöl 2h bei 110° C einbrennen

Die über vorgereinigte und gewogene Polycarbonat-Membranfilter filtrierte Proben sollten eine Belegung von mindestens 0,5mg Schwebstoff aufweisen.

Die Filter werden mit einer Kunststoff- oder Keramikpinzette in vorgereinigte FEP - Gefäße gebracht, mit 2ml konzentrierter, gereinigter Salpetersäure versetzt, und 4 Stunden auf 110°C erhitzt. Nach Zugabe von 0,1ml konz. Flußsäure wird weitere 18 Stunden auf 110°C erhitzt. Schließlich werden 2,9ml Reinstwasser zugegeben und nochmals für 2 Stunden erhitzt, wiederum auf 110°C.

Nach Abkühlung der Aufschlußflüssigkeit wird je nach Schwebstoffmenge **Gallium-Standardlösung** zugesetzt und geschüttelt (für Schwebstoffmengen von 0,5-10 mg: 500µg/l Aufschlußflüssigkeit, für Schwebstoffmengen von 10-20mg : 1000 µg/l etc.). Nach Sedimentation der Trübe werden je nach Schwebstoffgehalt 4-10µl auf einen siliconisierten Probenträger pipettiert und bevor die Tropfen merklich verlaufen, im Vakuum eingetrocknet.

Mit den Blindaufschlüssen wird ebenso verfahren. Hier ist jedoch ein Fleckvolumen von 40µl für Reagenzienblindwerte, und von 20µl für Blindaufschlüssen von Filtern notwendig.

Die Meßzeit sollte für Blindwerte mindestens 6000 Sekunden, für Schwebstoffe mindestens 3000 Sekunden betragen.

10. Zusammenfassung

Die untersuchte Methode - HNO_3/HF -Aufschluß in Kombination mit der TRFA-Messung (bzw. der ASV-Messung für Cd) - ist zur Bestimmung der meisten untersuchten Spurenmetalle in marinen Schwebstoffen geeignet.

Für die Elemente Vanadium, Mangan, Kupfer, Nickel, Zink, Arsen, Cadmium und Blei ist eine zuverlässige Bestimmung mit Wiederfindungsraten zwischen **90 und 107%** sowie einer durchschnittlichen Streuung von $\leq 10 \%$ möglich, wie anhand von verschiedenen Referenzmaterialien gezeigt werden konnte.

Titan wird unter den gewählten Aufschlußbedingungen nur zu maximal **85%** erfaßt, Chrom zu maximal **80%**.

Die Bestimmung von Kobalt ist bei den üblicherweise in den Schwebstoffen der Deutschen Bucht auftretenden Eisen/ Kobalt-Verhältnissen von 1:300 aufgrund von Interferenzen nicht mit der TRFA möglich. Die erhaltenen Schwebstoffkonzentrationen für dieses Element dürften durchgängig um 300-600% zu hoch sein.

Die Erfassung von Quecksilber war mit den Nachweisgrenzen der TRFA für dieses Element nicht möglich, es wurde daher auf die nachweisstarke CVAAS zurückgegriffen. Für Quecksilber scheint die Methode, durch die lange Erhitzungszeit während des Aufschlusses, ungeeignet; die Wiederauffindung von Quecksilber in Referenzmaterialien betrug durchschnittlich nur 10%, vermutlich eine Folge der Flüchtigkeit dieses Elementes.

Eine Minimierung der Blindwerte von Chrom, Titan und Eisen wurde durch eine spezielle Reinigung der Salpetersäure mit dem Subboiling-Verfahren erreicht. Die Chrom-, Eisen- und Bleigehalte konnten durch eine Vorreinigung der Filter in 3 %iger HNO_3 stark reduziert werden.

Es wurde gezeigt, daß der Schwebstoffgehalt der Proben von entscheidender Bedeutung für das Verhältnis der Probenkonzentrationen zu ihren Blindwerten ist. So erreichten die Blindwerte von Blei und Nickel bei den Sommerproben mit Schwebstoffbeladungen $\leq 3 \text{ mg/Filter}$ bis zu 50 bzw. 80 % der Konzentration in den Aufschlußlösungen der Schwebstoffe.

Bei Winterproben mit einer durchschnittlichen Belegung von 20 mg hingegen blieb der Blindwert für alle Elemente unter 8 %.

Für die 1988er Schwebstoffproben aus der Deutschen Bucht können die ermittelten Metallkonzentrationen der Proben mit einer Belegung von $\geq 1 \text{ mg/Filter}$ als zuverlässig angesehen werden. Bei Belegungen $\leq 1 \text{ mg}$ ergaben sich Unsicherheiten durch Wägefehler, die in Folge elektrostatischer Aufladungen der Filter entstehen können.

Die Direktmessung von Filterausschnitten mit der TRFA ergab für die Metallkonzentrationen im Vergleich zu den mit dem Aufschluß der gleichen Filter erreichten, fast durchgängig um 20-100% erhöhte Werte. Die Ursache für dieses Phänomen konnte nicht abschließend geklärt werden. Vermutlich handelt es sich um ein Problem der Aufbringung des für die TRFA - Messung erforderlichen internen Standards.

11. Danksagung

Diese Untersuchung wurde im Deutschen Hydrographischen Institut (DHI), jetzt Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH), durchgeführt.

Sie bildete gleichzeitig den wesentlichen Teil der Diplomarbeit von Martina Schirmacher im Studiengang Chemieingenieurwesen der Fachhochschule Hamburg. Herrn Prof. Dr.-Ing. W.F.Hess danken wir für die Betreuung der Diplomarbeit.

Für die durchgeführten Messungen danken wir Herrn Dipl.-Ing. Peter Freimann (TRFA), Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Gerwinski (AAS), Frau Astrid Neubauer-Ziebarth (ASV) und Frau Ute Michel (CVAAS). Bei Herrn Dr. Michael Haarich bedanken wir uns für die Herstellung der Karten.

12. Literaturverzeichnis

- Balls, P.W.
Trace metals in water and suspended particulates - a synopsis, Proceedings of the Royal Society of Edinburgh **90B**, 127-128 (1986)
- Chester, R.
The concentration, mineralogy, and chemistry of total suspended matter in sea water, Pollutant Transfer and Transport in the Sea, Gunnar Kullenberg (Hsg.) Vol.2, 67-99 (1982)
- Dehairs, F., Gillain, G., Debondt, M., Goeyens, L.
The distribution of trace and major elements in channel and North Sea suspended matter, "Proceedings, International Conference Heavy Metals in the Environment, Athen", T.U.Lekkas [ed.] 344-346 (1985)
- Freimann, P., Schmidt, D.
The determination of mercury in seawater by cold vapor atomic absorption spectrophotometry, Fresenius Z. Anal. Chem. **313**, 200-202 (1982)
- Freimann, P., Schmidt, D., Schomaker, K.
Mercos - a simple teflon sampler for ultratrace metal analysis in seawater, Marine Chemistry **14**, 43-48 (1983)
- Gerwinski, W., Goetz, D.
Multielement analysis of standard material with total reflection X-ray fluorescence (TXRF), Fresenius Z. Anal. Chem. **327**, 690-693 (1987)
- Kersten, M., Dicke, M., Kriews, M., Naumann, K., Schmidt, D., Schulz, M., Schwikowski, M., Steiger, M.
Distribution and fate of heavy metals in the North Sea, Pollution of the North Sea. An Assessment, W.Salomons, B.L.Bayne, E.K. Duursma, U. Förstner [eds.], 300...347, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York (1988)
- Kersten, M., Kröncke, I.
Schwermetalle in Sedimenten, Warnsignale aus der Nordsee. Wissenschaftliche Fakten, J.L. Lozàn, W. Lenz, E.Rachor, B.Watermann, H. von Westernhagen [Hrsg.], 138-148, Verlag Paul Parey, Berlin und Hamburg [1990]
- Mart, L., Nürnberg, H.W.
Cd, Pb, Cu, Ni, and Co distribution in the German Bight, Marine Chemistry **18**, 197-213 (1986)

Mart, L.

Ermittlung und Vergleich des Pegels toxischer
Spurenmehalle in nordatlantischen Gewässern und
mediterranen Küstengewässern , Dissertation TH
Aachen (1979)

Nolting, R.F

Copper, zinc, cadmium, nickel, iron and manganese
in the Southern Bight of the North Sea, Marine
Pollution Bulletin 17, 113-117 (1986)

Prange, A.

Totalreflexions - Röntgenfluoreszenzanalyse, GIT,
Fachzeitschrift für das Laboratorium 31, 513-526
(1987)

Retzlaff, G., Rust, G., Waibel, J.

"Statistische Versuchsplanung", Verlag Chemie,
Weinheim/New York (1978)

Yeats, P.A., Dalziel, J.A.

ICES-Intercalibration for metals in suspended
particulate matter, J. Cons. int. Explor. Mer. 43,
272-278 (1987)

Wissenschaftlich-Technische Berichte
aus dem Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
(vormals Deutsches Hydrographisches Institut)

Verzeichnis der veröffentlichten Arbeiten

-
- | | | |
|----------|--|---|
| 1988 – 1 | PANSCH, E. | Harmonische Analyse von Gezeiten- und Gezeitenstrombeobachtungen im Deutschen Hydrographischen Institut, Hamburg |
| 1988 – 2 | HEINRICH, H. | Geologisch-geomorphologische Untersuchungen in der Iberischen Tiefsee zur Beurteilung von Vermischungs- und Transportfragen im Rahmen eines Monitoring-Programms für die Einbringung schwach radioaktiver Abfälle |
| 1988 – 3 | HOLZKAMM, F. | Das automatische ozeanographische Meßnetz des DHI in Nord- und Ostsee (Stand 1988) |
| 1988 – 4 | DAHLMANN, G.,
THEOBALD, N. | Öleintrag in die Nordsee |
| 1988 – 5 | DAHLMANN, G. | Ölopferefassung an der deutschen Nordseeküste |
| 1988 – 6 | Bericht der Bundes-
republik Deutschland | Überwachung und Kontrolle der durch die Ableitungen aus der Titandioxid-Produktion betroffenen Umweltmedien |
| 1989 – 1 | CAMMANN, H. | The possible scientific input from the Federal Republic of Germany to the work of the North Sea task force |
| 1989 – 2 | SY, A.,
ULRICH, J. | North Atlantic Ship of Opportunity XBT Programme 1988 |
| 1989 – 3 | BRUNS, K.,
GUNKEL, W.,
DAHLMANN, G.,
THEOBALD, N. | Zur Simulation des mikrobiellen Abbaus von Mineralöl im Meer in geschlossenen Systemen: Einfluß von Stickstoff- und Phosphorsalzen sowie Spurenelementen auf die Abbauintensität |
| 1989 – 4 | HEINRICH, H. | Geologisch-Geomorphologische Untersuchungen in der Westeuropäischen Tiefsee |
| 1989 – 5 | MACHOCZEK, D. | Untersuchungen historischer hydrographischer Daten des nördlichen Europäischen Nordmeeres im Hinblick auf moderne Vorstellungen zur Wassermassenbildung und Zirkulation. |
| 1989 – 6 | SCHULZ-
OHLBERG, J. | Die Anwendung geostatistischer Verfahren zur Interpretation von gravimetrischen und magnetischen Felddaten |
| 1990 – 1 | KÖRNER, D.,
SCHMIDT, D. | Meerwasserüberwachung in der Deutschen Bucht |
| 1990 – 2 | SY, A.,
ULRICH, J. | North Atlantic Ship of Opportunity XBT Programme, 1989 – Data Report – |

