



Schwermetallanalytik in der Praxis

Richtige Messergebnisse sind Voraussetzung für die sichere Einhaltung von Grenzwerten, die immer als **Gesamtmetallgehalt** angegeben werden. Unter Gesamtmetallgehalt wird die Summe aller Verbindungsformen, gelöst und ungelöst, verstanden. Schwermetallionen wie Kupfer, Nickel, Zink etc. lassen sich in wässrigen Proben mit den Hach® LCK Küvetten-Tests schnell und zuverlässig bestimmen. **Matrixeinflüsse** (z. B. Störionen, Färbungen, Trübungen u. ä.) können jedoch die Messung stören und zu Fehlbefunden führen. Auch die in der Praxis häufig eingesetzten **Komplexbildner** wie EDTA, NTA oder Citronensäure führen ohne entsprechende Probenvorbereitung zu Minderbefunden, da sie die Metallionen binden und so die Nachweisreaktion verhindern. Deshalb ist es i. d. R. erforderlich, vor der eigentlichen Metall-Analyse einen **Probenaufschluss** durchzuführen.

Probenvorbereitung ja oder nein?

Für die Bestimmung des **Gesamtmetallgehaltes** muss die Frage nach einer Probenvorbereitung eigentlich immer mit „Ja“ beantwortet werden. Grund dafür ist die häufig unbekannte Zusammensetzung des Abwassers aus den einzelnen technischen Prozessen. Durch Badzusätze, z.B. in Elektrolyten, Entfettungs- und Reinigungsbädern, gelangen versteckte Komplexbildner ins Wasser, die einen Aufschluss der Probe nötig machen.

Dies gilt auch für getrübte Wässer: Zur (richtigen) Analyse des Gesamtmetallgehaltes muss die Probe vor dem Aufschluss homogenisiert werden, um alle Feststoffe gleichmäßig zu verteilen. Auf keinen Fall darf filtriert werden, da ansonsten die an den Feststoffen angelagerten Metalle aus der Probe entfernt und nicht miterfasst werden (Minderbefunde)!

Anders verhält es sich bei der Bestimmung des **gelösten Metallanteils**: Klare Proben können direkt mit dem entsprechenden Küvetten-Test untersucht werden; Proben, die Trübboder Schwebstoffe enthalten, werden vor der Analyse mit dem Membranfiltrationsatz LCW904 (1,2 µm) oder LCW916 (0,45 µm) filtriert.

Homogenisieren

Trübe Proben müssen vor dem Aufschluss homogenisiert werden, um eine gleichmäßige Verteilung der Inhaltsstoffe für die Probenahme zu erreichen. Hierzu werden ca. 500 mL Probe 60 Sekunden bei 20.000 U/min mit einem Aufschlaggerät (Messer ohne Abrieb verwenden!) homogenisiert. Danach wird die Probe mit einem Magnetrührer weiter behandelt. Die Rührfrequenz ist so zu wählen, dass sich ein Flüssigkeitstrichter bildet, der etwa 10% der Flüssigkeitshöhe einnimmt. Das entsprechende Probevolumen wird dann unter Rühren abpipettiert.



Crack Set LCW902 mit Säure, Oxidationsmittel und Pufferlösung.

pH-Wert Einstellung

Besonders wichtig für eine präzise Metallanalyse ist die Einstellung des pH-Wertes vor und nach dem Aufschluss. Den für den Aufschluss notwendigen pH-Wert von kleiner 1 erreicht man durch Zugabe der im Crack-Set enthaltenen Schwefelsäure. Sollte dieser Wert in Ausnahmefällen nicht erreicht werden (z.B. bei Proben mit hoher Pufferkapazität), wird weitere Schwefelsäure zugegeben.

Damit es nicht zu Hydroxidausfällungen kommt, ist die Überprüfung des pH-Wertes nach dem Aufschluss ebenso notwendig. Der ideale pH-Bereich liegt hier zwischen 2,5 und 5 und ist in der Regel nach Zugabe der Crack Set Puffer-

lösung bereits eingestellt. Ansonsten kann die Einstellung je nach pH-Wert entweder durch Zugabe von Schwefelsäure oder weiterer Pufferlösung (beide im Crack Set enthalten) erfolgen.

Probenaufschluss mit dem Crack Set LCW902

Das Crack Set eignet sich für den Aufschluss der Metalle Blei, Cadmium, Eisen, Kupfer, Nickel und Zink. Unge löste und komplexgebundene Schwermetalle werden hierbei durch Erhitzen in saurem Milieu bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Oxidationsmittels in Lösung gebracht: entweder 1 Stunde bei 100 °C im Thermostat LT200 oder 15 Minuten im Hochtemperaturthermostaten HT200S.

Ob die Probe grundsätzlich aufgeschlossen werden muss, ergibt sich aus einem Vergleich der Ergebnisse mit und ohne Aufschluss: Erhält man mit der aufgeschlossenen Probe höhere Messwerte, liegen gebundene Metalle vor, die ohne Aufschluss nicht erfasst werden. Für die Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes ist in dem Fall die Probenvorbereitung mit dem Crack Set unbedingt erforderlich!

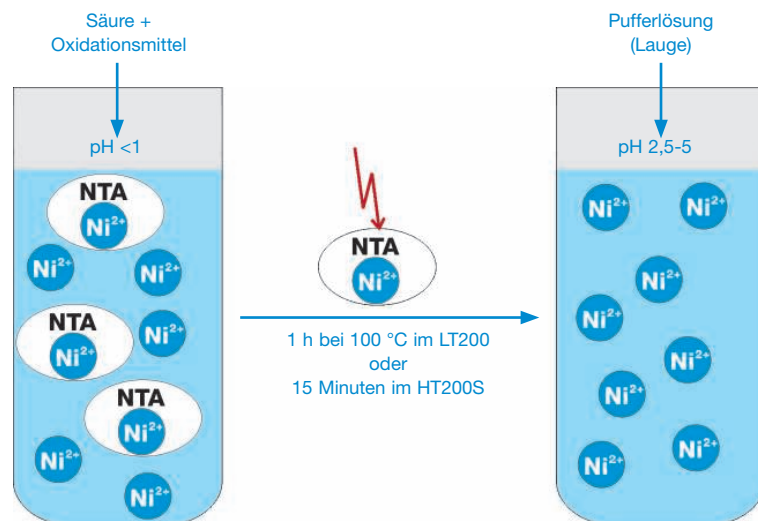


Abb. 1: Funktionsweise des Crack Sets: Beim Aufschluss lösen Säure und Oxidationsmittel die Metallionen aus den Komplexverbindungen.

Funktionsweise des Crack Sets

In Abbildung 1 ist die Wirkungsweise des Crack Sets an einer Wasserprobe dargestellt. In diesem Beispiel werden komplexgebundene Nickelverbindungen durch Erhitzen in einem sauren Medium oxidativ aufgeschlossen.

Die Komplexbildner werden unter den Reaktionsbedingungen zerstört und die Schwermetallionen (hier: Nickel) in Lösung gebracht. Auch Färbungen und Trübungen (Metallhydroxide, -carbonate und an Feststoffen gebundene Metalle) werden hierbei i. d. R. beseitigt.

Die Probenvorbereitung mit dem Crack Set LCW902 kann in den meisten Fällen nach Arbeitsvorschrift erfolgen. In speziellen Fällen kann jedoch eine Abstimmung auf die Probe und deren Matrix notwendig sein (z.B. bei sehr hoch belasteten Proben oder Proben mit einem hohen Pufferungsvermögen).

Verbesserung der Aufschlusskapazität: Doppelter Aufschluss

Reduktionsmittel, organische Inhaltsstoffe und ein hoher Anteil Metallkomplexverbindungen können dazu führen, dass die Menge des Oxidationsmittels nicht ausreicht, um die Probe vollständig aufzuschließen.

Bereits durch eine Verdünnung der Probe verringern sich die Matrixeinflüsse bei gleichzeitiger Erhöhung der Aufschlusskapazität.

Eine erhöhte Oxidationsmittelmenge verbessert die Aufschlusskapazität. Diese Variante ist besonders geeignet für sehr geringe Schwermetallkonzentrationen, z.B. wenn eine weitere Verdünnung zu einer Unterschreitung des Messbereiches führt.

Arbeitsgang doppelter Aufschluss

Das zusätzliche Oxidationsmittel (weitere 2 Minilöffel aus dem Crack Set) wird nach der ersten Aufschlusszeit von 60 Minuten im LT200 bzw. 15 Minuten im HT200S in das etwas abgekühlte Reaktionsglas dosiert. Das Ganze wird dann erneut 60 bzw. 15 Minuten im jeweiligen Thermostaten erhitzt.

Diese stufenweise Zugabe des Oxidationsmittels gewährleistet, dass auch nach dem ersten Aufschluss weiteres Oxidationsmittel in der Probelösung zur Verfügung steht.

Weitere Probenaufschlüsse

Für die Bestimmung von Gesamt-Chrom ist der Aufschluss bereits in der Küvetten-Test Packung LCK313 integriert. Nur bei hoch belasteten Proben, einem hohen Anteil an Reduktionsmitteln oder auftretenden Trübungen nach dem Aufschluss sollte mittels gesonderter Analysenvorschrift (LYW513) gearbeitet werden.

Auch bei der Bestimmung von Gesamt-Silber wird ein eigener Probenaufschluss durchgeführt: LCW954.

Richtige Messergebnisse durch Plausibilitätskontrollen

Besonders wichtig bei der Schwermetallanalytik sind Informationen über die Störmatrix der zu untersuchenden Probe. Ein einfaches Mittel, Störungen zu beseitigen, ist oftmals die Verdünnung der Probe. In Vorversuchen sollte deshalb abgeklärt werden, ob und in welcher Stufe die Probe verdünnt werden muss und welches die am besten geeignete Aufschlussvariante ist.

Verdünnung

Bei einer Plausibilitätskontrolle mittels einer Verdünnung wird die Probe mit destilliertem oder vollentsalztem Wasser vor dem Aufschluss verdünnt. Mindestens zwei Aufschlüsse mit dem Crack Set in unterschiedlichen Verdünnungsstufen, z.B. 1:5 (2 mL Probe + 8 mL dest. Wasser) und 1:10 (1 mL Probe + 9 mL dest. Wasser) sollten bei der anschließenden Bestimmung ein übereinstimmendes (plausibles) Ergebnis liefern. Hierbei muss natürlich beachtet werden, dass die Ergebnisse innerhalb des angegebenen Messbereiches liegen. Bei geringen Metall-Konzentrationen ist es daher sinnvoller, eine Aufstockung durchzuführen.

Aufstockung

Hierbei wird der Probe vor dem Aufschluss eine bekannte Konzentration des zu analysierenden Parameters zugefügt (Addista Aufstocklösung) und anschließend mit dem entsprechenden Küvetten-Test ausgewertet (E1). Parallel dazu wird die Probe ohne Aufstocklösung gemessen (E2). Anschließend wird die Aufstockrate berechnet: $(A = E1 - E2/2)$.

Liegt die Aufstockrate innerhalb des angegebenen Vertrauensbereiches (Rückseite der Addista Packung), enthält die Probe keine störenden Inhaltsstoffe und kann ohne weitere Verdünnung analysiert werden.



Abb. 2: Arbeitsschritte zur Bestimmung des Gesamt-Schwermetallgehaltes bzw. des Gehaltes an gelösten Schwermetallen.

Praxistipps

- Proben mit hohem Pufferungsvermögen benötigen evtl. von der Arbeitsvorschrift abweichende Mengen an Säure und Pufferlösung (s. pH-Wert Einstellung).
- Trübungen in der aufgeschlossenen Probe können abfiltriert werden (Membranfiltrationssatz LCW904 oder LCW916).
- Färbungen der aufgeschlossenen Probe müssen durch die Bestimmung eines Probenblindwertes berücksichtigt werden (vgl. Hach Applikation „Probenspezifischer Blindwert“ DOC042.72.00280).
- Es kann vorkommen, dass in hoch belasteten Proben nicht alle Metallverbindungen ausreichend aufgeschlossen werden. In diesem Fall sollte ein doppelter Aufschluss durchgeführt werden (s. Verbesserung der Aufschlusskapazität).
- Bei hoher Salzfracht oder hoher organischer Belastung begünstigt ein schnelles Abkühlen des Reaktionsglases nach dem Aufschluss die Bildung von kleineren Kristallen und verhindert voluminöse Ausfällungen. Die zu bestimmenden Metallionen werden dann nicht in diesen Niederschlägen eingeschlossen. Nach Beendigung des Aufschlussvorganges und kurzem Abkühlen (5–10 Minuten), wird die Probe neutralisiert und anschließend unter kaltem Wasser (Achtung: Schutzkleidung tragen!) oder im Kühlschrank abgekühlt. Dann wird durch vorsichtiges Dekantieren oder Pipettieren der Überstand der Lösung von den Ausfällungen abgetrennt.
- Schnell können verunreinigte Reaktionsgläser zu Mehrbefunden führen. Besonders im Spurenbereich ist ein sauberes Aufschlussgefäß Voraussetzung für richtige Analyseergebnisse! Reinigung mit einer Flaschenbürste, anschließend mehrfach mit dest. Wasser ausspülen. Stark verunreinigte Gefäße nicht mehr benutzen!
- Die Abwasserbehandlung mit Kalkmilch führt zu erhöhten Calcium-Konzentrationen im Wasser, was die photometrischen Bestimmungen von Nickel, Chrom VI (jeweils Trübungen) und Cadmium (unerwünschte Farbreaktion) stört. In diesem Fall sollte entweder mit dem Calcium Trenn-Set LCW903 gearbeitet werden (Cr, Cd) oder nach der Applikation A128 (Ni). Hier wird beschrieben, wie durch Citrat-Zugabe eine unerwünschte Trübung bei der Nickel-Bestimmung vermieden wird.



Autorin: Petra Pütz, Dipl.-Ing. Chemie,
Applikation Labor-Produkte Hach

Hach Services



Der kurze Draht für Bestellungen, Informationen und Beratung: Rufen Sie uns einfach an!



Unterstützung vor Ort durch technisch versierten Außendienst.



Seminare und Workshops: Weiterbildung und Erfahrungsaustausch für die Praxis.



Qualitätssicherung komplett mit Standards, Geräte-Checks und Prüflösungen.



Sicherer Betrieb für alle Messgeräte durch flexiblen Service und Wartungsverträge.



www.hach.com
aktuell und sicher mit Downloads, Informationen und Shop.

Literature

Arbeitsvorschriften zu Crack Set und den Küvetten-Tests für Blei, Cadmium, Chrom, Eisen, Kupfer, Nickel, Silber, Zink, Zinn

Übersichtsschema „Betriebsanalytik in der Metallindustrie“, Art.-Nr. DOC062.72.00273