

## Beitrag zur optimalen Bestimmung im Wasser gelöster Schwermetalle durch Röntgenfluoreszenz

H. HELLMANN und A. GRIFFATONG

Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz

Eingegangen am 9. August 1971

*On the Optimum Determination of the Heavy-Metal Content of Water by X-Ray Fluorescence.* Heavy metals dissolved in water can be determined quantitatively by way of X-ray fluorescence. In the case of concentrations from 0.001 ppm to 0.1 ppm, which are usually encountered in surface waters, enrichment is necessary since direct precipitation, or precipitation with subsequent extraction, does not proceed quantitatively and requires the consumption of considerable quantities of precipitants and solvents. The authors therefore describe a method for enrichment and preparation of a suitable matrix. Using a number of samples taken from receiving waters polluted by waste, the chemical behaviour of some heavy metals during storage in plastic containers is discussed.

*Zusammenfassung.* Im Wasser gelöste Schwermetalle können mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz quantitativ bestimmt werden. Bei den in Oberflächengewässern zumeist vorkommenden Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 ppm ist eine Anreicherung erforderlich, da eine direkte Fällung oder eine Fällung in Verbindung mit nachfolgender Extraktion nicht quantitativ verläuft und zudem einen hohen Aufwand an Fällungs- und Lösungsmitteln erfordert. Es wird ein Anreicherungsverfahren beschrieben und gleichzeitig die Herstellung einer zweckdienlichen Matrix. Am Beispiel von mit Abwasser belasteten Vorfluterproben wird das chemische Verhalten einiger Schwermetalle bei der Aufbewahrung in Plastikbehältern diskutiert.

### 1. Versuche zur optimalen Metallanreicherung und Matrixpräparierung

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist zwar nicht das empfindlichste Meßverfahren, sie hat darüber hinaus die in ähnlicher Form auch z. B. bei colorimetrischen Verfahren auftretenden Mängel (Matrixeffekt), sie liefert jedoch bei einer entsprechend modifizierten Durchführung in eleganter Weise und in verhältnismäßig kurzer Zeit gut reproduzierbare ( $\pm 5\%$ ) Werte. Die relativ geringe Anzeigempfindlichkeit des Röntgengerätes wird durch Konzentrierung der Meßlösung bzw. des Probengutes gesteigert. Von den verschiedenen Möglichkeiten wurde die direkte Fällung aus 10 l Wasser mit anschließender Extraktion ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) (s. auch [4,5]), die Mitfällung durch Al- und Mg-Hydroxid, das Eindampfen und der Ionenaustausch systematisch erprobt (weitere Varianten s. [1,5]). Wir geben als sicherstes, verhältnismäßig rasches und genauestes Verfahren dem Ionenaustausch den Vorzug. Für die Schwermetalle Zn, Cu, Ni, Co, Pb, Mn, Fe und Cr, die derzeit am stärksten in größeren und verschmutzten Oberflächengewässern vorkommen, erwies sich Amberlite IR 120 (Na-Form) als gut geeignet, wenn als Eluierungsmittel gesättigte NaCl-Lösung verwendet

wird. In dem dabei anfallenden Konzentrat müssen die gewünschten Schwermetalle in eine unlösliche Form überführt werden. Anorganische Salze als Matrix sowie anorganische Säuren als Reaktionspartner der Metalle dämpfen die Anzeigempfindlichkeit des Gerätes. Vorzuziehen sind organische (Komplex-)Fällungsmittel. Es wurden u. a. Benzidin und Natriumdiäthylthiocarbamidat (NaDDTC) erprobt. Zufriedenstellend war NaDDTC als Gruppenreagens, obwohl für Cu allein Benzidin Vorteile aufweist.

Nach der Fällung stellt sich ein weiteres Problem: Der Niederschlag soll möglichst unverdünnt und in einer möglichst dünnen Schicht dem Strahlenfluß des Röntgengerätes dargeboten werden, da die Eindringtiefe der Strahlen nicht sehr groß ist. Dies ist in eleganter Weise möglich, wenn er über eine Zellstoffmasse filtriert wird. Die Zellstoffmasse ist einerseits dicht genug, um auch feinkörnigen Niederschlag quantitativ zurückzuhalten, sie erlaubt andererseits die Konzentrierung von beliebigen Fällungsmengen auf kleinem Raum bei rascher Filtriergeschwindigkeit und genügender Auswaschbarkeit. Die Zellstoffmasse wird anschließend bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet. Der zylindrische Pfropfen, der in der obersten Schicht

(1–2 cm) die gefällten Schwermetalle enthält, wird zu einer Tablette verpreßt (diesbezügliche Hinweise s. [2]). Nach dem Pressen befindet sich das gefällte Material als kreisrunde Folie (Durchmesser 25 mm, Schichtdicke etwa 0,1–0,5 mm) im Zentrum des 35 mm im Durchmesser und 3 mm in der Dicke messenden Preßlings. In dieser Form kann er den Strahlenfluß optimal ausnützen.

## 2. Analysenvorschrift

10 l schwebstoff-freies Wasser, welches die interessierenden Schwermetalle in einer Konzentration von 0,001–0,1 ppm enthalten soll, werden über einen Amberlite-IR 120-Ionenaustauscher der Na-Form (250 mVal) filtriert. Die Durchlaufgeschwindigkeit beträgt etwa 5 l/h. Man eluiert mit 200 ml gesättigter NaCl-Lösung, anschließend mit 200 ml dest. Wasser und versetzt das Eluat im Scheidetrichter unter öfterem Umschütteln mit einem Überschuß einer 1%igen NaDDTC-Lösung. Zu beachten ist dabei, daß die Metalle hintereinander fallen und eine Nachfällung erforderlich sein kann. Mn fällt z.B. sehr spät. Man saugt den Niederschlag über einen Zellstoffpfropfen (ca. 1 g Zellstoff, Wasserstrahlvakuum) ab, trocknet ihn bei 100°C und preßt ihn — eingebettet in eine Ummantelung von weiteren 3–4 g Zellstoff — zu einem festen Preßling. Die Eichung erfolgt mit gestellten Lösungen in gleicher Weise. Messung der R.F. bei optimalen Gerätebedingungen.

## 3. Beispiel aus der Praxis

Die Bestimmung von Schwermetallen in Flußschlamm durch RFA ermöglicht u. a., den Anteil von eingeleitetem Abwasser an der Schlammfällung zu verfolgen [2]. Von großem Vorteil ist dabei die zusätzliche Bestimmung der gelösten Schwermetalle und die Ermittlung des Verhältnisses gelöst/ungelöst. Die nachfolgenden Ergebnisse zeigen, daß neben meßtechnisch bedingten Unvollkommenheiten vor allem die Veränderungen des Probengutes bei der Lagerung berücksichtigt werden müssen. Veränderungen können grundsätzlich nach 2 verschiedenen Richtungen hin erfolgen: ursprünglich gelöste Schwermetalle werden mit und ohne Wechsel der Wertigkeitsstufe ausgefällt, zum anderen können ungelöste Schwermetalle in Lösung gehen.

Die Tab. 1 vermittelt einen Eindruck von den differenzierten Verhaltensweisen der in einer Vorfluterprobe befindlichen Metalle bei längerem Stehen.

Die Aufarbeitung des Probengutes (entnommen am 25. 2. 1971) — aufbewahrt in 25 l fassenden Plastikbehältern — erfolgte a) 4 Tage nach der Entnahme (E), b) 8 Tage nach E., c) 19 Tage nach E. und d) 5 Wochen nach E. Die Schwebstoffe wurden durch Absetzen von der Wasserphase getrennt und für sich aufgearbeitet [2]. Das überstehende Wasser wurde in Mengen von 10 l auf den Ionenaustauscher gegeben.

Tabelle 1. Veränderung im Verhältnis gelöst/ungelöst bei verschiedenen Schwermetallen in Abhängigkeit von der Standzeit der Wasserproben

Ent-nahme-punkt-stelle	Zeit-der-Proben-auf-bereit-ung	Schwermetallgehalt der Proben [ppm]				
		Mangan (gelöst)	Nickel (gelöst)	Zink (gelöst) (ungelöst) (Summe)		
1	a	0,033		0,010	0,010	0,020
	b	nn	nn	0,002	0,018	0,020
	c	nn		0,004	—	—
	d	nn		0,004	0,015	0,019
2	a	0,024	0,001	0,041	0,010	0,051
	b	0,026	nn	0,033	0,022	0,055
	c	nn	nn	0,017	0,023	0,040
	d	nn	nn	0,015	0,025	0,040
3	a	0,128	0,157	0,096	—	—
	b	0,093	0,178	0,044	0,720	0,764
	c	0,078	0,212	0,045	—	—
	d	—	0,207	0,015	1,600	1,615
4	a	0,122	0,057	0,033	—	—
	b	0,091	0,067	0,021	0,392	0,413
	c	0,054	0,070	0,022	—	—
	d	—	0,042	0,003	1,060	1,063
5	a	0,085	0,019	0,027	—	—
	b	0,045	0,018	0,010	0,030	0,040
	c	0,070	0,021	0,025	—	—
	d	—	0,013	0,004	0,490	0,494

Die Lage der E.-Stellen ist z. T. in [2] skizziert. E.-Stelle 1 war der Mühlbach nördlich Darmstadt, E.-Stelle 2 der Rhein bei Ginsheim, E.-Stelle 3–5 war der Schwarzbach zwischen Darmstadt und Ginsheim. Gelöstes Kupfer sowie gelöstes Kobalt wurden nicht nachgewiesen. Der Bleigehalt war nachweisbar, wurde jedoch hier nicht ausgewertet.

Die Tab. vermittelt u. a. folgende Aussagen:

Beim Stehen der unfiltrierten Probe fällt das Mangan aus.

Gelöstes Nickel ist verhältnismäßig beständig. Eine Ausfällung wird selten beobachtet. Nr. 3 deutet darauf hin, daß umgekehrt Nickelspuren in Lösung gehen.

Zink kann durchaus in gelöstem Zustand verbleiben (Nr. 1). Häufiger kommt es jedoch zur Ausfällung.

Eine Bilanzierung der Zinkkonzentrationen in gelöster und ungelöster Form ist problematisch. Vor allem die nach kurzen Standzeiten erhaltenen Ergebnisse liegen zu tief.

Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der Metalle Zink, Mangan und Nickel ist neben der spezifischen Eigenart im Chemismus des vorliegenden

Wassers begründet. Die Proben 3—5 sind stark mit Abwasser belastet. Probe 2 ist weniger und Probe 1 am wenigsten verunreinigt. Durch Zersetzung der organischen Substanz in Verbindung mit anaeroben Verhältnissen in Probe 3—5 wird Schwefelwasserstoff gebildet. Dabei fällt Zink zunehmend als Zinksulfid aus. Der zunächst sehr feine Niederschlag entzieht sich sowohl der Abtrennung mit den Schwebstoffen, da er sich noch nicht abgesetzt hat, als auch dem Ionenaustausch, da hier nur gelöste Stoffe erfaßt werden. Erst nach längerem Stehen setzt sich das Zinksulfid vollständiger ab und kann durch RFA des Schwebstoffes bestimmt werden. In größeren Fließgewässern mit aeroben Verhältnissen überwiegt der gelöste Zinkanteil bei weitem den ungelösten. Ein Übergang gelöst/ungelöst findet im Gegensatz zu den

geschichteten Proben (3—5) nur in ganz untergeordnetem Maße statt [3].

#### Literatur

1. Campbell, W. J., Spano, E. F., Green, T. E.: Anal. Chem. **38**, 987 (1966); vgl. diese Z. **239**, 180 (1968).
2. Hellmann, H.: diese Z. **254**, 192—195 (1971).
3. — Griffatong, A.: Deut. Gewässerkundl. Mitt. **13**, 108 (1969).
4. Kuroha, T., Shibuya, S.: Anal. Chem. **248**, 349 (1969).
5. Marcie, F. J.: Environm. Sci. Technol. **1**, 164 (1967); vgl. diese Z. **237**, 202 (1968).

Dr. H. Hellmann und A. Griffatong  
Referat Chemie der Gewässerverunreinigung  
Bundesanstalt für Gewässerkunde  
D-5400 Koblenz  
Deutschland

Z. Anal. Chem. **257**, 345—346 (1971)

© by Springer-Verlag 1971

## Iodometric Microdetermination of Chlorine and Bromine in Some Highly Halogenated Organic Compounds

S. S. M. HASSAN

Research Microanalytical Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ain Shams University, Cairo, Egypt

Received July 3, 1971

*Jodometrische Mikrobestimmung von Chlor und Brom in einigen hochhalogenisierten organischen Verbindungen.* Die Verbindung wird im Sauerstoffkolben verbrannt, wobei Wasser (Cl) bzw. 0,05%ige Wasserstoffperoxidlösung (Br) als Absorptionsmittel verwendet werden. Die gebildeten Halogenide werden jodometrisch bestimmt. Der durchschnittliche Fehler beträgt  $\pm 0,1\%$  (Cl) bzw.  $\pm 0,2\%$  (Br). Die Ergebnisse stimmen gut mit mercurimetrisch erhaltenen überein. Die jodometrische Titration ist wegen der einfachen und schnellen Durchführbarkeit vorzuziehen.

*Summary.* Highly halogenated organic compounds are combusted in a oxygen flask using water as absorbant in the case of chlorine and 0.05% hydrogen peroxide in the case of bromine. The halogenide ion formed is determined by an iodometric procedure. Results showed an average error of  $\pm 0.1\%$  for Cl and  $\pm 0.2\%$  for Br. They are in close agreement with those obtained by a mercurimetric titration. The iodometric titration is to be preferred because of simplicity and rapidity.

An investigation has been undertaken for the determination of chlorine and bromine in highly halogenated organic compounds. The well-known combustion in the oxygen flask has been employed for decomposition. Non-reducing absorbants have been tried and it has been found most suitable to use water in the case

of chlorine and 0.05% solution of hydrogen peroxide in the case of bromine. Since no other acid forming elements are contained in these compounds a simple iodometric procedure can be conveniently used for the determination. Iodine is liberated from a iodide/iodate solution by HCl or HBr and is titrated by