

---

# Modifiziertes Bodenextraktionsverfahren zur Analyse von munitionsspezifischen Elementen wie Antimon und Blei unter Anwendung einer citronensäurehaltigen Salpetersäure

---

Thomas Sarbach, Alfred Jakob

LABOR SPIEZ, CH-3700 Spiez, Tel: 0041 (33) 228 14 00; [www.labor-spiez.ch](http://www.labor-spiez.ch)

## Zusammenfassung / Einführung

Der Artikel fasst die Validierung der modifizierten Analysenmethode zur Bestimmung von munitionsspezifischen Metallen in kontaminierten Bodenproben zusammen. Gemäss der Schweizerischen Verordnung über Belastung des Bodens (VBBo), werden die Bodenproben mit Salpetersäure ( $c = 2 \text{ mol/L}$ ) extrahiert. Mit dieser Extraktion lassen sich rund 60-80% des Totalgehaltes der Metalle erfassen. Hinzu kommt, dass sich mit verdünnter Salpetersäure einige Metalle infolge Unlöslichkeit, Passivierung, chemische Bindungsform usw. praktisch nicht lösen, was z.T. zu Minderbefunden und zu hohen Resultatstreuungen führen kann. Bei der Entwicklung des Extraktionsverfahrens wurde in Analogie zur VBBo-Extraktionsmethode praktisch identisch gearbeitet (einfach und robust). Als einzige Änderung des VBBo-Verfahrens, wurde der Salpetersäure Citronensäure zugesetzt. Antimonverbindungen bilden mit Oxyssäuren wasserlösliche und stabile Komplexe. Als geläufiger Vertreter dieser Klasse sei an dieser Stelle Brechweinstein (Kaliumantimon(III)-oxidtartrat) genannt. Die erzielten Analysenwerte stimmen mit den zertifizierten Werten der ISE-Probe 925 ("Salpetersäure extrahierbare Anteile" und den "sogenannten Totalgehalten") gut überein. Die Resultatstreuung ist bei kontaminierten Proben gegenüber dem VBBo-Verfahren besser.

## Materialien

### Proben

- ZA/R-98-055-008: kontaminierte Bodenprobe (Waffenplatz)
- ISE-Sample 925 (ISE: International Soil-Analytical Exchange; WEPAL, NL-Wageningen)

### Reagenzien

Wo nichts anderes beschrieben ist, wurden Chemikalien der Reinheit p.a. (pro Analysis) verwendet.

#### Wasser; $R > 18 \text{ MOhm}$

Entionisiertes- und filtriertes ( $0.2 \mu\text{m}$ ) Wasser mit einem Widerstand  $> 18 \text{ MOhm}$ .

#### Salpetersäure subboiling

Salpetersäure (Merck #1.00456.2500.) wurde durch Subboilingdestillation gereinigt. Die gereinigte Säure wurde in PFA-Flaschen aufbewahrt.

#### Salpetersäure 2%

23 mL Salpetersäure subboiling wurde mit Wasser zu 1000 mL verdünnt. Die verdünnte Säure wurde in PFA-Flaschen aufbewahrt.

#### Citronensäure wasserfrei (FLUKA #27488)

#### Salpetersäure / Citronensäure Mischung ( $2 \text{ mol/L}/0.5 \text{ mol/L}$ )

96 g wasserfreie Citronensäure wurde in 700 mL Wasser gelöst. Es wurden 140 mL Salpetersäure zugegeben und mit Wasser zu 1000 mL verdünnt.

## Messgeräte

### Präzisionswaage

PM 460 (Mettler, Schweiz)

### Verdünnungsautomat

Microlab 2200 (Hamilton, Bonaduz) mit Steuersoftware Eclipse/"MEVS" (Entwickelt von Hamilton in Zusammenarbeit mit LABOR SPIEZ)

### ICP-MS (Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometer)

- Elan 6000 (Perkin Elmer, Sciex, Canada)
- ETP Dual Stage Detector (ETP; Australia)
- Auto sampler AS 90 (Perkin Elmer)
- Peristaltische Pumpe mit <sup>®</sup>Tygon-Loglife Schläuchen (schwarz-schwarz codiert) (Ismatec, Schweiz)
- Micromist Zerstäuber P/N AR30-1-F02 (Glass Expansion, Australia)
- Cinnabar Sprühkammer P/N 809-0205 (Glass Expansion, Australia)

### Volumenmessgeräte DIN A(S)

## Methoden

### Trocknung der Bodenproben

Die feuchte Bodenproben wurden im Umlufttrockenschrank bei  $40^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dazu wurden die Proben in tarierte Aluschalen (1 L) eingewogen, mit einer luftdurchlässigen Gazebinde versehen und bei  $40^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Beim Einwiegen wurden Steine, Wurzeln und Holzstücke soweit als möglich aussortiert. Metallische Anteile wurden ebenfalls aussortiert und gewichtsanalytisch erfasst.



Abbildung 1: Vorbereitete Bodenprobe in Aluschale mit Gazebinde zugedeckt

### Zerkleinern und Homogenisierung der getrockneten Proben

Die bei  $40^\circ\text{C}$  getrockneten Proben wurden mittels eines Backenbrechers zerkleinert. Anschliessend wurden die Proben mittels einem 2 mm Sieb gesiebt. Die Fraktion  $< 2 \text{ mm}$  wurde in PE-Behälter gesammelt und während 30 min im <sup>®</sup>Turbulämischer homogenisiert.

### Extraktion

Je 10 g der Proben wurden auf der Präzisionswaage auf  $\pm 0.001 \text{ g}$  genau in Erlenmeyerkolben eingewogen. Mittels einer 100 mL-Vollpipette wurde das Salpetersäure / Citronensäure-Gemisch zudosiert.

Die Extraktionsbedingungen im Wasserbad erfolgten analog der VBBo-Extraktionsvorschrift (2 Stunden bei  $95^\circ\text{C}$ ). Nach dem Erkalten auf ca.  $60^\circ\text{C}$ , wurden die Extrakte durch Faltenfilter

(Schleicher & Schüll; 602 ½ EH) direkt in 100 mL-PE-Flaschen abfiltriert.

### Probenverdünnung

Mit dem Verdünnungsautomat wurden die Proben 500 mal verdünnt. Als Verdünnungsmedium wurde Salpetersäure 2% verwendet.

### Interner Standard

Als interner Standard wurde Rhodium (20 µg/L) eingesetzt.

### ICP-MS-Messung

Die Messungen wurden nach internen Arbeitsvorschriften durchgeführt. Folgende Isotope wurden bei der Messung angewendet:

**Tabelle 1 Verwendete Isotope Korrekturgleichungen**

Analyt	Masse	Korrekturgleichung
Blei	207.977	
Thallium	204.975	
Antimon	120.9040	
Cadmium	113.904	-0.026826*Sn118
Molybdän	97.906	-0.110588*Ru101
Zink	65.926	
Kupfer	62.93	
Nickel	59.933	-0.00013*Ca44
Kobalt	58.933	
Chrom	51.941	

### Kalibration und Probenmessung

Das ICP-MS wurde mit zertifizierten Multielementlösungen (ICAL) kalibriert und mit einer unabhängigen Kontrolllösung (ICV) überprüft.

Es wurde jeweils eine 3-fach Bestimmung durchgeführt, wobei pro Versuchsreihe eine Laborreagenzien-Blindprobe (LRB) mitanalysiert wurde.

**Tabelle 2 Multi Element Kalibration Standard (ICAL) [µg/L]**

Element	ICAL 1	ICAL 2	ICAL 3	ICAL 4
Chrom	20	40	60	80
Cobalt	5	10	15	20
Nickel	5	10	15	20
Kupfer	10	20	30	40
Zink	50	100	150	200
Molybdän	1	2	3	4
Cadmium	0.2	0.4	0.6	0.8
Antimon	1	2	3	4
Thallium	0.2	0.4	0.6	0.8
Plei	10	20	30	40

### Literatur

- 1 Thomas Sarbach, Mario Burger; Labornotiz SAR-99-02: "Extraktionsverfahren zur Analyse von munitionsspezifischen Elementen wie Antimon, Arsen und Blei unter Anwendung einer Citronensäurehaltigen Salpetersäure", Labor Spiez 1. April 1999
- 2 Verordnung vom 1. Juli 1998 über Belastungen des Bodens (VBBo); SR-Nummer 814.12
- 3 EPA 6020; "Inductively coupled plasma-mass spectrometry"
- 3 DIN 38406 E29; 12/96: "Bestimmung von 61 Elementen durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma"
- 4 Rudolf Bock "Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden"; ISBN-3-527-29791-X; Wiley-VCH; S. 106
- 6 Angela M. Gonzalez Ramon M. Barnes; "Comparison of microwave assisted extraction and waste extraction test (WET) preparation for inductively coupled plasma spectroscopy analyses of waste samples"; Anal Bioanal Chem (2002) 374: 255-261

### Abkürzungen / Resultate

- AE Ringversuchsergebnisse ISE: Acid-Extractable (so-called) total
- NA Ringversuchsergebnisse ISE: Extraction with boiling HNO<sub>3</sub> (c= 2 mol/L)
- m Mittelwert in [mg/kg]
- s 1-Sigma-Standardabweichung (p= 68%) in [mg/kg]
- RSD Variationskoeffizient in [%]
- WR Wiederfinderate in [%]
- TS Trockensubstanz bei 105°C bestimmt

**Tabelle 3: Ergebnisse der Dreifachmessung von ISE 925 (Wiederfinderate bezogen auf NA resp. auf AE) ; Resultate in [mg/kg] bezogen auf TS<sub>105°C</sub>**

Element	Certified AE	Certified NA	HNO <sub>3</sub> /Citronensäure 2 mol/L / 0.5 mol/L			Wiederfinderaten	
	Median	Median	m	s	RSD	WR AE	WR NA
Blei	20	19.3	19.8	0.06	0.29%	99%	103%
Thallium		0.06	0.054	0.001	2.36%	--%	90%
Antimon	0.40		0.317	0.006	2.01%	80%	--%
Cadmium	0.40	0.38	0.386	0.007	1.73%	97%	102%
Molybdän	0.81	0.15	0.183	0.006	3.04%	23%	122%
Zink	47.3	38	33.3	0.44	1.31%	70%	88%
Kupfer	12	10.8	9.71	0.15	1.50%	81%	90%
Nickel	8.56	7.66	8.17	0.20	2.41%	95%	106%
Cobalt	3.47	2.68	2.72	0.02	0.85%	78%	102%
Chrom	12	6.99	9.15	0.03	0.38%	76%	131%

**Tabelle 4: Vergleichsmessung Standardverfahren mit modifiziertem Verfahren der kontaminierten Realprobe "ZA/R-98-055-008" (Wiederfinderate bezogen auf VBBo Standardverfahren); Resultate in [mg/kg] bezogen auf TS<sub>105°C</sub>**

Element	HNO <sub>3</sub> (2 mol/L)			HNO <sub>3</sub> /Citronensäure (2 mol/L / 0.5 mol/L)			WR
	m	s	RSD	M	s	RSD	
Blei	1542	1557	101%	1240	324	26%	80%
Thallium	0.072	0.003	4.4%	0.084	0.004	4.7%	116%
Antimon	4.12	3.66	89%	27.8	12.7	46%	675%
Cadmium	1.15	0.03	2.3%	1.27	0.05	3.5%	110%
Molybdän	0.458	0.417	91%	0.504	0.177	35%	110%
Zink	274	14.3	5.2%	291	11.4	3.9%	106%
Kupfer	278	43.3	16%	296	30.7	10%	106%
Nickel	50.5	5.78	11%	57.6	5.56	10%	114%
Cobalt	6.77	0.09	1.4%	8.07	0.30	3.7%	119%
Chrom	17.8	0.68	3.8%	22.2	0.51	2.3%	125%