

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Bestimmen von Thallium in Böden und Pflanzen
Atomabsorptions-Spektrometrie
Graphitrohrtechnik

VDI 3796
Blatt 2
Entwurf

Determination of thallium in soil and plants
Atomic absorption spectrometry
Graphite furnace

*Einsprüche in doppelter Ausfertigung
bis 31.1.1986 an
Verein Deutscher Ingenieure
VDI-Kommission Reinhaltung der Luft
Graf-Recke-Straße 84
4000 Düsseldorf 1*

Inhalt	Seite
Vorbemerkung und Grundlagen des Verfahrens	2
1 Geräte	2
2 Reagenzien	2
3 Einstellen des Spektrometers	3
4 Aufstellen der Kalibriergeraden	3
4.1 Durchführung	3
4.2 Rechnerische Ermittlung der Kalibrierfunktion	3
4.3 Graphische Darstellung der Kalibrierfunktion	4
4.4 Schreiberanzeige, graphische Darstellung	4
5 Aufschluß	4
5.1 Bodenproben	4
5.2 Pflanzenproben	4
6 Ermitteln der Verdünnung	5
7 Messen der Extinktion	5
7.1 Blindlösung	5
7.2 Probenlösung	5
7.3 Probenlösung mit Addition	5
8 Auswertung	6
8.1 Rechnerische Auswertung, Kalibriergerade	6
8.2 Graphische Auswertung, Kalibriergerade	6
8.3 Rechnerische Auswertung, Additionsverfahren	6
8.4 Graphische Auswertung, Additionsverfahren	6
9 Thalliumgehalt der Probe	6
10 Verfahrenskenngrößen	7
10.1 Reststandardabweichung	7
10.2 Nachweis- und Bestimmungsgrenze	7
10.3 Standardabweichung	7
10.4 Störungen und Querempfindlichkeiten	7
Schrifttum	8

VDI-Kommission Reinhaltung der Luft

Ausschuß Chemisch-analytische Verfahren,
die Wirkungsobjekte Mensch, Tier, Pflanzen, Materialien betreffend

Vorbemerkung und Grundlagen des Verfahrens

Die Richtlinie VDI 3796 Bl. 2 beschreibt die atomabsorptions-spektrometrische Bestimmung von Thallium in Böden und Pflanzen mit der Graphitrohrtechnik. Die Untersuchungen sind an Proben durchzuführen, die nach der Richtlinie VDI 3796 Bl. 1 entnommen und vorbereitet worden sind. Vor der Analyse werden die Proben mit Salpetersäure, ggf. unter Zugabe von Wasserstoffperoxid, aufgeschlossen.

Der Verfahrensgang nach der Richtlinie VDI 3796 Bl. 2 ist schematisch in Bild 1 dargestellt.

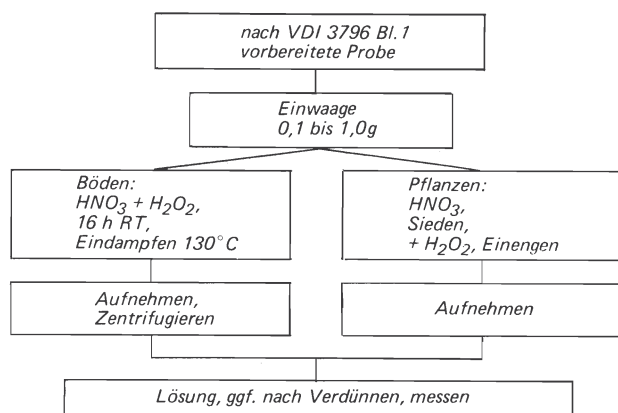


Bild 1. Schematische Darstellung des Verfahrensganges nach der Richtlinie VDI 3796 Bl. 2

1 Geräte

<i>Eindampfschalen</i>	aus Polytetrafluorethen (PTFE), Durchmesser etwa 10 cm, konische Form,
<i>Heizplatte</i>	auf (130 ± 5) °C einstellbar,
<i>Uhrgläser</i>	aus PTFE, Durchmesser etwa 10 cm,
<i>Zentrifugengläser</i>	aus Kunststoff, z.B. PTFE, oder Polyethen,
<i>Becher</i>	aus Glas, 400 ml,
<i>Stäbe</i>	aus PTFE, etwa 10 cm lang, Durchmesser etwa 8 mm,
<i>Zentrifuge</i>	einstellbar auf etwa 4 500 Umdrehungen je Minute,
<i>Meßkolben</i>	aus Quarz, 100 ml,
<i>Flaschen</i>	aus PTFE, Quarz oder Polyethen, etwa 100 ml,
<i>Atomabsorptions-Spektrometer</i>	mit Untergrundkompensation,
<i>Zusatzeinheit</i>	zum Betrieb einer Graphitrohrküvette,

Dosierautomat

ersatzweise Handpipette, geeignet zum Pipettieren von 20 bis 50 µl wäßriger Lösungen mit einer Reproduzierbarkeit besser als 1% in das Graphitrohr sowie zugehörige Probenbecher aus PTFE oder Polyethen, etwa 1 ml Inhalt, für Thallium,

Hohlkathodenlampe (HKL) oder elektrodenlose Entladungslampe (EDL)

Pipettierautomat oder Handpipette

geeignet zum Pipettieren von 10 bis 1000 µl mit einer Reproduzierbarkeit besser als 1%, zur Herstellung geeigneter Verdünnungen.

2 Reagenzien

Nachstehend wird die Dichte von Flüssigkeiten in g/cm^3 stets mit ρ bezeichnet. Unter der Angabe „Wasser“ ist immer bidestilliertes Wasser oder Wasser gleichen Reinheitsgrades zu verstehen. Soweit verfügbar sind Reagenzien der höchsten Reinheitsstufe (Puranal, Suprapur, Ultrex o.ä.) zu verwenden. Soweit diese nicht erhältlich sind, können Reagenzien „zur Analyse“ verwendet werden (siehe Blatt 1). Auf die Möglichkeit der Nachreinigung von Reagenzien durch isotherme Destillation [2] wird hingewiesen.

<i>Salpetersäure, konz.</i>	HNO_3 ($\rho = 1,40$)
<i>Salpetersäure, verd.</i>	16 ml konzentrierte Salpetersäure werden mit Wasser zu 10 l aufgefüllt. Der Volumenanteil der Salpetersäure beträgt etwa 0,1%
<i>Wasserstoffperoxid</i>	H_2O_2 ($\rho = 1,11$)
<i>Thalliumnitrat</i>	TlNO_3 , bei (105 ± 5) °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet
<i>Thalliumstammlösung</i>	In einem 1000-ml-Meßkolben werden 1,3034 g Thalliumnitrat mit verdünnter Salpetersäure zu 1000 ml gelöst. Stattdessen können auch handelsübliche Ampullen mit einer Thalliumnitratlösung verwendet werden. Diese Lösung ist mit verdünnter Salpetersäure zu 1000 ml aufzufüllen. Sie enthält dann $1,000 \pm 0,002$ mg Tl/ml.

Bezugslösungen Aus der Thalliumstammlösung werden durch Verdünnen mit verdünnter Salpetersäure Bezugslösungen hergestellt, die z.B. 0,002 bis 0,06 µg/ml enthalten. Hinweise auf brauchbare Thalliumkonzentrationen werden in Abschnitt 4.1 aufgeführt.

Argon Volumenanteil wenigstens 99,99%.

3 Einstellen des Spektrometers

Das Spektrometer wird auf die Resonanzlinie des Thalliums von 276,8 nm eingestellt. Die Einstellungen der Wellenlänge, der Spaltbreite und des Lampenstroms sowie die Ausrichtung der Lampen auf den optischen Strahlengang des Spektrometers sind nach den Angaben des Herstellers zu optimieren. Die Hinweise des Herstellers zur Stabilität des Gerätes sind zu beachten.

Durch den Einfluß des Untergrundes (Matrix) können trotz Untergrundkompensation z.T. erhebliche Bestimmungsfehler auftreten. Die Verwendung von Graphitrohren mit Plattform wird empfohlen, weil die matrixbedingte Signalunterdrückung bei der Atomisierung mit Hilfe der L'vov-Plattform stark reduziert wird.

Richtwerte für einzelne Temperaturstufen des Graphitrohres, die Zeit für die Einstellung dieser Temperaturen und ihre Dauer sowie der Strömungsgeschwindigkeit des Argons (Spülgas) können Tabelle 1 entnommen werden. Die Hinweise in Tabelle 1 sind an dem jeweiligen Gerät zu optimieren.

4 Aufstellen der Kalibriergeraden

4.1 Durchführung

Zum Aufstellen der Kalibriergeraden werden aus der Thalliumstammlösung wenigstens fünf Bezugslösungen mit 2 bis 60 ng/ml hergestellt. Dazu werden die erforderlichen Volumina, ggf. nach Zwischenverdünnung, in 100-ml-Meßkolben pipettiert und mit verdünnter Salpetersäure zur Marke verdünnt. Unmittelbar danach werden die Bezugslösungen umgeschüttelt und in 100-ml-PTFE- oder Polyethylenflaschen umgefüllt. Von diesen Lösungen werden je 20 bis 50 µl in das Graphitrohr des nach Abschnitt 3 eingestellten und optimierten Spektrometers eingespritzt, getrocknet, thermisch vorbehandelt und atomisiert. Die dabei ermittelte Extinktion wird mit einem Schreiber und ggf. mit einem Drucker aufgezeichnet. Die Extinktionen, die zur Aufstellung der Kalibriergeraden gemessen werden, sollten zwischen 0,01 und 0,3 liegen.

Zum Aufstellen der Kalibriergeraden sollte jede Lösung wenigstens fünfmal hergestellt und gemessen werden. Vor der Messung der Kalibrierlösungen wird in sonst gleicher Weise verdünnte Salpetersäure gemessen und der dabei erhaltene Meßwert apparativ zu „Null“ gesetzt.

4.2 Rechnerische Ermittlung der Kalibrierfunktion

Aus den nach Abschnitt 4.1 ausgedruckten Meßwerten und den vorgelegten Bezugslösungskonzentrationen wird die Kalibrierfunktion durch Regressionsanalyse berechnet. Die Durchführung der Regressionsanalyse wurde z.B. von *K. Doerffel* [3] und *L. Sachs* [4] beschrieben. Danach ergibt sich direkt die Kalibrierfunktion

$$E = a + b \cdot c \quad (1)$$

und daraus durch Umwandlung die Analysenfunktion

$$c = \frac{E - a}{b} \quad (2)$$

Tabelle 1. Richtwerte für den Betrieb des Graphitrohres

Heizstufe		1	2	3 SSA ^{a)}	Normal	4
Kennzeichnung		Trocknen	Thermisches Zersetzen	Atomisieren		Ausheizen
Temperatur	°C	130	350	1300	1800	2500 ^{b)}
Aufheizzeit	s	20	10	kleiner 0,05	1	1 ^{b)}
Haltezeit	s	15	10 bis 30	5	5	1 ^{b)}
Strömungsgeschwindigkeit des Argons	ml/min	300	300	0	50 bis 300	300

^{a)} superschnelles Aufheizen

^{b)} bei normaler Atomisierung sollte eine Ausheiztemperatur von etwa 2700 °C in Verbindung mit einer Aufheizzeit von 3 s und einer Haltezeit von 3 s gewählt werden.