

Forschungsbericht zur Methodik von Ultrapurenanalysen in Grundwässern und Oberflächengewässern

Entwicklung einer Anreicherungs- und Matrixabtrennungsmethode zur Analytik von Edelmetallen (Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au) im niedrigen Konzentrationsbereich



Impressum

Medieninhaber, Verleger und Herausgeber:

Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus, Stubenring 1, 1010 Wien

Autorinnen und Autoren: Lisa Fischer / BOKU, Stephan Hann / BOKU

Gesamtkoordination: Rudolf Philippitsch / BMNT, Harald Marent / BMNT, Lisa Fischer / BOKU

Fotonachweis: Titelbild: Schröcken, Vorarlberg (Schwefelquelle) Lisa Fischer

Gestaltung: Ingrid Eder / BMNT

Wien, 2018. Stand: 22. November 2018

Copyright und Haftung:

Auszugsweiser Abdruck ist nur mit Quellenangabe gestattet, alle sonstigen Rechte sind ohne schriftliche Zustimmung des Medieninhabers unzulässig.

Es wird darauf verwiesen, dass alle Angaben in dieser Publikation trotz sorgfältiger Bearbeitung ohne Gewähr erfolgen und eine Haftung des Bundeskanzleramtes und der Autorin/des Autors ausgeschlossen ist. Rechtausführungen stellen die unverbindliche Meinung der Autorin/des Autors dar und können der Rechtssprechung der unabhängigen Gerichte keinesfalls vorgreifen.

Rückmeldungen: Ihre Überlegungen zu vorliegender Publikation übermitteln Sie bitte an service@bmnt.gv.at.

Inhalt

| | |
|--|-----------|
| Vorwort..... | 4 |
| 1 Auftrag und Ziele..... | 6 |
| 2 Einleitung | 7 |
| 3 Methodik | 11 |
| 3.1 Material | 11 |
| 3.2 Instrumentelle Voraussetzung zur Bestimmung von Rh, Pd, Ag, Ir, Pt und Au mit On-line-Anreicherung gekoppelt an ICP-SFMS. | 12 |
| 4 Ergebnisse | 17 |
| 4.1 Optimierung der Methodik | 17 |
| 4.2 Quantifizierung..... | 23 |
| 4.3 Matrixeinflüsse | 26 |
| 4.4 Validierung | 38 |
| 4.4.1 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für die Quantifizierung von Ag, Pd, Pt und Au. | 38 |
| 4.4.2 Richtigkeit der Methode, Messpräzision und Unsicherheit..... | 38 |
| 5 Zusammenfassung und Ausblick..... | 41 |
| 6 Tabellenverzeichnis | 42 |
| 7 Abbildungsverzeichnis | 43 |
| 8 Literaturverzeichnis..... | 45 |
| 9 Kontaktinformationen zu den Autoren und weiteren MitarbeiterInnen..... | 47 |

Vorwort

Für das Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus (BMNT) ist die Förderung von Forschungsaktivitäten zur Erhaltung und Verbesserung sowie zum Schutz unserer natürlichen Lebensressourcen ganz wesentlicher Bestandteil für ein erfolgreiches, generationenorientiertes Ressourcenmanagement.

Dabei nimmt das Wasser, als unverzichtbarer und lebensnotwendiger Bestandteil für alles Leben auf unserem Planeten einen ganz besonderen Stellenwert sowohl in qualitativer als auch quantitativer Hinsicht ein. Neben noch vielen bislang unbekanntem natürlichen chemisch-physikalischen Wechselwirkungen des Wassers mit den Gesteinen und der Atmosphäre stellen gerade jene der menschlichen Aktivitäten mit deren bekannt umweltschädlichen Folgen eine große Herausforderung für Wissenschaft und Forschung dar.

Im chemisch-analytischen Forschungs- und Entwicklungsbereich gewinnt insbesondere die genaue und nachvollziehbare Bestimmung von Spuren- und Ultrapurenelementen mit sehr tiefen Bestimmungsgrenzen immer mehr an Bedeutung. Gerade teure Edelmetalle sowie Seltene Erden sind im Alltag durch deren technisch notwendigen Einsatz in Industrie und Medizin nicht mehr weg zu denken, wobei vielfach die umweltschonende Gewinnung als auch die Entsorgung und Wiederverwertung derselben noch völlig unzureichend gelöst sind. Da derartige Metalle in der Regel sehr langsam und in geringen Mengen in Lösung gehen, ist das frühzeitige Erkennen einer möglichen Umweltbelastung umso wichtiger, wie auch deren natürliches Auftreten (geogen) in Gesteinen und Gewässern es als Vergleichskomponente darzustellen gilt.

Voraussetzungen für eine derartig anspruchsvolle Analytik sind neben einer hochtechnisierten Laboranlage im gleichen Maße auch Methodenentwicklungen zur Anreicherung dieser Metalle in einer Gewässer- oder Gesteinsprobe.

Das Department für Chemie der Universität für Bodenkultur wurde aufgrund der bekannt hohen Leistungsfähigkeit vom Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus einmal mehr mit einer spezifischen Forschungstätigkeit in Verbindung mit der Spuren- und Ultrapurenanalytik von ausgewählten natürlichen Grundwässern in Österreich im Jahr 2016 beauftragt.

Nunmehr konnte die Forschungsstudie zur Entwicklung einer Anreicherungs-methode erfolgreich abgeschlossen werden, was künftig zu einer wesentlichen Effizienzsteigerung in der hochsensitiven chemischen Analytik von Ultrapurenelementen beiträgt. Damit können bislang noch unzureichend genaue Spurenanalysen von Edelmetallen in Gesteinen und

Wässern wesentlich genauer erfasst werden, was letztlich einen großen Gewinn für die Umweltanalytik ganz generell darstellt.

Die Ergebnisse dieses Forschungsprojektes zur Ultrapurenanalyse von Grundwässern und Oberflächengewässern mit Entwicklung einer Anreicherungs- und Matrixabtrennungsmethodik zur Analytik von Edelmetallen (Rh, Pd, Ag, Ir, Pt und Au) liegt nunmehr mit diesem Band vor.

R. PHILIPPITSCH, BMNT

1 Auftrag und Ziele

Das Department für Chemie, Abteilung für Analytische Chemie der Universität für Bodenkultur (BOKU) wurde vom Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus (BMNT) (BMLFUW-UW.3.1.4/0048-IV/3/2016) Sektion Umwelt und Wasserwirtschaft, Abteilung I/3 Nationale und internationale Wasserwirtschaft, mit der Spuren- und Ultraspurenelementanalytik von höher- bis hochmineralisierten Grundwässern in den geologischen Einheiten Österreichs zur fachlichen Erweiterung des von der Geologischen Bundesanstalt in Bearbeitung stehenden BMNT-Projektes „Mineral- und Heilwässer Österreichs“ (Veröffentlichung Herbst 2018, Elster *et al.* 2018) beauftragt. Im Rahmen dieses Projektes wurde zusätzlich zur angebotenen Routineanalytik eine Forschungsarbeit, welche die Entwicklung eines Verfahrens zur Ultraspurenanalyse von Edelmetallen in Grundwässern und Oberflächengewässern zum Ziel hatte, durchgeführt. Die akkurate und empfindliche Quantifizierung dieser Elemente stellt aufgrund der natürlich vorkommenden äußerst geringen Konzentrationen in der aquatischen Umwelt und der bei der Messung auftretenden Interferenzen und Störungen eine große Herausforderung an die instrumentelle Analytik dar. Ziel dieses Projekts war die Entwicklung und Validierung einer analytischen Hochdurchsatz-Methodik zur Quantifizierung von Rhodium, Palladium, Silber, Iridium, Platin und Gold im Ultraspurenbereich in inländischen Grundwässern und Oberflächengewässern. Der realisierte Forschungsplan beinhaltet viele Vorteile für Großprojekte in der Wasseranalytik, bei denen die großräumige Verbreitung von Metallen in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen und die damit verbundenen Prozesse untersucht werden sollen. Die zur Durchführung der Forschungsarbeit benötigten personellen und materiellen Ressourcen wurden von der BOKU getragen.

Die vorliegende Forschungsarbeit zielt somit auf eine signifikante Verbesserung des Stands der Technik zur Ultraspurenanalyse von Edelmetallen in natürlichen Wässern ab – die Innovationen und der damit verbundene Mehrwert der Entwicklungen können wie folgt zusammengefasst werden:

- Verbesserung der bestehenden Nachweis- und Bestimmungsgrenzen zur Analyse der Elemente Rhodium, Palladium, Silber, Iridium, Platin und Gold in Grundwasserproben mit hohem Salzgehalt.
- Miniaturisierung und Automatisierung des neuen Ansatzes zur Ermöglichung der Hochdurchsatzanalytik.
- Entwicklung und Validierung des neuen Verfahrens unter Einbeziehung ausgewählter Grundwasserproben.

2 Einleitung

Obwohl die Konzentrationen der Edelmetalle (siehe Abbildung 1), zu denen im klassischen Sinne die Elemente Gold, Silber und die Platingruppenelemente zählen, in der aquatischen Umwelt derzeit gesetzlich noch nicht reguliert sind, besteht zunehmend Interesse an Konzentration und Verteilung im Ökosystem. Palladium, Silber, Platin und Gold gehören neben einer Reihe anderer Elemente zu den sogenannten „technology critical elements“ (COST NOTICE 2018) – technologiekritische bzw. technologierelevante Metalle, für die Rohstoffverknappung droht. Der intensive bergmännische Abbau dieser Elemente, deren Verwendung in Informationstechnologie, Photographie und metallverarbeitender Industrie, als KFZ-Katalysatoren (Pt, Pd) und in der Medizin (Pt, Au) und in weiterer Folge Entsorgung bzw. Recycling sowie Kontaminationen der Umwelt resultieren in einer signifikanten Veränderung des biogeochemischen Kreislaufes und bislang noch unbekannter toxischer oder schädlicher Auswirkungen. Über anthropogene Emissionen und Störungen der natürlichen ökologischen Verteilung durch menschliche Aktivitäten wurde in diversen wissenschaftlichen Publikationen (Fortin *et al.* 2011) berichtet, jedoch gibt es bisher keine systematischen Untersuchungen der Stoffwechselwege und Transfermechanismen. Generell gibt es zu wenige Daten zu natürlich vorkommenden Konzentrationen dieser Elemente im ökologischen System, jedoch wird berichtet, dass v.a. durch die weitverbreitete Nutzung der Platingruppenelemente in der Automobilindustrie deren Konzentration in Gewässern, besonders in Flüssen und Seen, gestiegen ist (Rauch & Morrison 2004). Dass zur Analytik dieser Elemente ein hoher Forschungsbedarf besteht wird auch durch die derzeit laufende COST Aktion (COST NOTICE 2018) verdeutlicht.

Abbildung 1 Periodensystem der Elemente

The image shows a standard periodic table of elements. A group of elements in the 10th column, specifically Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Silver (Ag), Iridium (Ir), Platinum (Pt), and Gold (Au), is highlighted with a pink background. Above the main table, there is a detailed box for Hydrogen (H) with its atomic number 1, atomic weight 1.008, and other properties like boiling point and melting point. Below the main table, there are two rows of elements representing the lanthanide and actinide series.

Die Gruppe der klassischen Edelmetalle ist farblich hinterlegt. Zu den in dieser Forschungsarbeit inkludierten Elemente gehören Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Silber (Ag), Iridium (Ir), Platin (Pt) und Gold (Au).

Ziel des vorliegenden Projektes war die erfolgreiche Entwicklung und Validierung einer analytischen Methodik zur Quantifizierung von Rhodium, Palladium, Silber, Iridium, Platin und Gold im Ultraspurenbereich in heimischen (höher-/hoch-mineralisierten) Grundwässern und Oberflächengewässern, basierend auf Matrixabtrennung und selektiver Anreicherung an Materialien mit Anionenaustauscher-funktionalisierten Gruppen in einem automatisierten Hochdurchsatzsystem. Ein Anreicherungssystem ist aufgrund des Vorkommens dieser Elemente in äußerst geringen Konzentrationen (Ultra-Spurenbereich: ng L^{-1} und niedriger) unverzichtbar. Natürliche Hintergrundkonzentrationen in der aquatischen Umwelt sind aufgrund der geringen Häufigkeit in der Erdkruste extrem niedrig. Gemessene Konzentrationen in Süßwasser und Meerwasser liegen im niedrigen pmol/L - Bereich (ng/L – pg/L) (siehe Tabelle 1). Weiters treten Schwierigkeiten durch Interferenzen - isobarer oder molekularer Natur - bei der Messung auf. Beispielsweise wird die akkurate Messung von Pd^+ durch Ru^+ (m/z 102 und 104), Cd^+ (m/z 106, 108 und 110), sowie vieler Ar- und O-basierte Interferenzen, welche sich mit als kationisch vorliegenden Matrixelementen bilden (RbO^+ , SrO^+ , YO^+ , ArZn^+ , ArCu^+ , ...), behindert. Diese sind auch bei einer Massenauflösung von $m/\Delta m \geq 10000$, die mit dem ICP-SFMS erreicht werden kann, nicht abtrennbar. Mit dem Anreicherungssystem werden neben einer selektiven Anreicherung auch eine Matrixabtrennung und somit eine Abtrennung störender Elemente erreicht.

Tabelle 1 Platingruppenelemente in der aquatischen Umwelt

| Probe | Standort | Pt | Pd | Rh | Referenz |
|---|---|----------------|-----------|-------|-----------------------------------|
| Wasserkörper (pmol/L) | | | | | |
| Süßwasser | | | | | |
| Rhein | Schwarzach, Deutschland | | 3.8 | | Eller <i>et al.</i> , 1989 |
| Städtischer Fluss | Göteborg, Schweden (Verkehrsgebiet) | 52 | | | Moldovan <i>et al.</i> , 2003 |
| Städtischer Fluss | Frankfurt, Deutschland | 50-410 | | | Zereini <i>et al.</i> , 1997 |
| Städtische Flüsse | Quebec City, Kanada (Verkehrsgebiet) | <2-4 | <11-700 | <1-17 | Roy, 2009 |
| Seen (Lake Tantaré, Lake Vose) | Quebec, Kanada | <1.0 | 20-50 | | Bérubé, 2005 |
| Meerwasser | | | | | |
| Nordpazifik | 0-4500 m | 0.46-1.2 | | | Hodge <i>et al.</i> , 1986 |
| Nordostpazifik | 0-2000 m | | 0.18-0.66 | | Lee, 1983 |
| Atlantischer Ozean | 0-5000 m | 0.2-1.6 | | | Colodner <i>et al.</i> , 1993 |
| Indischer Ozean | 0-5000 m | 0.039- 0.31 | | | Jacinto und van den Berg, 1989 |
| Küstenmeerwasser | Australien | | <38 | | Rosman <i>et al.</i> , 1982 |

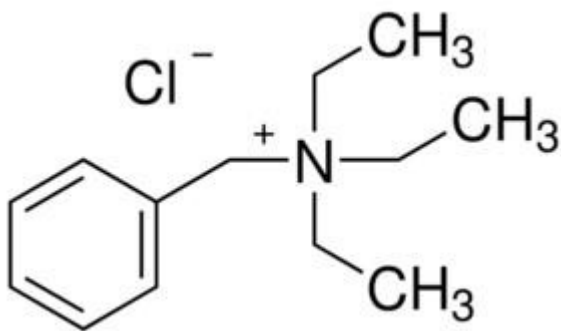
gekürzt und übersetzt aus: (Fortin *et al.* 2011).

Die meisten Edelmetalle liegen in (Meer-) Wasser vorwiegend als deren anionische Chloro-Komplexe vor, wobei die Konzentration dieser stark vom Chloridgehalt des Wassers abhängig ist. Die Ausnahme sind Ruthenium und Osmium, bei denen vermutet wird, dass diese als $\text{Ru}(\text{OH})_n^{4-n}$ und OsO_4^0 vorliegen (Byrne 2002).

Alle anderen zu dieser Gruppe gehörenden Metalle liegen in Wasser vorwiegend als deren Chloro- und Hydroxy-Komplexe vor (Fortin *et al.* 2011), Byrne 2002, Barriada *et al.* 2007).
 Rhodium: $\text{RhCl}_a(\text{OH})_b^{3-(a+b)}$; Palladium: $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ und $\text{PdCl}_3\text{OH}^{2-}$; Silber: AgCl_{aq} , AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} und AgCl_4^{3-} ; Iridium: $\text{IrCl}_a(\text{OH})_b^{3-(a+b)}$; Platin: PtCl_4^{2-} und $\text{PtCl}_3\text{OH}^{2-}$ bzw. PtCl_6^{2-} und $\text{PtCl}_5\text{OH}^{2-}$; Gold: AuCl_2^- , $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$, $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$, und $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$. Die Spezifizierung ist eine Funktion des pH-Wertes und der Cl^- - Konzentration. Anionische Chloro-Komplexe werden an Materialien mit Anionenaustauscher-funktionalisierten Gruppen retentiert bzw. gebunden. Experimente,

welche im Rahmen eines früheren Projektes ("Elemental ultra-trace analysis in oceanography" Project J3439, FWF; Erwin-Schrödinger Stipendium) durchgeführt worden waren, zeigten, dass Palladium, Silber, Platin und Gold eine hohe und selektive Retention an dem starken Anionenaustauscherresin Dowex[®] 1x8 (Harz), ein mit Trimethylbenzylammonium funktionalisiertes Styrol-Divinylbenzol-Gel (siehe Abbildung 2), in Meerwasserproben, welche mit HCl angesäuert wurden (0.024 M HCl, pH-Wert 1.8), aufweisen.

Abbildung 2 Anionenaustauscherresin Dowex[®] 1x8



Matrix: Styrene-divinylbenzene gel,

Funktionelle Gruppe: Trimethylbenzylammonium, Partikelgröße: 200-400 mesh.

Die im Rahmen des oben genannten Projektes entwickelte Matrixabtrennungs- und Anreicherungsmethode, welche manuell bedienbar war und im „off-line“-Modus betrieben wurde, wurde im Rahmen dieser Forschungsarbeit miniaturisiert und automatisiert, um im „on-line“-Modus mit direkter Kopplung an das ICP-SFMS einen hohen Probendurchsatz zu gewährleisten. Außerdem wurde die Methodik hinsichtlich der Elemente Rhodium und Iridium erweitert.

3 Methodik

3.1 Material

Alle verwendeten Chemikalien entsprachen einem hohen Reinheitsgrad, was gerade bei der Bestimmung von Konzentrationen im Ultraspurenbereich eine wesentliche Voraussetzung darstellt. Hochreine Salpetersäure (HNO₃; double-sub-boiled 65% nitric acid of p.a. grade, Merck) und Salzsäure (HCl; double-sub-boiled 37% hydrochloric acid of p.a. grade, Merck) wurden durch zweifache „Subboil“-Destillation (Destillation knapp unter dem Siedepunkt) mit einer duoPUR Quartz Sub-boiling-Einheit (MLS Lab Systems GmbH, Leutkirch, Deutschland) aus Reagenzien preiswerterer Qualität hergestellt. Hochreines Wasser bzw. sub-boiled MQ-Wasser wurde mittels einfacher „Subboil“-Destillation aus gereinigtem Wasser (18.2 MΩ cm⁻¹; SG Water GmbH, Barsbüttel, Deutschland) hergestellt.

Zur Quantifizierung wurden zertifizierte Einzelelementstandards (single element ICP standards for trace analysis, 1000 mg/l, Merck) zur Herstellung von Standardlösungen verschiedener Konzentrationsstufen verwendet. Zur Quantifizierung mit Isotopenverdünnung wurden in den stabilen Isotopen angereicherte Standards verwendet: Silber: angereichert in ¹⁰⁹Ag (Häufigkeit = 99.41%, 99.93±1.69 µg g⁻¹; ISC Science, Oviedo, Spanien); Platin: angereichert in ¹⁹⁶Pt (Häufigkeit = 97.25%) und Pd: angereichert in ¹⁰⁸Pd (Häufigkeit = 98.25%) – beide von Science Technical Centre "Stable Isotopes" of State Scientific Centre of the Russian Federation – Institute of Physics and Power Engineering, Obninsk, Kaluga Region, Russland. Arbeitsstandards für die Isotopenverdünnung wurden durch serielle Verdünnung der Stocklösungen in 0.2 % (v/v) HCl hergestellt. Die akkuraten Konzentrationen der isotopenangereicherten Spikelösungen wurde durch die reverse Isotopenverdünnung der gravimetrisch hergestellten natürlichen Element-Standards bestimmt, wie von Kanitsar *et al.* (2003) beschrieben.

Das Anionentauscherharz Dowex™ 1-X8 (strong anion exchange resin in chloride form; 200-400 mesh; Supelco, Bellefonte, PA) wurde zur Extraktion der Analyten verwendet.

Polypropylen- (PP) und Polyethylen- (PE) Materialien (Probenahmeflaschen, Probenröhrchen, Pipettenspitzen) wurden vor (einmaligen) Gebrauch entsprechend eines Reinigungsprotokolls in Säurebädern (10% und 1% HNO₃) gereinigt und anschließend mit MQ-Wasser dreimal gespült. Zur Vermeidung von Kontaminationen wurden Probenvorbereitung und Messung unter Reinraumbedingungen (Klasse 100000 bzw.

Klasse 10000 mit Werkbänken der Klasse 100) mit Temperaturkontrolle (20 °C) und Überdruck (+ 5 Pa) durchgeführt.

3.2 Instrumentelle Voraussetzung zur Bestimmung von Rh, Pd, Ag, Ir, Pt und Au mit On-line-Anreicherung gekoppelt an ICP-SFMS.

Die Bestimmung von Rh, Pd, Ag, Ir, Pt und Au-Totalgehalten im ng L^{-1} -Bereich wurde durch eine automatisierte On-line-Anreicherungsmethode gekoppelt an ein Sektorfeld-Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma als Ionisierungsquelle (ICP-SFMS) durchgeführt. Abbildung 3 zeigt überblicksmäßig das instrumentelle Set-up.

Abbildung 3 Instrumentelles Set-Up

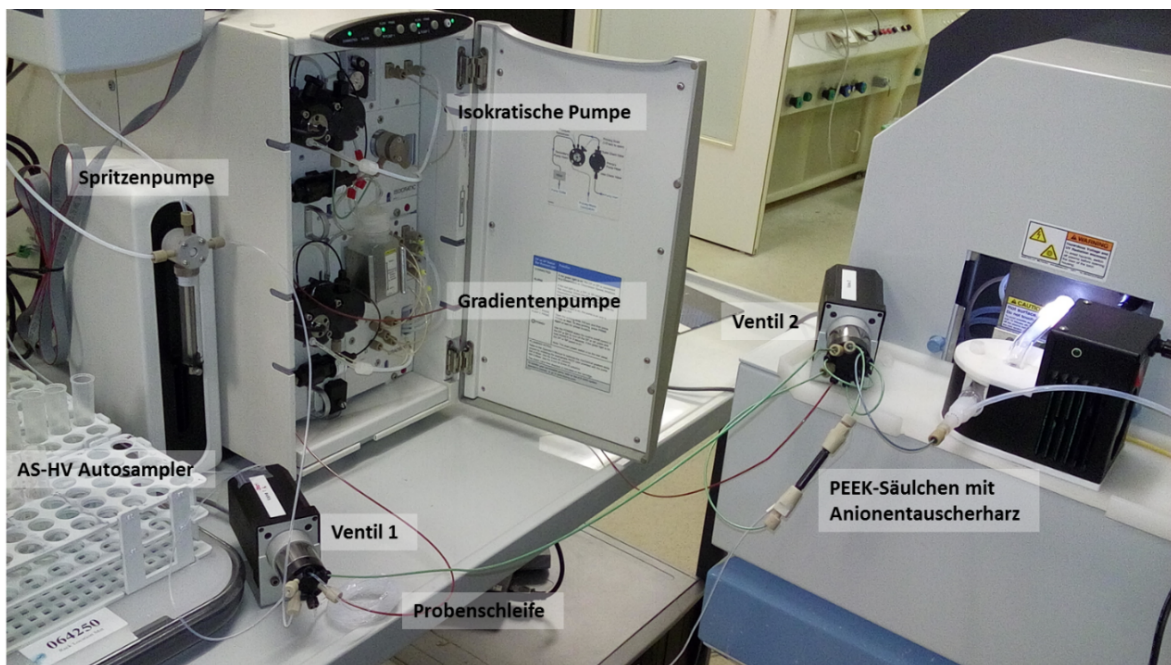


Instrumentelles Set-Up zur On-line-Anreicherung gekoppelt an ein Sektorfeld-Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma als Ionisierungsquelle (ICP-SFMS).

Dieses besteht aus einem metallfreien Autosampler (Dionex™ AS-HV high volume autosampler mit PEEK™ Nadel und Flusswegen), einer Spritzenpumpe mit einer Schrittmotor-angetriebenen 10 mL Spritze und einem Dreiwegeumschaltventil, um akkurate Volumina an Lösungen anzusaugen bzw. abzugeben und einer HPLC-Pumpe (Dionex™ ICS-3000 DP Dual Ion Chromatography Pump) mit einer isokratischen Pumpe und einer Gradientenpumpe zur Förderung von Eluenten und dergleichen. Weiters wurden je ein 6-port-2-Position-Ventil und ein 10-port-2-Position-Ventil (1/16" fittings, 0.25 mm bore) (VICI® Valco Instruments Co. Inc.) mit Polyaryletherketon- (PAEK) Statoren und VALCONE E- (PAEK/Polytetrafluorethylen- (PTFE) composite) Rotoren zur Selektion der Fließwege verwendet. Die Probenschleife (4 mL Volumen, 1 mm Innendurchmesser) bestand aus Perfluoralkoxy (PFA). Alle anderen Verschlauchungen, welche mit Probe, Eluenten und dergleichen in Berührung kamen, waren aus PEEK-Material (Dionex™; rot: 0.125 mm Innendurchmesser, grün: 0.75 mm Innendurchmesser). Alle Schlauchverbindungen wurden

mit Fittings ohne Flanschen mit PEEK- Überwurfmuttern und Klemmringen (nuts and ferrules) montiert. Ein HPLC PEEK-Säulchen (50 x 2.1 mm Innendurchmesser, 2 µm Fritte; ca. 173 µL Volumen), welches mit vorgereinigtem und in 1 % HCl (v/v) aufgeschlammten Dowex™ 1-X8 Anionentauscherharz (200 - 400 mesh Korngröße) mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe befüllt wurde, wurde verwendet, um die Analyten zu extrahieren. Die Kopplung des Anreicherungssystems mit dem ICP-SFMS erfolgte mittels einem kurzen (ca. 10 cm) PEEK-Schlauch (0.325 mm Innendurchmesser). In Abbildung 4 ist das System dargestellt.

Abbildung 4 Instrumentelles Set-Up Detailansicht



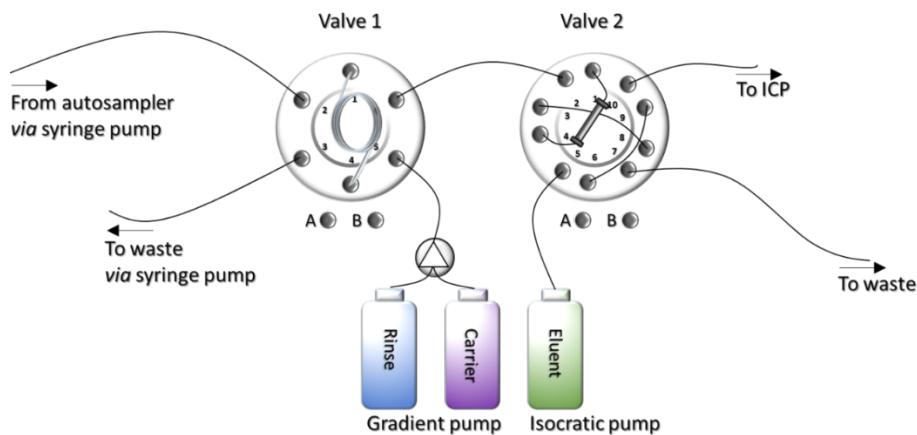
On-line-Anreicherungs- und Matrixabtrennungssystem gekoppelt an ein Sektorfeld-Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma als Ionisierungsquelle (ICP-SFMS) an der Abteilung für Analytische Chemie der BOKU.

Abbildung 5 zeigt die Verschlauchung der Ventile im Detail. Sämtliche Bestandteile des Systems sind in die HPLC-Software (Chromeleon Version 6.70, Dionex, Sunnyvale, CA, USA) eingebunden und das System ist vollautomatisiert. Über das Software-Programm werden die Ventile über unabhängige Relays geschaltet, ein weiteres Relay triggert das ICP-SFMS, um den Scan zu starten. In den Abbildungen 6 - 9 sind die einzelnen Schritte der Anreicherungsprozedur dargestellt. In einem ersten Schritt (Abbildung 6) wird die Probenschleife mit einem definierten Probevolumen (6 mL, 1.5-fache Befüllung der Schleife) gefüllt. Dies wird mit der Spritzenpumpe im sogenannten „pull-mode“ realisiert. Dabei wird die Probe mit Hilfe der Spritze in die Schleife gezogen, jedoch gelangt niemals Probelösung,

welche später auf das Säulchen geladen wird, in die Spritze. Während dieses Schrittes (Dauer ca. 3 min; 2 mL min^{-1}) wird das Anionentauscherharz (Resin) mit ultrapurem Wasser vorkonditioniert. Nachdem die Schleife gefüllt ist, schaltet Ventil 1 und die Probelösung wird mit Hilfe einer Trägerlösung (carrier; 0.2 \% (v/v) HCl), welche von der Gradientenpumpe (Kanal B) geliefert wird, mit einer Flussrate von 0.75 mL min^{-1} auf das Säulchen geladen (Abbildung 7). Anionische Metallkomplexe retentieren am Resin, während Matrixelemente abgetrennt werden. Nach Beladung des Säulchens wird dieses kurz (1 min , 1 mL/min) mit ultrapurem Wasser (Gradientenpumpe Kanal A) gespült, um verbleibende Probenreste zu entfernen

(Abbildung 8). Anschließend schaltet Ventil 2 und die am Resin retentierten Metalle werden mit einem kleinen Volumen hochkonzentrierter Säure ($4 \text{ N HNO}_3/0.5 \text{ N HCl}$), welche von der isokratischen Pumpe (0.5 mL min^{-1}) geliefert wird, im „back-flush mode“ eluiert (siehe Abbildung 9). Das Eluat wird über eine kurze Transferleitung direkt in das ICP eingebracht und die Metalle als transiente Signale gemessen.

Abbildung 5 Schematische Darstellung der on-line Anreicherungs-methode

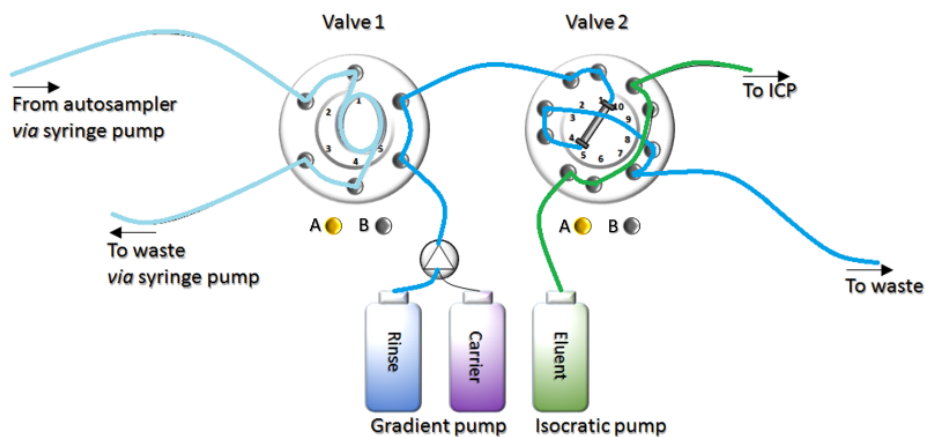


Die Messungen wurden mit dem Element 2 ICP-SFMS (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Deutschland) im on-line mode durchgeführt. Die eluierten Metalle wurden über einen PFA-Zerstäuber (MicroFlow PFA nebulizer, ESI Elemental Scientific Inc., Omaha, Nebraska) in das ICP eingebracht. Der Nebulizier wurde mit einer gekühlten, zyklischen Quarzsprühkammer (PC^3 cyclonic quartz chamber, ESI), einem Quarzinjektor und Quarztorch und Aluminiumcones (Thermo Fisher, Bremen), kombiniert. Das Gerät wurde in der niedrigsten Auflösung (Low Resolution(LR) $R = m/\Delta m$ 300 bei 5 % Peakhöhe) bedient und die Tuning-Parameter täglich optimiert, um die bestmögliche Empfindlichkeit (etwa 1000000 cps für eine Standardlösung mit $1 \mu\text{g/l In}$ in $4 \text{ N HNO}_3/0.5 \text{ N HCl}$), Oxidrate ($\text{UO/U} < 3.5\%$) und Signalstabilität zu erreichen. Die gemessenen Massen waren: ^{95}Mo , ^{103}Rh , ^{105}Pd , ^{108}Pd , ^{107}Ag ,

^{109}Ag , ^{191}Ir , ^{193}Ir , ^{195}Pt , ^{196}Pt und ^{197}Au . Die Datenaufnahme als transiente Signale wurde im E-scan mode (510 runs * 1 passes, 10% mass window, 250 samples/peak, 1 ms sample time) durchgeführt.

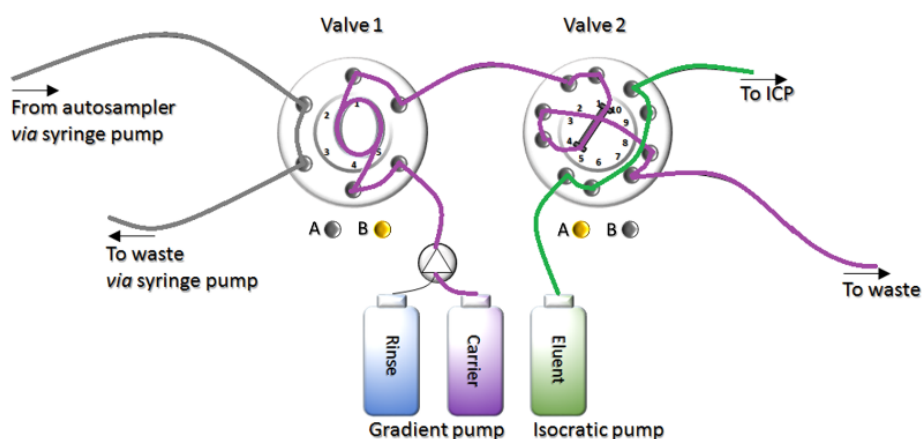
Die Chromeloen Software (Version 6.70, Dionex, Sunnyvale, CA, USA) wurde zur Integration und Evaluierung der Peakflächen der transienten Signale verwendet.

Abbildung 6 Schematische Darstellung der Flusswege während Schritt A



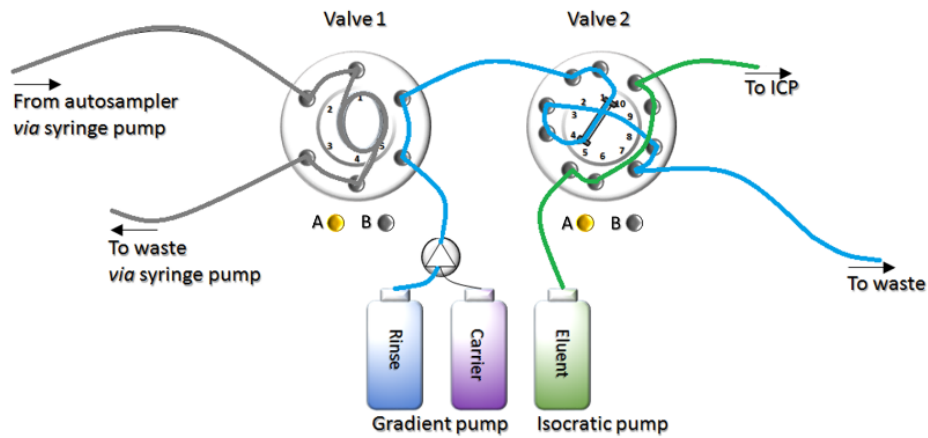
Schematische Darstellung der on-line Anreicherungs-methode mit Darstellung der Flusswege während: Schritt A Befüllen der Probeschleife und Konditionierung des Anionentauscherharzes mit ultrapurem Wasser.

Abbildung 7 Schematische Darstellung der Flusswege während Schritt B



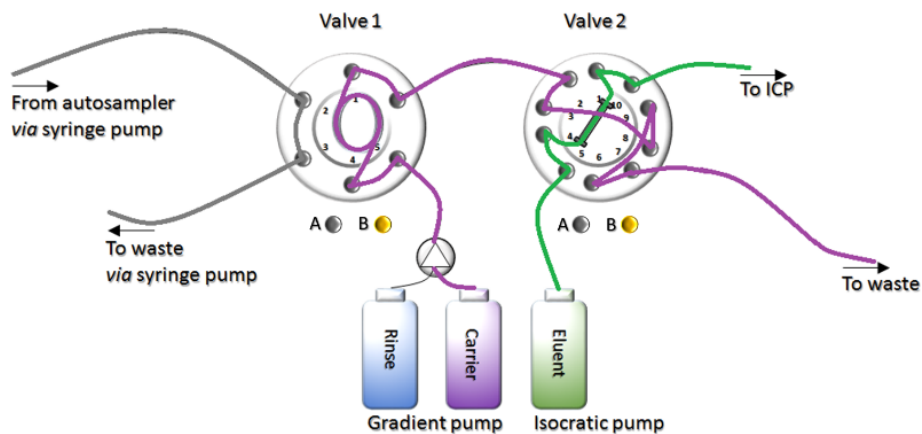
Schematische Darstellung der on-line Anreicherungs-methode mit Darstellung der Flusswege während: Schritt B Beladen des Säulchens mit Probe.

Abbildung 8 Schematische Darstellung der Flusswege während Schritt C



Schematische Darstellung der on-line Anreicherungs-methode mit Darstellung der Flusswege während: Schritt C Spülen des Säulchens mit ultrareinem Wasser.

Abbildung 9 Schematische Darstellung der Flusswege während Schritt D



Schematische Darstellung der on-line Anreicherungs-methode mit Darstellung der Flusswege während: Schritt D Elution der retentierten Metalle mit hochkonzentrierter Säure im „back-flush mode“.

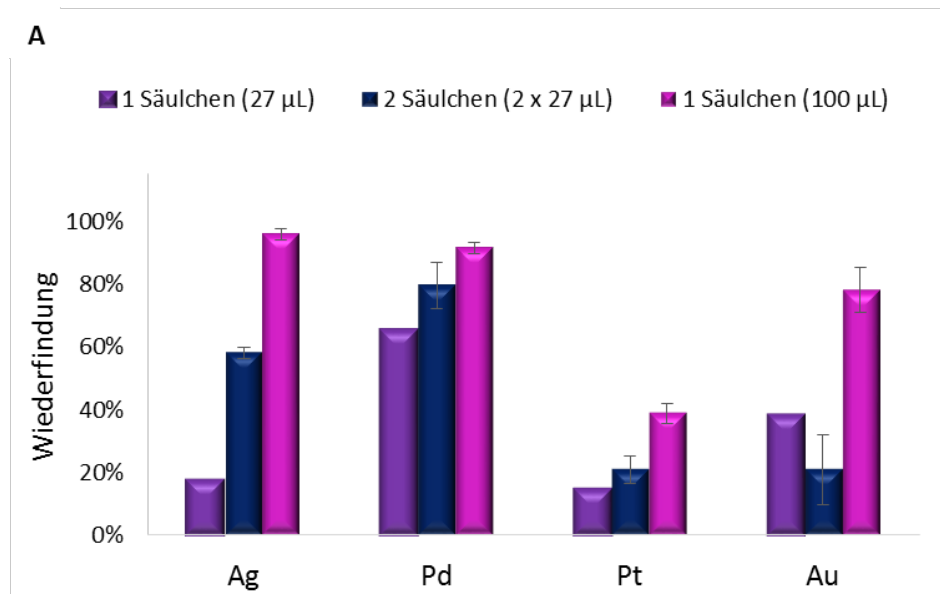
4 Ergebnisse

4.1 Optimierung der Methodik

Die ursprüngliche Methodenentwicklung wurde mit einem manuell bedienbaren Anreicherungssystem im off-line-mode ohne direkter Koppelung mit dem Massenspektrometer zur akkuraten Quantifizierung von Palladium, Silber, Platin und Gold in Meerwasserproben durchgeführt. Im Rahmen dessen wurden – neben der Verbesserung des Anreicherungssystems - eine Reihe von Experimenten zur Optimierung der Wiederfindungsraten der Analyten vorgenommen. Ein entscheidendes Kriterium für die vollständige Sorption der chlorokomplexierten Metalle unter Vermeidung einer Sättigung, war die Größe des Säulchens bzw. die Menge des darin enthaltenen AG 1-X8 Harzes in Abhängigkeit des Probenvolumens und die Korngröße. Zur Bewertung dieser Faktoren wurde das Durchbruchverhalten der Metalle analysiert. Bei der dafür angewendeten Anreicherungsprozedur wurde das Harz mit jeweils 100 mL Meerwasser (pH ca. 1.7 – 1.8, 0.024 M HCl) beladen. Die untenstehende Abbildung (Abbildung 10) zeigt den Einfluss der Säulenlänge/Füllmenge auf die Wiederfindung der Analyten. Durch Vergrößerung des Internen Säulenvolumens von 27 μL (Global FIA 2 cm mini-columns) auf 100 μL (selbstgebaute Säulchen) konnte die Wiederfindung für alle Analyten signifikant gesteigert werden, wobei der Effekt bei Silber und Gold am größten war. Zur Bestimmung des Sorptions-Durchbruchs wurden Aliquote des Effluents analysiert. Für dieses Experiment wurde Meerwasser mit unnatürlich hohen Konzentration von Palladium, Silber, Platin und Gold (ca. 250 ng/L für Ag bzw. 100 ng/L für Pd, Pt und Au) gespikt und auf das Säulchen geladen. Die in bestimmten Abständen entnommenen Effluentaliquote wurden nach entsprechender Verdünnung gemessen und Durchbruchkurven erstellt (siehe Abbildung 11). Es wurde festgestellt, dass es bei entsprechender Kapazität an Harz zu keiner Überladung kommt. Ein weiteres wichtiges Kriterium war die (nahezu) vollständige Rückgewinnung der am Anionentauscherharz retentierten Analyten. Die Elutionsbedingungen wurden unter Verwendung von Eluenten unterschiedlicher Säurezusammensetzung und –Stärke studiert. In den Abbildungen 12 und 13 sind die Elutionsprofile (3 mal je 1 g Eluat) für die Analyten nach Elution mit 2 N HNO_3 + 0.2 N HCl (Abbildung 12) und 4 N HNO_3 + 0.5 N HCl (Abbildung 13) unter Verwendung der 100 μL Säulchen dargestellt. Daraus ist klar ersichtlich, dass sich mit Erhöhung der Säurestärke generell und den Anteil der HCl im Eluenten die Wiederfindung und auch die Geschwindigkeit der Elution deutlich erhöhen. Die schwache Elution und nicht nachweisbare Konzentrationen von Platin im Effluent (siehe Abbildung 11) weist auf eine sehr hohe Affinität von Platin für das verwendete Ionentauscherharz hin. Eine vollständige Elution könnte somit nur unter

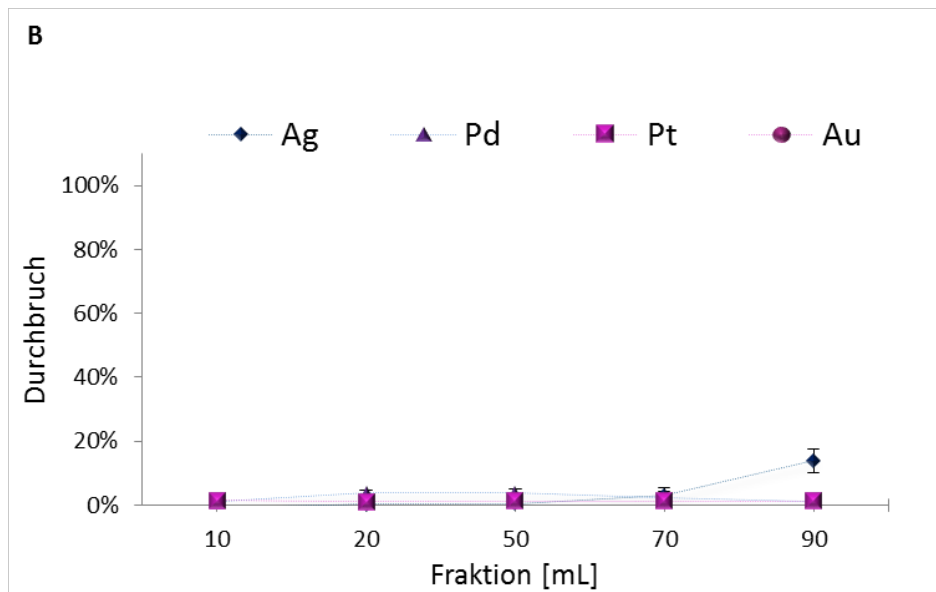
Verwendung noch höher konzentrierterer Säuren erreicht werden wie beispielsweise von Colodner *et al.* (1993) und Suzuki *et al.* (2014) gezeigt.

Abbildung 10 Erreichte Wiederfindungsraten von Ag, Pd, Pt und Au in Meerwasser bei unterschiedlichen Säulendimensionen



Erreichte Wiederfindungsraten von Ag, Pd, Pt und Au in Meerwasser bei unterschiedlichen Säulendimensionen (27 µL = ca. 24 mg AG 1-X8 Harz; 2 x 27 µL = ca. 48 mg AG 1-X8 Harz, 100 µL = ca. 90 mg AG 1-X8 Harz). Konzentrationen waren 0.1 - 100 ng/kg (Ag) bzw. 0.02 - 20 ng/kg (Pd, Pt und Au).

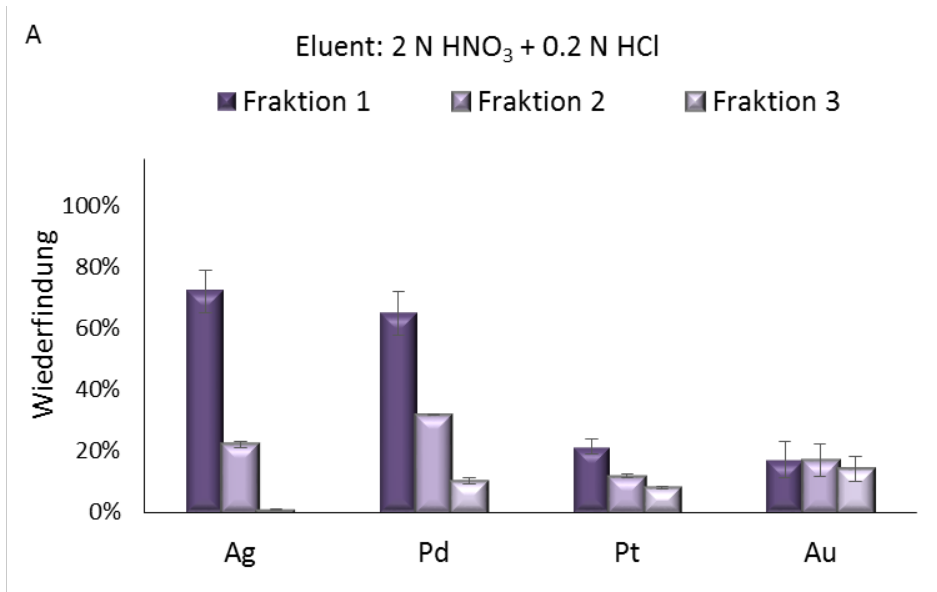
Abbildung 11 Durchbruchskurven für Ag, Pd, Pt und Au unter Verwendung der 100 µL-Säulchen



Durchbruchskurven für Ag, Pd, Pt und Au unter Verwendung der 100 µL-Säulchen. Das Meerwasser wurde mit unnatürlich hohen Konzentrationen gespikt (250 ng/L Ag und 100 ng/L Pd, Pt und Au). Die Ergebnisse repräsentieren den Mittelwert von 4 unabhängigen Replikaten \pm 1 SD. Zur Vermeidung der Überschreitung der Kapazität des Harzes für die vollständige Sorption von Ag wurde für die weiteren Experimente das Säurevolumen weiter erhöht.

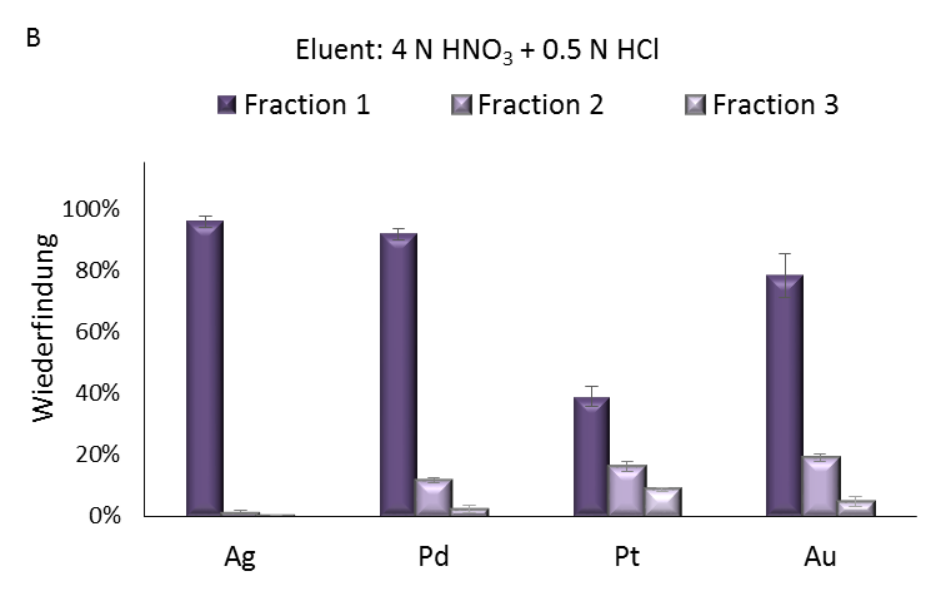
Bei Verwendung von heißer (90 - 100° C) 12 M HNO₃ bzw. 5 M HNO₃ + 5 M HClO₄ wurden Platin-Wiederfindungsraten von 80 - 100 % bzw. 75 – 90 % erreicht. Diese Protokolle verwenden allerdings für jede Probe ein neues Anionentauscherharz und das Eluat muss vor der Messung verdünnt bzw. eingedampft und in weniger hoch konzentrierten Säuren rekonstituiert werden. Dies ist einerseits sehr zeitaufwendig und fehlerbehaftet und beinhaltet andererseits ein hohes Kontaminationsrisiko, was unbedingt vermieden werden wollte. Bei der hier entwickelten off-line Anreicherungs- und Matrixabtrennungsmethode wurde ein Elutionsvolumen von 2.5 g pro 100 mL Probe gesammelt und mit ICP-SFMS direkt (ohne weitere Verdünnung) gemessen. Trotz unvollständiger Elution des Platins von dem Anionentauscherharz war die Wiederfindung sehr reproduzierbar. Die Robustheit wurde anhand Vergleiche von mehrfach durchgeführten Standardadditionskurven verifiziert und die Richtigkeit anhand der Isotopenverdünnungsanalyse validiert.

Abbildung 12 Elutionsprofile von Ag, Pd, Pt und Au, Eluent 2 N HNO₃ + 0.2 N HCl



Elutionsprofile von Ag, Pd, Pt und Au. Das Probenvolumen waren 100 mL, die Säurestärke des Eluentes 2 N HNO₃ + 0.2 N HCl. Das Elutionsvolumen war 3 mal je 1 g. Die Ergebnisse repräsentieren den Mittelwert von 4 unabhängigen Replikaten ± 1 SD

Abbildung 13 Elutionsprofile von Ag, Pd, Pt und Au, Eluent 4 N HNO₃ + 0.5 N HCl



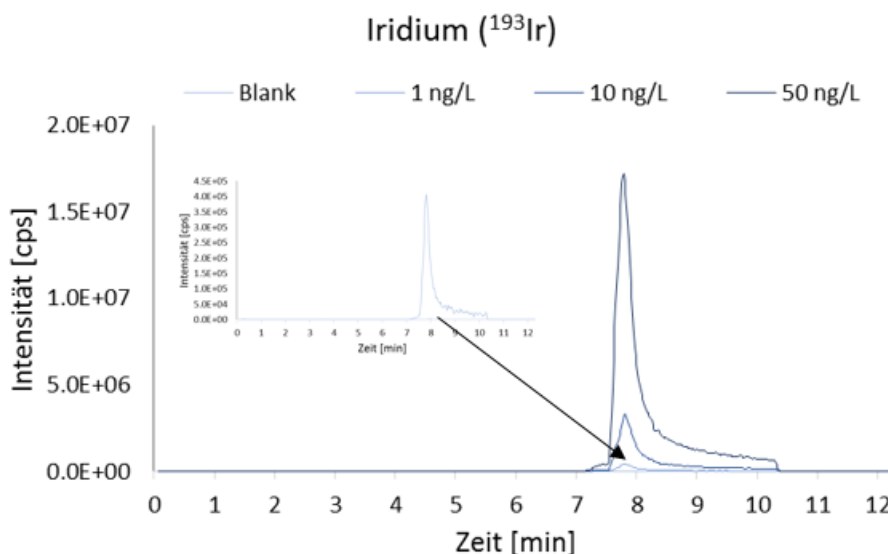
Elutionsprofile von Ag, Pd, Pt und Au. Das Probenvolumen waren 100 mL, die Säurestärke des Eluentes 4 N HNO₃ + 0.5 N HCl. Das Elutionsvolumen war 3 mal je 1 g. Die Ergebnisse repräsentieren den Mittelwert von 4 unabhängigen Replikaten ± 1 SD.

Detaillierte Informationen zu dieser Methode und deren Anwendung zur Bestimmung von Silber und Platin in Meerwasserproben wurden von Fischer *et al.* (2018) publiziert.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, war das Ziel dieser Forschungsarbeit, welche als Erweiterung des BMNT-Projektes „Mineral- und Heilwässer Österreichs“ (Elster *et al.* 2018) durchgeführt wurde, die **Miniaturisierung und Automatisierung und Bedienbarkeit im „on-line“-Modus** mit direkter Kopplung an das ICP-SFMS zur Analytik von Edelmetallen in Grundwässern unterschiedlichen Mineralisierungsgrades. Die nunmehr gewonnene Kenntnis bezüglich des Verhaltens der Analyten Silber, Palladium, Platin und Gold an dem verwendeten Anionenaustauscherharz betreffend Rückhaltevermögen, Kapazität des Harzes, Durchbruchverhalten, Elutionsbedingungen und Regeneration konnten direkt auf die neue Methode übertragen werden. Da auch Rhodium und Iridium in Meerwasser bzw. natürlichen Gewässern – abhängig von den Konzentrationen der Liganden bzw. in einem salzsaurem Medium durch Zugabe/Stabilisierung mit HCl (typisch für Meerwasser: 0.024 M HCl, pH 1.7 -1.8) - anionische Chloro-Komplexe bilden, wurde die neue Methode hinsichtlich dieser Metalle erweitert.

In Abbildung 14 ist das Elutionsprofil von Iridium (gemessen als ^{193}Ir) bei verschiedenen Konzentrationen (0 ng/L, 1 ng/L, 10 ng/L und 50 ng/L in 0.2% (v/v) HCl) dargestellt. Abbildung 15 zeigt die Elutionsprofile von Rhodium (^{103}Rh), Palladium (^{105}Pd), Silber (^{107}Ag), Iridium (^{193}Ir), Platin (^{195}Pt) und Gold (^{197}Au) einer 10 ng/L Standardlösung in 0.2% (v/v) HCl um die unterschiedliche Empfindlichkeit bzw. Wiederfindung zu veranschaulichen.

Abbildung 14 Elutionsprofil von Iridium (^{193}Ir)



Elutionsprofil von Iridium (^{193}Ir): Konzentrationen: 0 ng/L, 1 ng/L, 10 ng/L und 50 ng/L in 0.2% (v/v) HCl.

Die Chromatogramme für jede Probe waren 12 min lang (der Scan startet automatisch, nachdem Ventil 1 geschaltet hat und das Säulchen mit Probe beladen wird) und bestehen aus:

0 – 7 min: Basislinie

(Beladen des Säulchens mit 4 mL Probe bei einer Flussrate von 0.75 mL/min und Spülen mit Wasser bei 1 mL/min).

7 – 10.5 min: Elution

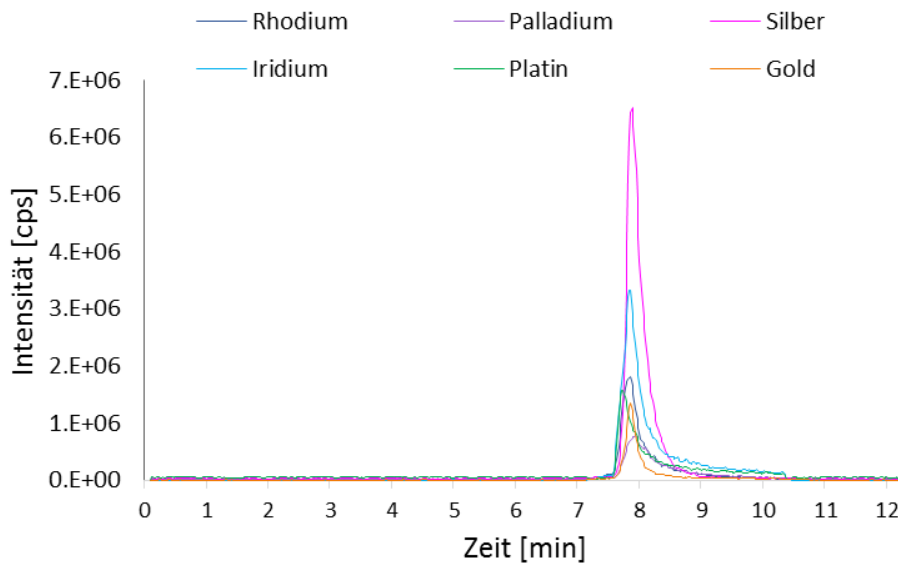
(ca. 60 s Peakintegration und nachfolgende „Auswaschzeit“ bei 0.5 mL/min mit Eluent)

10.5 – 12 min: Basislinie

(Regeneration des Harzes mit Wasser bei 1 mL/min)

Inklusive Waschen der Autosamplernadel und –Kapillare (75 s) und Befüllen der Probeschleife (200 s) dauert eine Messung ca. 16.6 min. Berechnet aus dem Volumen der Probe (4 mL) und der Peakweite (ca. 50 – 60 s) können mit diesem Set-up Anreicherungs-faktoren von 8 – 10 erreicht werden. Unter Berücksichtigung der komplexen Matrix der zu analysierenden Grundwasserproben, für die diese Methode eingesetzt werden wird und der dadurch erforderlichen Verdünnung, wenn diese im „continuous mode“ gemessen werden würden, sollte diese Methode theoretisch 100 mal empfindlicher sein.

Abbildung 15 Elutionsprofile der Analyten und deren Empfindlichkeit bei einer Konzentration von 10 ng/L



Elutionsprofile der Analyten und deren Empfindlichkeit bei einer Konzentration von 10 ng/L (10 ng/L Standardlösung in 0.2% (v/v) HCl). In Klammer sind die gemessenen Isotope, deren Häufigkeit sowie die 1. Ionisierungsenergie in Elektronenvolt (eV) angegeben: Rhodium (^{103}Rh ; 100%, 7.46V), Palladium (^{105}Pd ; 22.3%, 8.34 eV), Silber (^{107}Ag ; 51.8%, 7.576 eV), Iridium (^{193}Ir ; 62,7%, 9.1 eV), Platin (^{195}Pt ; 33.8%, 9.0 eV) und Gold (^{197}Au ; 100%, 9.225 eV).

4.2 Quantifizierung

Zur Quantifizierung mittels externer Kalibration wurde ein zertifizierter Multielementstandard (IV-Stock 28, Inorganic Ventures) zur Herstellung der Kalibrationsstandards verwendet. Die Kalibrationsstandards wurden aus der zertifizierten Stocklösung durch serielle gravimetrische Verdünnung in 0.2 % (v/v) HCl hergestellt. Der Kalibrationsbereich lag von 0.05 ng/L – 80 ng/L. In den Abbildungen 16 - 18 sind die Kalibrationskurven von Rhodium, Gold und Iridium dargestellt.

Abbildung 16 Kalibrationskurve von Rhodium

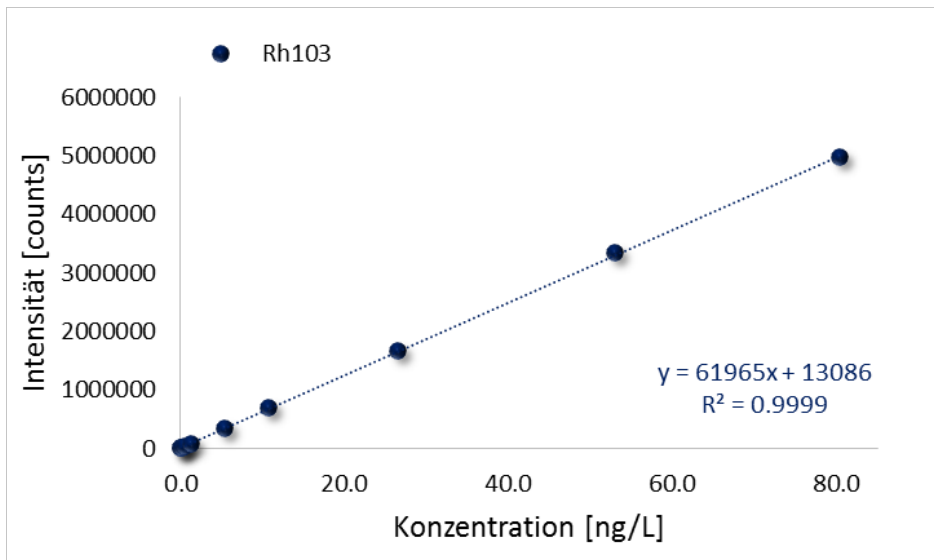


Abbildung 17 Kalibrationskurve von Gold

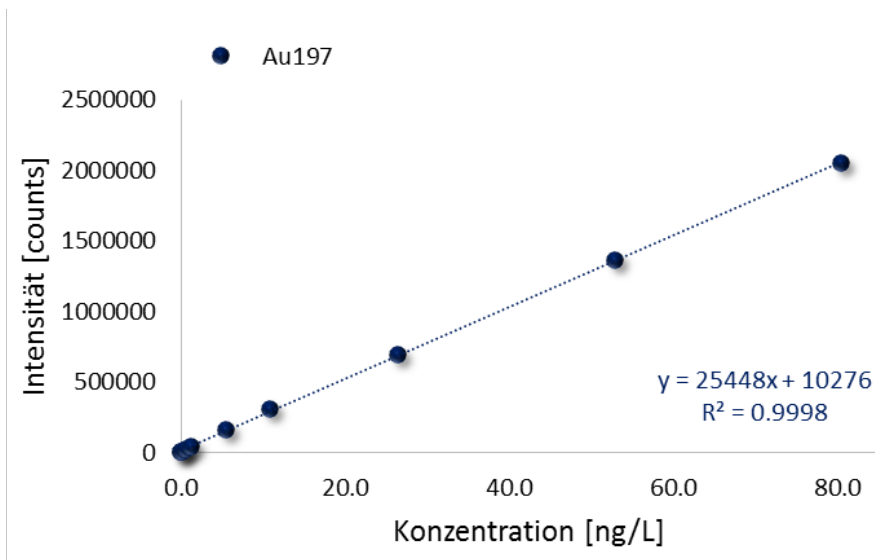
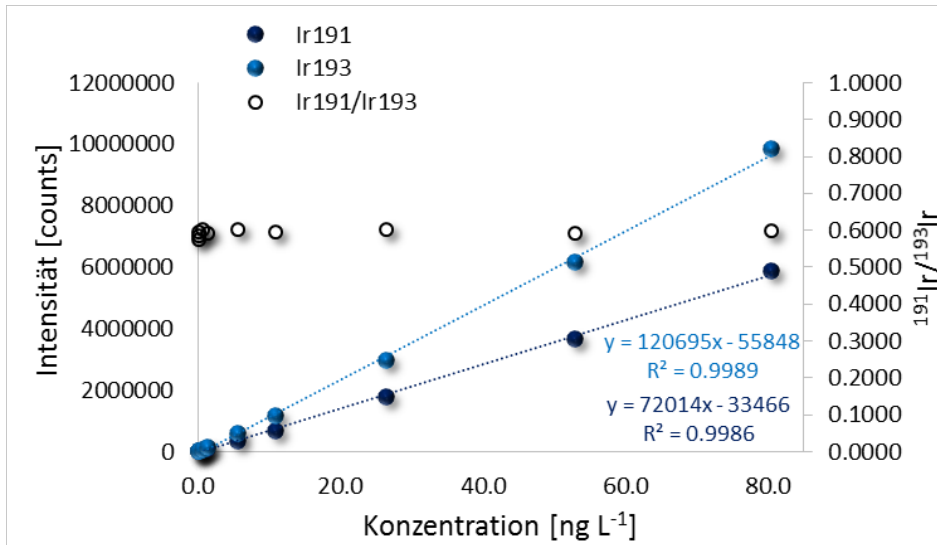


Abbildung 18 Kalibrationskurven von Iridium



Zusätzlich wurden Palladium, Silber und Platin mittels Isotopenverdünnungsanalyse (IDA) quantifiziert. Es ist zu beachten, dass Rhodium und Gold aufgrund der mono-isotopischen Charakteristik nicht durch IDA analysiert werden können. Die Arbeitsstandards für die Isotopenverdünnung wurden durch serielle Verdünnung der Stocklösungen in 0.2 % (v/v) HCl hergestellt. Die akkuraten Konzentrationen der isotopeangereicherten Spikes wurden durch die reverse Isotopenverdünnung der gravimetrisch hergestellten natürlichen Standards, welche aus zertifizierten Einzelstandards (siehe Kapitel 3.1) hergestellt wurden, bestimmt. Zur Berechnung der Konzentrationen wurde untenstehende Gleichung verwendet (siehe Gleichung 1).

Der Vorteil dieser Methode ist, dass nur das Isotopenverhältnis der isotopeangereicherten Probe gemessen wird und nicht die absolute Konzentration. Verluste durch Wandabsorption, unvollständige Retention bzw. Elution und andere Effekte, beispielsweise Matrixeffekte, beeinflussen somit das Ergebnis nicht, vorausgesetzt, es besteht ein Gleichgewicht zwischen natürlichen und angereicherten Isotopen.

$$c_x = c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{(R_y - R_b)}{(R_b - R_x)} \cdot \frac{f_y}{f_x}$$

Gleichung 1

c_x : Konzentration in der Probe [mol/g]

c_y : Konzentration im Spike [mol/g]

m_x : Gewicht der Probe im Blend [g]

m_y : Gewicht des Spikes im Blend [g]

R_y : Zertifiziertes Isotopenverhältnis im Spike

R_b : Gemessenes Isotopenverhältnis im Blend

R_x : Natürliches Isotopenverhältnis

f_x : Abundanz des angereicherten Isotopes in der Probe

f_y : Abundanz des angereicherten Isotopes im Spike

Gleichung 1 beschreibt, wie die gesuchte Analytkonzentration in der Probe berechnet wird. Hierbei sind f_x und f_y die bekannten Häufigkeiten der angereicherten Isotope in der Probe bzw. im Spike und c_y die bekannte Menge an Spikeatomen, während c_x die unbekannte Menge an Analytatomen in der Probe ist. R_y und R_x sind die Isotopenverhältnisse der Isotope A und B (z. B. ^{195}Pt und ^{196}Pt) in Spike und Probe und m_y und m_x die entsprechenden Einwaagen. Die Messgröße ist somit R_b , das Isotopenverhältnis in der Mischung. c_x , die gesuchte Größe, kann nun leicht berechnet werden.

4.3 Matrixeinflüsse

Ein wichtiger Einflussfaktor für die Komplexbildung und somit für das Retentionsverhalten der Analyten kann auch der Matrixgehalt (Gehalt und Zusammensetzung der Liganden und natürlicher organischer Säuren) sein. Die Methodik wurde ursprünglich für die Analytik von Silber, Palladium, Platin und Gold in Meerwasser entwickelt und validiert. Durch den hohen und relativ konstanten Gehalt an Chlorid (546 mmol/kg Cl^- = ca. 19.25 g/kg; durchschnittliche Salinität 35 g/kg) ist das Komplexbildungsverhalten klar definiert und prinzipiell liegen die Edelmetalle entweder als anionische Chloro- bzw. Hydroxo-Komplexe vor und die Bildung der jeweiligen Spezies ist eine Funktion des pH-Wertes. Publierte Studien zeigen den Einfluss der Salinität bzw. der Total-Chloridkonzentration auf das Retentionsverhalten von Silber am Anionentauscherharz Dowex™ 1-X8. Barriada *et al.* (2007) stellten fest, dass in Gewässern niedrigerer Salinität (Flüßmündungswasser, Flusswasser; ca. 20 mM Cl^-) der Gehalt an negativ geladenen Silberkomplexen geringer ist und somit ein geringerer Anteil an Silber am Anionentauscherharz retentiert wird (siehe Abbildung 19)

Abbildung 19 Einfluss der Salinität auf die Peakarea von Silber

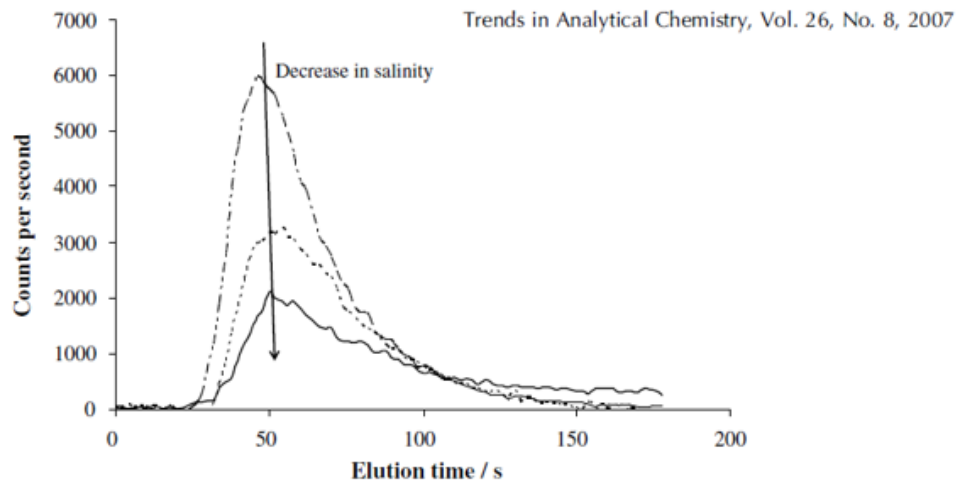
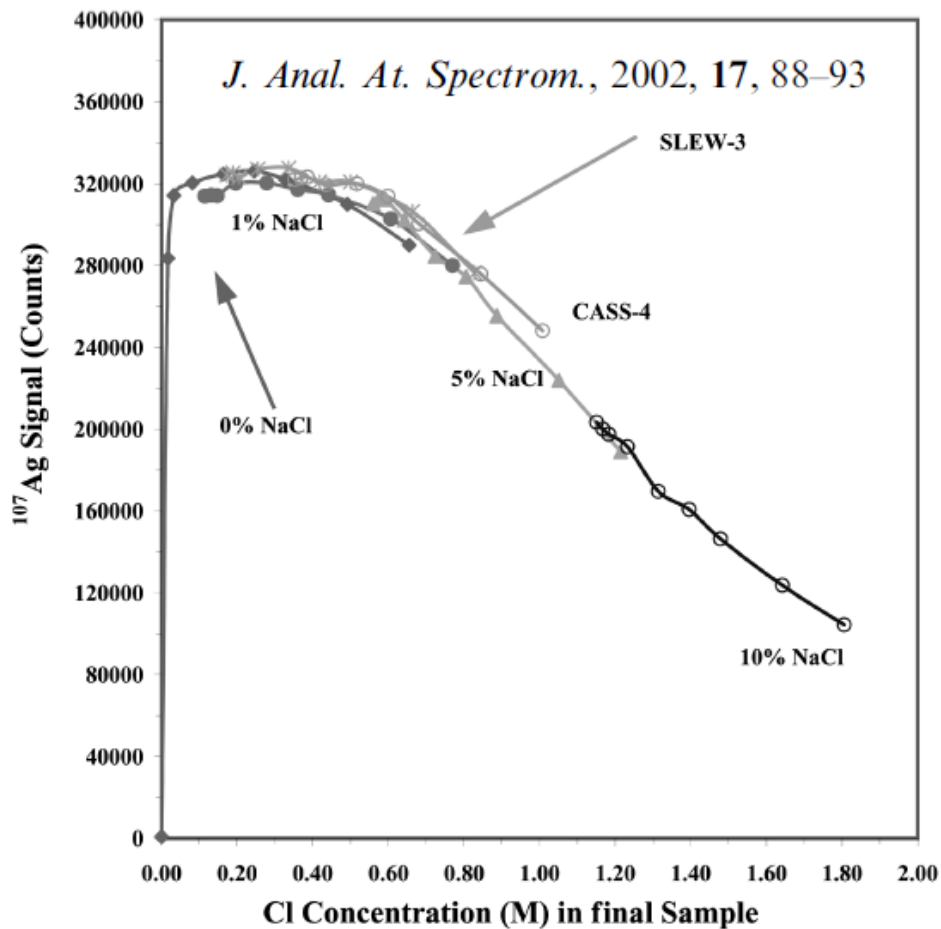


Figure 3. Effect of salinity on the elution peak area for samples with a conductivity of 59.2 mS/cm (---), 36.1 mS/cm (- · - · -) and 1.6 mS/cm (—).

Quelle: Barriada J. L. 2007

Ähnliche Ergebnisse wurden in einer Publikation von Yang & Sturgeon (2002) erzielt. Demnach ist das Retentionsverhalten von Silber am Anionentauscherharz AG 1-X bei einer Total-Cl⁻ - Konzentration im Bereich von 0.05 - 0.50 M am effizientesten. Das Rückhaltevermögen war sowohl bei geringerer als auch bei höherer Total-Cl⁻ - Konzentration aufgrund einer inkompletten Bildung der Silber-Chloro-Komplexe bzw. der Konkurrenz mit überschüssigen Cl⁻ an den Bindungsgruppen des Harzes erniedrigt (siehe Abbildung 20).

Abbildung 20 Einfluss der Cl⁻ - Konzentration auf die Peakarea von Silber



Quelle: Yang & Sturgeon (2002)

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit getestet, inwieweit die unterschiedliche Konzentration an vor allem Cl⁻ Einfluss auf die Wiederfindung der Analyten hat. Für dieses Experiment wurde die Probe US 12 (Abtenau, Annen Quelle), welche im Rahmen des BMNT-Projektes „Mineral- und Heilwässer Österreichs“ (Elster *et al.* 2018) analysiert wurde, herangezogen. Bei dieser Probe wurde der höchste Mineralisierungsgrad festgestellt. Der Cl⁻ - Gehalt lag bei 2009 mg/L und die Leitfähigkeit bei 9350 μ S/cm. Diese Probe wurde unverdünnt (100% Matrixgehalt) bzw. entsprechend 1:2 (50% Matrixgehalt und 1:10 (10% Matrixgehalt) mit ultrapurem Wasser verdünnt (alle Aliquote wurden mit 0.2% (v/v) HCl angesäuert), für diese Experimente herangezogen. Zusätzlich wurde eine 0.2% (v/v) HCl-Lösung (0% Matrixgehalt) hergestellt. Alle Aliquote wurden mit Multielementstandards vier verschiedener Konzentrationen (Endkonzentration in der Probe: 1 ng/L, 5 ng/L, 10 ng/L und 25 ng/L) gespikt und analysiert. Nach entsprechender Integration der Peakflächen wurde Kalibrationsgeraden erstellt. In Tabelle 2 werden Steigung, Achsenabschnitt und Korrelationskoeffizient (R^2) der Kalibrationsgeraden (0 – 25 ng/L) der gemessenen Isotope in unterschiedlichen Matrixgehalten gezeigt. In den Abbildungen 21 - 26 sind die

Kalibrationsgeraden dargestellt. Relativ zu einer „reinen“ HCl-Lösung (0% Matrixgehalt) konnten bei Silber (^{107}Ag : 97 – 103%), Iridium (^{193}Ir ; 98 – 104%), und Gold (^{197}Au : 96 – 98%) keine sehr großen Unterschiede in der Empfindlichkeit festgestellt werden. Bei Rhodium wurde ein signifikanter Anstieg der Signalintensität mit höheren Matrixgehalt detektiert. Bei 100% Matrixgehalt lag die Wiederfindung bei 120%. Der umgekehrte Effekt wurde bei Platin festgestellt. Je höher der Matrixgehalt war, desto geringer die Signalintensität (^{195}Pt : 97 – 74%). Eine gegensätzliche Auswirkung des Matrixgehaltes wurde bei den gemessenen Palladiumisotopen festgestellt. Während es bei ^{105}Pd zu einer Abnahme (- 20%) der Signalintensität kam, erhöhte sich diese bei ^{106}Pd (+20%) mit höherem Matrixanteil. Dieses Ergebnis ist jedoch höchstwahrscheinlich auf die Bildung von Interferenzen, welche auf der Masse ^{106}M gemessen werden, zurückzuführen. Bei der Quantifizierung von Palladium wird entweder nur das Isotop ^{105}Pd (bei Quantifizierung mittels externer Kalibrierung) bzw. das Isotopenverhältnis von $^{105}\text{Pd}/^{108}\text{Pd}$ (bei der IDA) herangezogen. Im letzteren Fall sollte dieser Matrixeffekt kompensiert werden.

Tabelle 2 Steigung, Achsenabschnitt und Bestimmtheitsmaß (R^2) der Kalibrationsgeraden (0 – 25 ng/L) der gemessenen Isotope in unterschiedlichen Matrixgehalten

| Isotop | Matrix* | Steigung | Achsenabschnitt | R^2 | RSD der Steigung (0-100%) | Wiederfindung relativ zu 0% |
|-------------------|---------|----------|-----------------|--------|---------------------------|-----------------------------|
| ^{103}Rh | 0% | 1866 | 215 | 0.9997 | 8% | |
| | 10% | 2025 | 1051 | 0.9997 | | 109% |
| | 50% | 2060 | 4825 | 0.9997 | | 110% |
| | 100% | 2247 | 8464 | 0.9991 | | 120% |
| ^{105}Pd | 0% | 1163 | -200 | 0.9993 | 13% | |
| | 10% | 1182 | 1082 | 0.9953 | | 102% |
| | 50% | 944 | 4161 | 0.9981 | | 81% |
| | 100% | 926 | 7284 | 0.9975 | | 80% |
| ^{106}Pd | 0% | 1187 | 42 | 0.9996 | 9% | |
| | 10% | 1403 | 1523 | 0.9991 | | 118% |
| | 50% | 1476 | 4646 | 0.9998 | | 124% |
| | 100% | 1432 | 5749 | 0.9995 | | 121% |

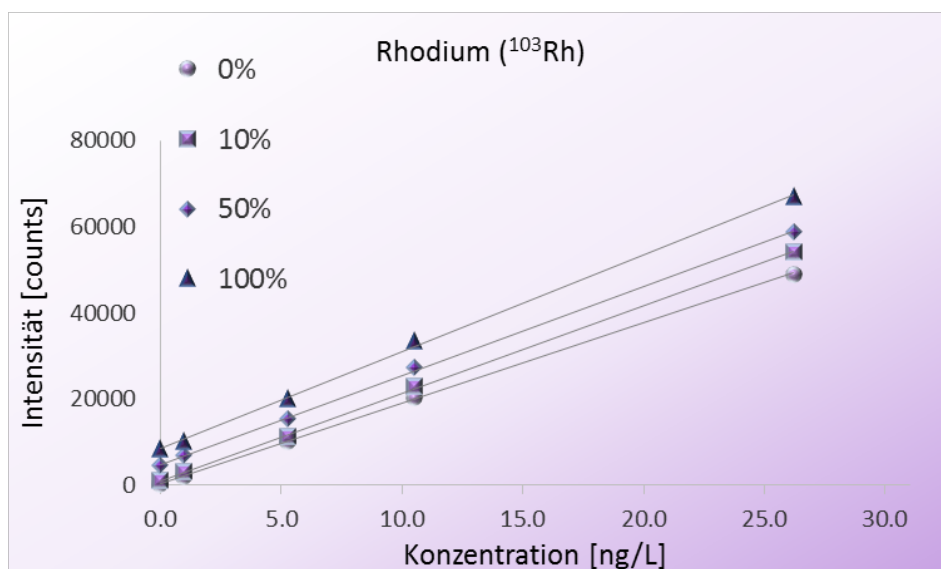
| Isotop | Matrix* | Steigung | Achsenabschnitt | R ² | RSD der Steigung (0-100%) | Wiederfindung relativ zu 0% |
|-------------------|---------|----------|-----------------|----------------|---------------------------|-----------------------------|
| ¹⁰⁷ Ag | 0% | 3562 | 353 | 1.0000 | 3% | |
| | 10% | 3665 | 904 | 0.9999 | | 103% |
| | 50% | 3454 | 935 | 1.0000 | | 97% |
| | 100% | 3517 | 1324 | 1.0000 | | 99% |
| ¹⁰⁹ Ag | 0% | 3282 | 557 | 0.9999 | 2% | |
| | 10% | 3334 | 891 | 0.9999 | | 102% |
| | 50% | 3203 | 664 | 0.9999 | | 98% |
| | 100% | 3275 | 309 | 0.9998 | | 100% |
| ¹⁹¹ Ir | 0% | 2046 | -319 | 0.9997 | 3% | |
| | 10% | 1962 | 110 | 0.9993 | | 96% |
| | 50% | 1897 | -440 | 0.9977 | | 93% |
| | 100% | 1912 | -778 | 0.9940 | | 93% |
| ¹⁹³ Ir | 0% | 3182 | 182 | 0.9998 | 2% | |
| | 10% | 3295 | 195 | 0.9990 | | 104% |
| | 50% | 3123 | -515 | 0.9987 | | 98% |
| | 100% | 3239 | -1403 | 0.9940 | | 102% |
| ¹⁹⁵ Pt | 0% | 998 | 2072 | 0.9953 | 15% | |
| | 10% | 963 | 2022 | 0.9961 | | 97% |
| | 50% | 787 | 1915 | 1.0000 | | 79% |
| | 100% | 733 | 1871 | 0.9989 | | 74% |
| ¹⁹⁶ Pt | 0% | 686 | 1524 | 0.9963 | 12% | |
| | 10% | 761 | 775 | 0.9906 | | 111% |
| | 50% | 625 | 811 | 1.0000 | | 91% |
| | 100% | 574 | 1289 | 0.9933 | | 84% |

| Isotop | Matrix* | Steigung | Achsenabschnitt | R ² | RSD der Steigung (0-100%) | Wiederfindung relativ zu 0% |
|-------------------|---------|----------|-----------------|----------------|---------------------------|-----------------------------|
| ¹⁹⁷ Au | 0% | 875 | 102 | 0.9992 | 2% | |
| | 10% | 840 | 299 | 0.9996 | | 96% |
| | 50% | 855 | 238 | 0.9997 | | 98% |
| | 100% | 853 | 97 | 0.9990 | | 97% |

0% entspricht einer Blindwertlösung (0.2% (v/v) HCl), 100% entspricht einem Mineralisierungsgrad (Summe der Hauptkationen Ca, Mg, Na und K) von etwa 2400 mg/L (Probe US 12).

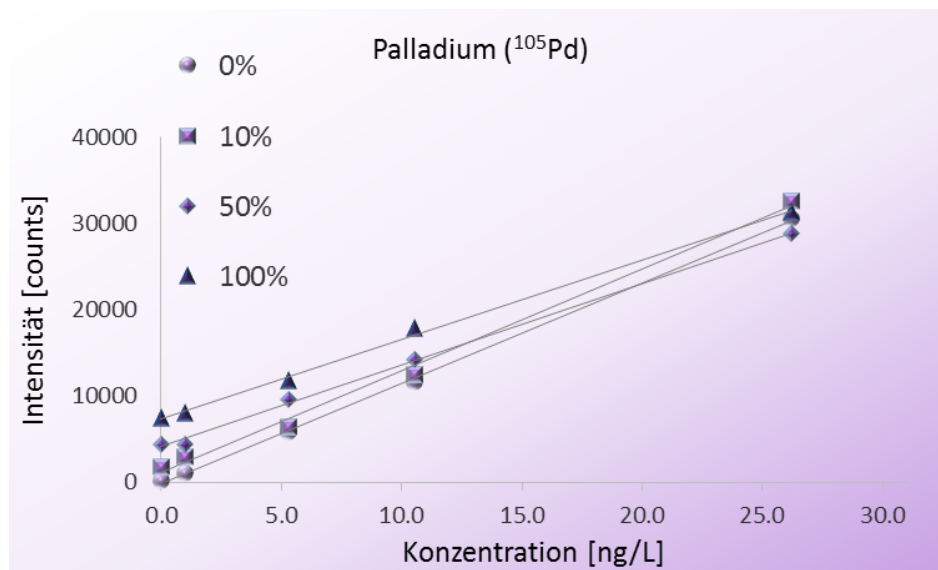
In der Tabelle wird anhand der Steigung der Standardadditionskurven die Empfindlichkeit der gemessenen Analyten in unterschiedlichen Matrices dargestellt. 0% Matrix entspricht einer Blindwertlösung (0.2% (v/v) HCl), 100% entspricht einem Mineralisierungsgrad (Summe der Hauptkationen Ca, Mg, Na und K) von etwa 2400 mg/L. Die Wiederfindung relativ zu einer Matrixfreien Probe erhöht sich bei Rhodium und Palladium (106Pd Isotop) mit steigendem Matrixgehalt um ca. 20%, während sie bei Palladium (105Pd Isotop) und Platin mit steigendem Matrixgehalt sinkt. Keine signifikanten Effekte wurden bei Silber, Iridium und Gold festgestellt.

Abbildungung 21 Kalibrationsgeraden der Analyten in unterschiedlichen Matrices für Rhodium



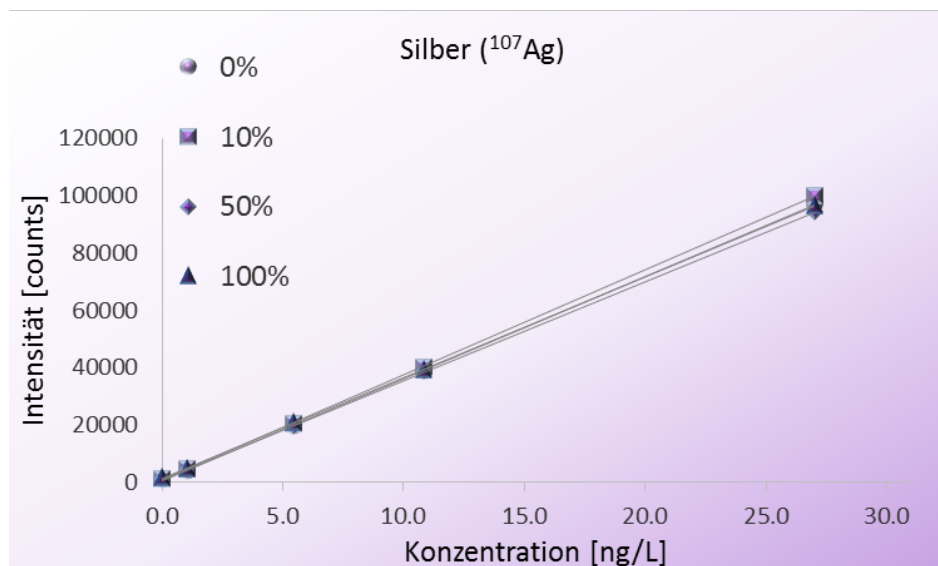
Kalibrationsgeraden der Analyten in unterschiedlichen Matrices. 0% entspricht einer Blindwertlösung (0.2% (v/v) HCl), 100% entspricht einem Mineralisierungsgrad (Summe der Hauptkationen Ca, Mg, Na und K) von etwa 2400 mg/L (Probe US 12). Diese Probe wurde mit 0.2% (v/v) HCl entsprechend verdünnt. Die Kenngrößen der Kalibrationsgeraden sind in Tabelle 2 angeführt.

Abbildung 22 Kalibrationsgeraden der Analyten in unterschiedlichen Matrices für Palladium



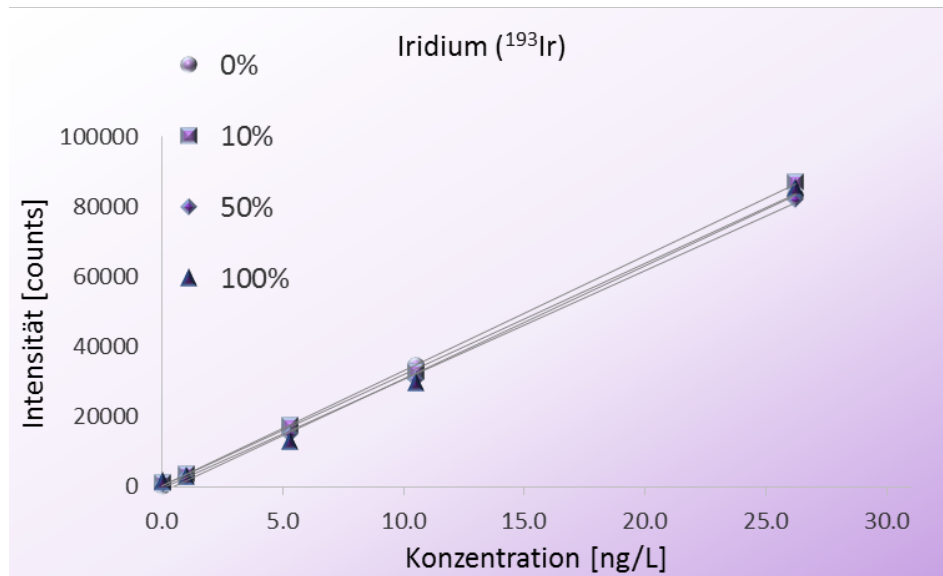
Kalibrationsgeraden der Analyten in unterschiedlichen Matrices. 0% entspricht einer Blindwertlösung (0.2% (v/v) HCl), 100% entspricht einem Mineralisierungsgrad (Summe der Hauptkationen Ca, Mg, Na und K) von etwa 2400 mg/L (Probe US 12). Diese Probe wurde mit 0.2% (v/v) HCl entsprechend verdünnt. Die Kenngrößen der Kalibrationsgeraden sind in Tabelle 2 angeführt.

Abbildung 23 Kalibrationsgeraden der Analyten in unterschiedlichen Matrices für Silber



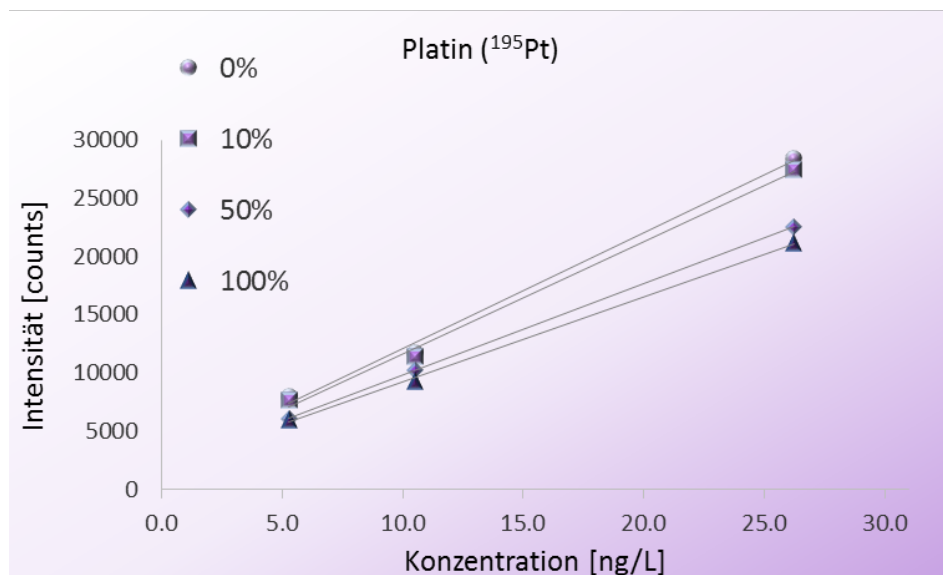
Kalibrationsgeraden der Analyten in unterschiedlichen Matrices. 0% entspricht einer Blindwertlösung (0.2% (v/v) HCl), 100% entspricht einem Mineralisierungsgrad (Summe der Hauptkationen Ca, Mg, Na und K) von etwa 2400 mg/L (Probe US 12). Diese Probe wurde mit 0.2% (v/v) HCl entsprechend verdünnt. Die Kenngrößen der Kalibrationsgeraden sind in Tabelle 2 angeführt.

Abbildung 24 Kalibrationsgeraden der Analyten in unterschiedlichen Matrices für Iridium



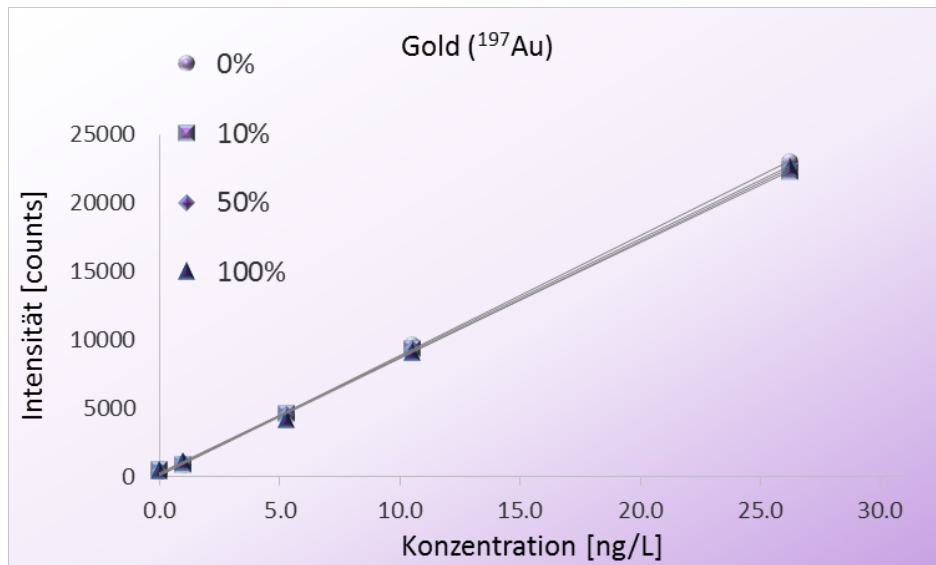
Kalibrationsgeraden der Analyten in unterschiedlichen Matrices. 0% entspricht einer Blindwertlösung (0.2% (v/v) HCl), 100% entspricht einem Mineralisierungsgrad (Summe der Hauptkationen Ca, Mg, Na und K) von etwa 2400 mg/L (Probe US 12). Diese Probe wurde mit 0.2% (v/v) HCl entsprechend verdünnt. Die Kenngrößen der Kalibrationsgeraden sind in Tabelle 2 angeführt.

Abbildung 25 Kalibrationsgeraden der Analyten in unterschiedlichen Matrices für Platin



Kalibrationsgeraden der Analyten in unterschiedlichen Matrices. 0% entspricht einer Blindwertlösung (0.2% (v/v) HCl), 100% entspricht einem Mineralisierungsgrad (Summe der Hauptkationen Ca, Mg, Na und K) von etwa 2400 mg/L (Probe US 12). Diese Probe wurde mit 0.2% (v/v) HCl entsprechend verdünnt. Die Kenngrößen der Kalibrationsgeraden sind in Tabelle 2 angeführt.

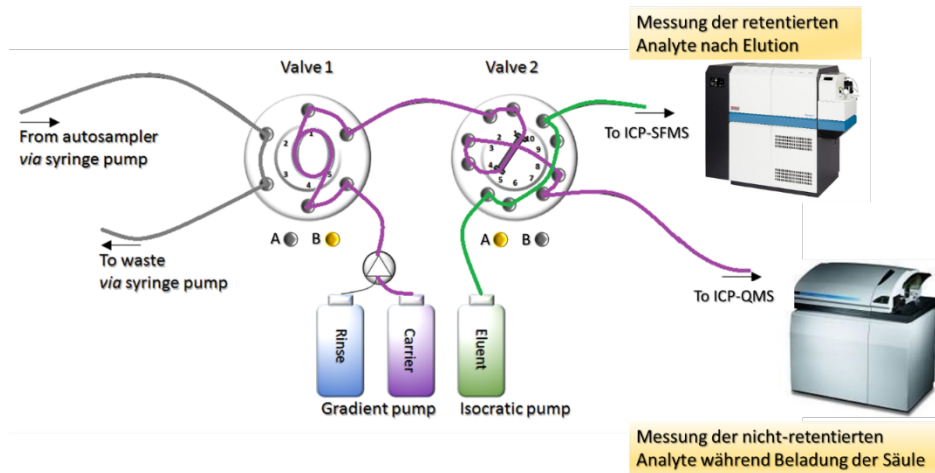
Abbildung 26 Kalibrationsgeraden der Analyten in unterschiedlichen Matrices für Gold



Kalibrationsgeraden der Analyten in unterschiedlichen Matrices. 0% entspricht einer Blindwertlösung (0.2% (v/v) HCl), 100% entspricht einem Mineralisierungsgrad (Summe der Hauptkationen Ca, Mg, Na und K) von etwa 2400 mg/L (Probe US 12). Diese Probe wurde mit 0.2% (v/v) HCl entsprechend verdünnt. Die Kenngrößen der Kalibrationsgeraden sind in Tabelle 2 angeführt.

Zur weiteren Beurteilung dieses Ergebnisses wurde auch das Durchbruchverhalten der Analyten analysiert. Der Einfachheit halber – um keine Aliquote sammeln zu müssen – wurde das Anreicherungssystem noch direkt mit dem ICP-QMS gekoppelt (siehe Abbildung 27). Somit konnten zeitgleich (während der Prozessierung der gleichen Probe) zum einen die nicht-retentierten Analyten während der Beladung des Säulchens und zum anderen die retentierten Analyten während der Elution gemessen werden. Für dieses Experiment wurden Aliquote unterschiedlichen Matrixgehaltes (0%, 10%, 50% und 100%) mit einer Multielementstandardlösung volumetrisch gespikt um eine Konzentration der Analyten von jeweils 10 ng/L zu erreichen. Jeweils 1 Replikat wurde zusätzlich noch mit dem Isotopenverdünnungsspike zur Quantifizierung versetzt und anschließend analysiert. In Abbildung 28 und Abbildung 29 sind die Chromatogramme von Rhodium (^{103}Rh) und Palladium (^{105}Pd) des Effluent, welche mit ICP-QMS gemessen wurden, dargestellt. Bei Rhodium wurde - trotz erhöhter Empfindlichkeit von Rhodium mit erhöhtem Matrixgehalt (siehe Tabelle 2) – auch im Effluent ein deutlicher Signalanstieg mit steigendem Matrixgehalt festgestellt. ArCu^+ , SrO^+ und RbO^+ interferieren sich häufig mit Rh^+ , daher könnte das Signal auch von den Oxidinterferenzen stammen (Die Kupferkonzentration war in der Probe unter der Bestimmungsgrenze).

Abbildung 27 Set-up zur zeitgleichen Messung der nicht am Anionentauscherharz retentierten Analyte mittels ICP-QMS.



Bei Palladium wurde ebenfalls ein deutlicher Signalanstieg mit steigendem Matrixgehalt festgestellt. In einer reinen 0.2% (v/v) HCl-Lösung enthaltenes Palladium wird aufgrund des nicht-detektierbaren Signals im Effluenten wahrscheinlich vollständig retentiert, während bei Anwesenheit einer erhöhten Konzentration an Matrixbestandteilen das Rückhaltevermögen auf bis zu 80% sinkt.

Abbildung 28 Chromatogramm von Rhodium (^{103}Rh) im Effluent.

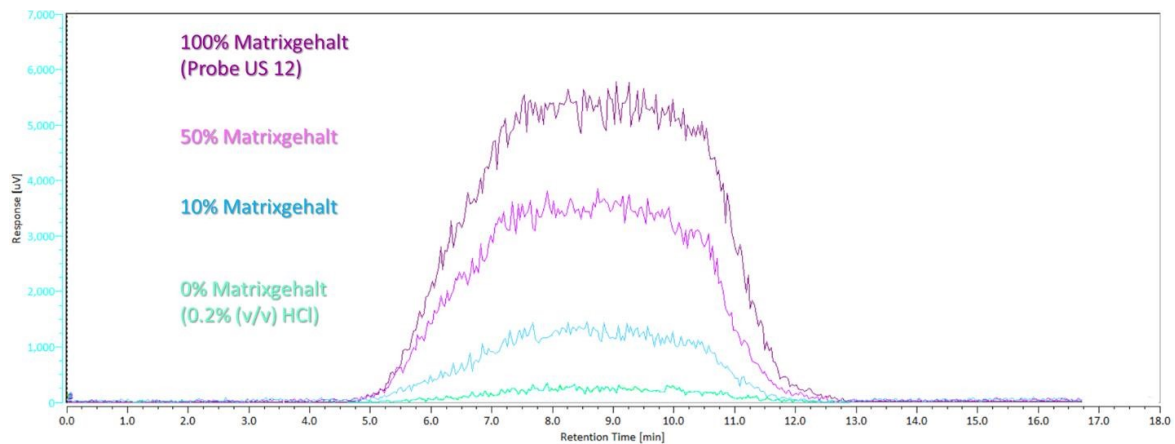
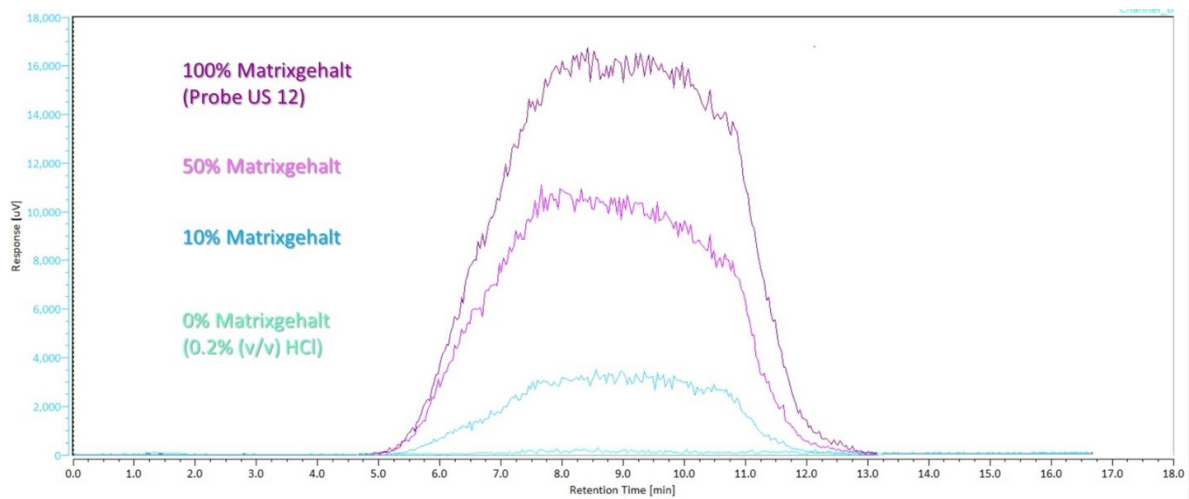


Abbildung 29 Chromatogramm von Palladium (^{105}Pd) im Effluent.



Die mit ICP-SFMS gemessenen Konzentrationen der retentierten und eluierten Analyten wurden entsprechend berechnet (externe Kalibration, IDA; siehe Kapitel 4.2) und befinden sich in Tabelle 3. Wie schon erwähnt, hat der Gehalt an Matrixbestandteilen keinen signifikanten Einfluss auf die gemessenen Konzentrationen von Silber, Iridium und Gold. Die Quantifizierung mit externer Kalibration ergab Konzentrationen von durchschnittlich $7.72 \text{ ng/L} \pm 6\%$ für Silber und $12.8 \text{ ng/L} \pm 2\%$ bzw. 12.6 ng/L für Iridium und Gold. Rhodiumkonzentrationen lagen im Bereich von 3.38 ng/L in einer reinen $0.2\% \text{ (v/v) HCl}$ und 8.46 ng/L in der hochmineralisierten Probe. Bei Platin konnten ebenfalls wieder signifikant geringere Konzentrationen (ca. – 30%) in der Probe mit dem höchsten Matrixgehalt festgestellt werden. Die anhand externer Kalibration berechneten Konzentrationen von Palladium sind – abhängig vom Matrixgehalt – nicht signifikant unterschiedlich und im Gegensatz zu den in Tabelle 2 präsentierten Ergebnissen konnte kein Abfall der Konzentrationen festgestellt werden.

Zusätzlich wurde die IDA angewendet um Palladium, Silber und Platin zu quantifizieren. Palladium- und Silber-Wiederfindung haben sich somit deutlich verbessert. Der Effekt der unterschiedlichen Matrix konnte bei Platin nicht mehr festgestellt werden, was zeigt, dass durch Isotopenverdünnung Matrixeffekte kompensiert werden.

Aufgrund der Monoisotopie von Rhodium kann die IDA für dieses Element nicht angewendet werden. Daher muss für zukünftige Messungen eine andere Möglichkeit zur Kompensation dieses Matrixeffektes gefunden werden. Eine interne Standardisierung anhand der isotonenangereicherten Elemente (^{108}Pd , ^{109}Ag , ^{196}Pt) wurde überprüft, führte jedoch nicht zu akkuraten Ergebnissen. Deshalb ist es zukünftig unbedingt notwendig, einen geeigneten internen Standard zu finden. Eine Alternative wäre, matrix-angepasste Kalibrationsstandards

herzustellen und zu messen, und anhand dieser zu quantifizieren. Dies erfordert allerdings Kenntnis über den Anionengehalt jeder zu analysierenden Probe. Zur Verifizierung der Ergebnisse könnten dann auch Standardadditionen gemacht werden.

Tabelle 3 Wiederfindung der Analyte in unterschiedlichen Matrices

| | Rhodium [¹⁰³ Rh] | Palladium m (¹⁰⁵ Pd) | Silber (¹⁰⁷ Ag) | Iridium (¹⁹³ Ir) | Platin (¹⁹⁵ Pt) | Gold (¹⁹⁷ Au) | Quantifizierung |
|---|---------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------|
| 0% Matrix + 10 ng/L | 3.38 | 6.96 | 8.28 | 12.7 | 12.2 | 12.1 | Externe Kalibration |
| 10% Matrix + 10 ng/L | 4.09 | 6.93 | 8.04 | 13.1 | 10.9 | 12.7 | |
| 50% Matrix + 10 ng/L | 6.26 | 7.31 | 7.22 | 12.7 | 8.99 | 12.8 | |
| 100% Matrix + 10 ng/L | 8.46 | 7.92 | 7.33 | 12.6 | 8.47 | 12.9 | |
| Mittelwert | 5.55 | 7.28 | 7.72 | 12.8 | 10.1 | 12.6 | |
| RSD | 36% | 5% | 6% | 2% | 15% | 2% | |
| 0% Matrix + 10 ng/L + IDMS Spike | | 9.23 | 11.9 | | 11.3 | | IDMS |
| 10% Matrix + 10 ng/L + IDMS Spike | | 9.42 | 11.7 | | 10.7 | | |
| 50% Matrix + 10 ng/L + IDMS Spike | | 9.77 | 11.8 | | 10.7 | | |
| 100% Matrix + 10 ng/L + IDMS Spike | | 10.6 | 12.0 | | 11.1 | | |
| Mittelwert | | 9.75 | 11.8 | | 11.0 | | |
| RSD | | 5% | 1% | | 2% | | |

0% entspricht einer Blindwertlösung (0.2% (v/v) HCl, 100% entspricht einem Mineralisierungsgrad (Summe der Hauptkationen Ca, Mg, Na und K) von etwa 2400 mg/L (Probe US 12).

Die Proben wurden mit einem Mischstandard (ca. 10 ng/L) volumetrisch gespickt. Für die IDA wurde zusätzlich der ID-Spike volumetrisch zugegeben (ca. 100 ng/L in der Probe)

4.4 Validierung

Die Verfahrenskenndaten (Empfindlichkeit, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen) für die Analytik von Rhodium, Palladium, Silber, Iridium, Platin und Gold mittels on-line Anreicherung und Matrixabtrennung gekoppelt an ICP-SFMS werden in Tabelle 4 gezeigt.

4.4.1 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für die Quantifizierung von Ag, Pd, Pt und Au.

Die Bestimmung der Nachweisgrenzen (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) der Elemente Rhodium, Iridium und Gold wurde mit dem 3s- und 10s- Kriteriums (NG: 3*Standardabweichung; BG: 10*Standardabweichung) anhand der Steigung der externen Kalibration berechnet. Die Berechnung der Standardabweichung der Blindwertsignale erforderte eine Mehrfachmessung einer Blindprobe. Hierzu wurden ≥ 6 Blindwertmessungen (0.2 % (v/v) HCl) herangezogen. Zur Ermittlung der NG und BG von Palladium, Silber und Platin die IDA eingesetzt. Dafür wurden je ≥ 10 Blindwertmessungen einer Blindwertlösung (isotopenverdünnte 0.2% (v/v) HCl) herangezogen. Tabelle 4 zeigt die nach Berechnung der entsprechenden Methode erhaltenen instrumentellen NGs und BGs.

4.4.2 Richtigkeit der Methode, Messpräzision und Unsicherheit.

Da es keine zertifizierten Referenzmaterialien für Rhodium, Palladium, Silber, Iridium, Platin und Gold in Wasser (allgemein) in so niedrigen Konzentrationen gibt (Ausnahme: Silber in TM 28.4 (Low level fortified standard prepared from Lake Ontario water, National Water Research Institute, allerdings im $\mu\text{g/L}$ -Bereich), wurde die Richtigkeit der Methode anhand der reversen IDA zur Quantifizierung der akkuraten Konzentration der isotopenangereicherten Standards von Palladium, Silber und Platin bestimmt. Weiters wurde eine hausinterne Qualitätskontrollprobe (Konzentration: ca. 1 ng/L) zur Ermittlung der Tag-zu-Tag-Reproduzierbarkeit und Robustheit der Methode eingesetzt. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse dieses Qualitätskontrollstandards gezeigt. Die Wiederfindung für Rhodium, Iridium und Gold (Berechnung mittels externer Kalibration) lagen bei nahezu 100% und die Wiederholgenauigkeit des Systems, ausgedrückt als RSD, bei 2.7% – 8.3% (n=10) über eine Gesamt-Messzeit von etwa 50 h. Palladium, Silber und Platin wurden mittels IDA gemessen. Da zu diesem Zeitpunkt die Hintergrundkonzentrationen für Silber und Platin noch relativ hoch waren, lagen die Konzentrationen des Qualitätskontrollstandards nahe (Silber) bzw. unter der Bestimmungsgrenze (Platin). Die gemessenen Konzentrationen von Palladium lagen bei $0.88 \pm 7.6\%$ und die Wiederfindung bei 82%. Der Palladiumisotopenspike ist im

Isotop ^{108}Pd angereichert. Dieses interferiert sich mit MoO^+ (15.01% Häufigkeit). Molybdän liegt in natürlichen Gewässern anionisch als Molybdat (MoO_4^{2-} und HMoO_4^-) vor (Wang D. 2012). Versuche zeigten eine gewisse Retention von Molybdän am Anionentauscherharz und einen linearen Zusammenhang zwischen dem Matrixgehalt (0% - 100%; Mo-Gehalt in der Probe US 12 war 1.41 $\mu\text{g/L}$) und dem Messsignal. Trotz geringer Oxidbildungsrate im Plasma ($\text{UO/U} < 3\%$) besteht die Wahrscheinlichkeit eines gewissen Beitrages von MoO^+ auf ^{108}Pd . Dadurch wird das Verhältnis von $^{105}\text{Pd}/^{108}\text{Pd}$, welches zur Berechnung der Konzentrationen bei der IDA herangezogen wird, verfälscht. Eine entsprechende Interferenzkorrektur könnte das Isotopenverhältnis korrigieren und dadurch würde sich das Ergebnis (Wiederfindung) verbessern. Für diese Korrektur wird zukünftig zunächst die Oxidbildungsrate mittels Molybdänstandards verschiedener Konzentrationen und der Steigung von $^{108}\text{Pd}/^{92}\text{Mo}$ (^{92}Mo : 14.84% Häufigkeit) bestimmt. Anhand dieser kann dann – in der gleichen Art wie zur Interferenzkorrektur der Metalle der seltenen Erden – das ^{108}Pd -Signal korrigiert werden.

Tabelle 4 Verfahrenskenndaten für die Analytik von Rh, Pd, Ag, Ir, Pt und Au mittels on-line Anreicherung und Matrixabrennung gekoppelt an ICP-SFMS

| | Empfindlichkeit ¹ [counts/ppt] | Nachweis- grenze ² [ng/L] | Bestimmungs- grenze ³ [ng/L] | Ratio- Präzision ⁴ | Mass bias/Mass unit ⁵ | Quantifizierung |
|---|--|--|--|----------------------------------|--|------------------------|
| Rhodium [^{103}Rh] | 61965 | 0.02 | 0.05 | - | - | Externe Kalibration |
| Palladium (^{105}Pd) | 39301 | 0.07 | 0.22 | 0.29% | 1.10% | IDMS |
| Silber (^{107}Ag) | 110646 | 0.29 | 0.95 | 0.04% | 1.03% | IDMS |
| Iridium (^{193}Ir) | 63213 | 0.01 | 0.02 | - | - | Externe Kalibration |
| Platin (^{195}Pt) | 29508 | 0.42 | 1.41 | 1.10% | -1.08% | IDMS |
| Gold (^{197}Au) | 25448 | 0.08 | 0.26 | - | - | Externe Kalibration |

¹berechnet anhand der externen Kalibration.

²berechnet als 3σ der Standardabweichung von ≥ 6 Blanks.

³berechnet als 3σ der Standardabweichung von ≥ 6 Blanks.

⁴100 ng/L Standard mit natürlichem Isotopenverhältnis.

⁵Mass bias/mass unit: $\text{MB} [\%] = (R_{\text{true}}/R_{\text{obs}} - 1) * 100$; gemessene Ratios: $^{105}\text{Pd}/^{108}\text{Pd}$, $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$, $^{195}\text{Pt}/^{196}\text{Pt}$

Tabelle 5 Reproduzierbarkeit (Qualitätskontrollstandard: 1 ng/L in 0.2% (v/v) HCl; n=10)/Langzeitstabilität (Gesamt-Messzeit ca. 50 h)

| | Konzentration [ng/L] (n=10) | RSD | Recovery | Quantifizierung |
|-------------------------------------|--------------------------------|------|----------|---------------------|
| Rhodium (¹⁰³Rh) | 1.10 | 2.7% | 104% | Externe Kalibration |
| Palladium (¹⁰⁵Pd) | 0.88 | 7.6% | 82% | IDMS |
| Silber (¹⁰⁷Ag) | <BG | | | IDMS |
| Iridium (¹⁹³Ir) | 1.11 | 8.3% | 104% | Externe Kalibration |
| Platin (¹⁹⁵Pt) | <BG | | | IDMS |
| Gold (¹⁹⁷Au) | 1.07 | 5.3% | 100% | Externe Kalibration |

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Methodik stellt eine äußerst wertvolle Erweiterung des gegenwärtigen Wissensstandes zur Ultrapurenanalyse von technologierelevanten Metallen in Grundwässern und Oberflächengewässern dar. Nach eingehendem Literaturstudium kommen wir zum Schluss, dass unser Ansatz unter die derzeit leistungsfähigsten Methoden zur automatisierten Hochdurchsatzanalyse von Elementultrapuren einzureihen ist. Neben den sub- ng/L Nachweisgrenzen kann vor allem auch die hohe Präzision der Methode und auch die Richtigkeit, im Speziellen für die Elemente Silber (Ag), Palladium (Pd) und Platin (Pt), welche mithilfe der Isotopenverdünnungsanalyse quantifiziert werden, hervorgehoben werden.

Zukünftige Weiterentwicklungen und Optimierungsschritte werden sich auf die Verwendung alternativer Materialien zur Anreicherung konzentrieren und auch auf einige Verbesserungen im Bereich der Anreicherungstechnik selbst abzielen, um noch höhere Anreicherungsfaktoren und niedrigere Nachweis- und Bestimmungsgrenzen zu erreichen.

6 Tabellenverzeichnis

| | |
|--|----|
| Tabelle 1 Platingruppenelemente in der aquatischen Umwelt | 9 |
| Tabelle 2 Steigung, Achsenabschnitt und Bestimmtheitsmaß (R^2) der Kalibrationsgeraden (0 – 25 ng/L) der gemessenen Isotope in unterschiedlichen Matrixgehalten | 29 |
| Tabelle 3 „Wiederfindung“ der Analyte in unterschiedlichen Matrices | 37 |
| Tabelle 4 Verfahrenskennndaten für die Analytik von Rh, Pd, Ag, Ir, Pt und Au mittels on- line Anreicherung und Matrixabrennung gekoppelt an ICP-SFMS | 39 |
| Tabelle 5 Reproduzierbarkeit (Qualitätskontrollstandard: 1 ng/L in 0.2% (v/v) HCl; n=10)/Langzeitstabilität (Gesamt-Messzeit ca. 50 h) | 40 |

7 Abbildungsverzeichnis

| | | |
|--------------|--|----|
| Abbildung 1 | Periodensystem der Elemente | 8 |
| Abbildung 2 | Anionenaustauscherresin Dowex® 1x8 | 10 |
| Abbildung 3 | Instrumentelles Set-Up | 12 |
| Abbildung 4 | Instrumentelles Set-Up Detailansicht | 13 |
| Abbildung 5 | Schematische Darstellung der on-line Anreicherungs- methode | 14 |
| Abbildung 6 | Schematische Darstellung der Flusswege während Schritt A | 15 |
| Abbildung 7 | Schematische Darstellung der Flusswege während Schritt B | 15 |
| Abbildung 8 | Schematische Darstellung der Flusswege während Schritt C | 16 |
| Abbildung 9 | Schematische Darstellung der Flusswege während Schritt D | 16 |
| Abbildung 10 | Erreichte Wiederfindungsraten von Ag, Pd, Pt und Au in Meerwasser bei unterschiedlichen Säulendimensionen | 18 |
| Abbildung 11 | Durchbruchskurven für Ag, Pd, Pt und Au unter Verwendung der 100 µL- Säulchen | 19 |
| Abbildung 12 | Elutionsprofile von Ag, Pd, Pt und Au, Eluent 2 N HNO ₃ + 0.2 N HCl | 20 |
| Abbildung 13 | Elutionsprofile von Ag, Pd, Pt und Au, Eluent 4 N HNO ₃ + 0.5 N HCl | 20 |
| Abbildung 14 | Elutionsprofil von Iridium (¹⁰³ Ir) | 21 |
| Abbildung 15 | Elutionsprofile der Analyten und deren Empfindlichkeit bei einer Konzentration von 10 ng/L | 23 |
| Abbildung 16 | Kalibrationskurve von Rhodium | 24 |
| Abbildung 17 | Kalibrationskurve von Gold | 24 |
| Abbildung 18 | Kalibrationskurven von Iridium | 25 |
| Abbildung 19 | Einfluss der Salinität auf die Peakarea von Silber | 27 |
| Abbildung 20 | Einfluss der Cl ⁻ - Konzentration auf die Peakarea von Silber | 28 |
| Abbildung 21 | Kalibrationsgeraden der Analyten in unterschiedlichen Matrices für Rhodium | 31 |
| Abbildung 22 | Kalibrationsgeraden der Analyten in unterschiedlichen Matrices für Palladium | 32 |
| Abbildung 23 | Kalibrationsgeraden der Analyten in unterschiedlichen Matrices für Silber | 32 |
| Abbildung 24 | Kalibrationsgeraden der Analyten in unterschiedlichen Matrices für Iridium | 33 |
| Abbildung 25 | Kalibrationsgeraden der Analyten in unterschiedlichen Matrices für Platin | 33 |
| Abbildung 26 | Kalibrationsgeraden der Analyten in unterschiedlichen Matrices für Gold | 34 |
| Abbildung 27 | Set-up zur zeitgleichen Messung der nicht am Anionenaustauscherharz retentierten Analyte mittels ICP-QMS. | 35 |
| Abbildung 28 | Chromatogramm von Rhodium (¹⁰³ Rh) im Effluent. | 35 |
| Abbildung 29 | Chromatogramm von Palladium (¹⁰⁵ Pd) im Effluent. | 36 |

8 Literaturverzeichnis

Barriada J. L., Tappin A. D., Hywel Evans E., Achterberg E. P.: Dissolved silver measurements in seawater. *Trends in Analytical Chemistry*, 2007, 26, 809-817. DOI: 10.1016/j.trac.2007.06.004.

Bérubé L.: Mobilité et géochronologie du Pt et du Pd dans les sédiments de deux lacs du Québec. Institut national de la recherche scientifique. Centre Eau Terre Environnement. M.Sc. Thesis, 2005, 102 p.

Byrne R. H.: Speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios. *Geochemical Transactions*, 2002, 3 (2), 11-16. DOI: [10.1186/1467-4866-3-11](https://doi.org/10.1186/1467-4866-3-11).

Colodner D. C., Boyle E. A., Edmond J. M.: Determination of rhenium and platinum in natural waters and sediments, and iridium in sediments by flow injection isotope-dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 1993, 65, 1419-1425. DOI: 10.1021/ac00058a019.

COST NOTICE - Network on Technology-Critical Elements: <https://www.costnotice.net/>.

Eller R., Alt F., Tolg G., Tobschall H. J.: An efficient combined procedure for the extreme trace analysis of gold, platinum, palladium and rhodium with the aid of graphite furnace atomic-absorption spectrometry and total-reflection X-ray fluorescence analysis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1989, 334, 723–739.

Elster D., Fischer L., Hann S., Goldbrunner J., Schubert G., Berka R., Hobiger G., Legerer Ph. & Philippitsch R. (2018): Österreichs Mineral- und Heilwässer. – Im Druck, Geologische Bundesanstalt, Wien.

Fischer L., Smith G., Bruland K., Hann S.: Ultra-trace analysis of silver and platinum in seawater by ICP-SFMS after off-line matrix separation and pre-concentration. *Marine Chemistry*, 2018, 199, 44-52.

Fortin C., Wang F., Pitre D.: Critical Review of Platinum Group Elements (Pd, Pt, Rh) in Aquatic Ecosystems. Project Report 2011

Hodge V., Stallard M., Koide M., Goldberg E.D.: Determination of platinum and iridium in marine waters, sediment, and organisms. *Analytical Chemistry*, 1986, 58, 616-620.

Jacinto G. S., van den Berg C. M. G.: Different behavior of platinum in the Indian and Pacific Oceans. *Nature*, 1989, 338, 332-334.

Kanitsar K., Koellensperger G., Hann S., Limbeck A.: ICP-SFMS determination of palladium using IDMS in combination with on-line and off-line matrix separation. *Journal of Analytical and Atomic Spectrometry*, 2003, 18, 239-246. DOI: 10.1039/B212218A.

Lee D. S.: Palladium and nickel in northeast Pacific waters. *Nature*, 1983, 305, 47-48.

Moldovan M., Gómez M. M., Palacios M. A.: On-line preconcentration of palladium on alumina microcolumns and determination in urban waters by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 478, 209–217.

Rauch S., Morrison G. M.: Environmental relevance of the Platinum-Group Elements. *Elements*, 2008, 4 (4), 259-263. DOI: 10.2113/GSELEMENTS.4.4.259.

Rosman K.L., de Laeter J. R., Chegwiddden A.: Determination of Ag, Cd, Pb, Zn and Pd in sea-water by thermal-ionization isotope-dilution mass spectrometry. *Talanta*, 1982, 29, 279- 283.

Roy G.: Les éléments du groupe platine (Pd, Pt et Rh) dans les eaux de surface et leur toxicité chez l'algue verte *Chlamydomonas reinhardtii*. Institut National de la Recherche Scientifique. Eau, Terre, Environnement. M.Sc. Thesis, 2009, 145 p.

Suzuki A., Obata H., Okubo A.: Precise determination of dissolved platinum in seawater of the Japan Sea, Sea of Okhotsk and western North Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 2014, 166, 114-121. DOI: 10.1016/j.marchem.2014.10.003.

Wang D.: Redox chemistry of molybdenum in natural waters and its involvement in biological evolution. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3, 1-7. DOI: DOI: 10.3389/fmicb.2012.00427.

Yang L., Sturgeon R. E.: On-line determination of silver in sea-water and marine sediment by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical and Atomic Spectrometry*, 2002, 17, 88-93. DOI: 10.1039/b109409m.

Zereini F., Skerstupp B., Alt F., Helmers E., Urban H.: Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations. *Science of the Total Environment*, 1997, 206, 137-146.

9 Kontaktinformationen zu den Autoren und weiteren MitarbeiterInnen

**Universität für Bodenkultur
Abteilung für Analytische Chemie (DCH/AC)**

Postanschrift: Muthgasse 18, 1190 Wien

Assoz Prof. Dr. Stephan Hann
Tel.: +43-1-47654- 77186, Stephan.hann@boku.ac.at

Mag.^a Dr.ⁱⁿ Lisa Fischer
Tel.: +43-1-47654-77193; lisa.fischer@boku.ac.at

**Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus
Abteilung I/3: nationale und internationale Wasserwirtschaft**

Postanschrift: Stubenring 1, 1010 Wien
Besuchsadresse: Marxergasse 2, 1030 Wien
E-Mail: service@bmnt.gv.at
Tel.:+43-1-71100-607130

Dr. Rudolf Philippitsch
Tel.: +43-1-71100-607118; rudolf.philippitsch@bmnt.gv.at

DI Harald Marent, MAS, MPA, MA
Tel.: +43-1-71100-607119; harald.marent@bmnt.gv.at

Ing.ⁱⁿ Ingrid Eder
Tel.: +43-1-71100-607114; ingrid.eder@bmnt.gv.at

Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus

Stubenring 1, 1010 Wien

[bmnt.gv.at](https://www.bmnt.gv.at)