

Analyse früher Kupfer- und Eisenschlacken mittels optischer Atomspektrometrie (ICP-OES)

M. Prange & H.-J. Götze

Metalle spielen seit jeher eine wichtige Rolle in der Geschichte der Menschheit. In gediegener Form waren sie möglicherweise schon dem paläolithischen Menschen bekannt. Ihre Verwendung läßt sich seit dem frühesten Neolithikum, vor mehr als 10000 Jahren, sicher nachweisen. Später, mit zunehmender Kenntnis der pyrometallurgischen Gewinnungsverfahren von Metall aus Erzen, verdrängten das Kupfer und seine Legierungen den Stein als wichtigsten Rohstoff für Werkzeug und Waffen. Diese Entwicklung steht im engen Kontext mit der Entstehung komplexer Gesellschaften und höherer Kulturen und wird reflektiert in dem Dreiperiodensystem Stein-, Bronze-, und Eisenzeit.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Element-Analyse von Kupfer- und Eisenschlacken. Aufgabe der Schlacken ist es, unerwünschte Nebenbestandteile des Erzes (Gangart), evtl. unter Zusatz von Flußmitteln, durch Schmelzverflüssigung vom Wertträger (Metall) abzutrennen. Sie bleiben in der Regel am Verhüttungsplatz zurück. Die Schlackenfunde nehmen deshalb eine Schlüsselstellung bei der Rekonstruktion des Schmelzverfahrens ein. Eine quantitative Analyse der Schlackenbestandteile erlaubt neben anderem Rückschlüsse auf die Temperatur des Schmelzprozesses, die Chargenzusammensetzung (Erzsorte und Zuschlagstoffe wie z.B. Flußmittel) und die Effektivität des Verfahrens.

Das Ziel der Arbeit ist die Entwicklung eines leistungsfähigen Verbundverfahrens zur Kationenbestimmung in solchen Schlacken. Dieses Verfahren soll Haupt- (Fe, Si) und Nebenbestandteile (Al, Ca, K, Mg, Mn, Na, P) sowie eine Auswahl von Spuren (Ag, As, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, Y, Zn) erfassen. Aus der Aufschlußlösung sollen möglichst viele Elemente direkt bestimmt werden. Für Elemente mit sehr geringen Konzentrationen ist ein geeignetes Anreicherungsverfahren zu entwickeln, welches eine möglichst geringe Blindwertbelastung in die Probe einbringt.

Die Bestimmung der Kationen soll mittels ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) erfolgen. Diese Technik bietet die Möglichkeit, mehrere Elemente in unterschied-

lichen Konzentrationen über einen großen dynamischen Bereich sequentiell zu bestimmen. Einflüsse durch die Matrix der metallurgischen Proben sollen untersucht und ein geeignetes Bestimmungsverfahren erarbeitet werden. Die Leistungsfähigkeit des Analysenverfahrens soll anhand statistischer Daten charakterisiert sowie die Richtigkeit der Ergebnisse durch Analyse zertifizierter Referenzmaterialien überprüft werden.

Bestimmungsverfahren ICP-OES

In den letzten 15 Jahren hat sich die ICP-OES als spektrometrisches Analysenverfahren zur Spurenbestimmung weitgehend etabliert. In einem Plasma, erzeugt durch hochfrequente Ströme in einer von Argon durchflossenen Metallspule, wird die flüssige Probensubstanz bei Temperaturen von 5000-10000 K verdampft, atomisiert und ionisiert.

Trocknung, Atomisierung und Ionisierung der Probe erfolgen in der heißen unteren Zone des Plasmas (9000-10000 K). Im Schweiß, der sogenannten „analytischen Zone“ (5000-6000 K), findet die Elementbestimmung statt (Abb. 1). Die abgegebenen Emissionen werden mittels optischer Gitter spektral zerlegt und detektiert. Mit der ICP-OES können innerhalb kürzester Zeit über 70 Elemente quantitativ bestimmt werden.

Die Nachweisgrenzen der ICP-OES liegen bei den meisten Elementen in Konzentrationsbereichen

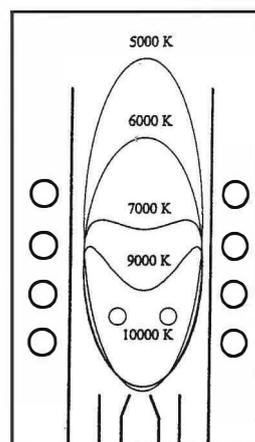


Abb. 1: Temperaturverteilung im Plasma. Die Aerosol-Zufuhr erfolgt von unten, das Plasma selbst befindet sich zwischen den Windungen der Induktionsspule.

von $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ und unterschreiten bei vielen Elementen sogar die mittels AAS (Atomabsorptionsspektrometrie) gemessenen Konzentrationen. Für die Analyse von Probenbestandteilen mit extrem unterschiedlichen Konzentrationsbereichen, wie es für archäometallurgische Proben oftmals typisch ist, eignet sich die ICP-OES ganz besonders, da über Konzentrationsbereiche von bis zu 6 Dekaden linear kalibriert werden kann.

Für die Untersuchung wurde ein sequentiell arbeitendes ICP-Spektrometer Modell PU 7000 der Firma PHILIPS ANALYTICAL (Cambridge) eingesetzt. Das Plasma des ICP-OES PU 7000 wird mittels eines freilaufenden 40,68 MHz-Generators erzeugt, der die Möglichkeit bietet, die Leistung zwischen 0,7 und 2,0 kW variabel einzustellen. Als Plasmagas wird Argon mit einer Reinheit von 99,995 % benötigt. Die Induktionsspule ist wassergekühlt. Die Probenzufuhr erfolgt über eine peristaltische Pumpe. Aufgrund der Aufschlußbedingungen wurden zwei unterschiedliche Torch-Systeme benutzt: HF-Version und Standardversion. Da für einen Aufschluß der untersuchten Proben der Einsatz von Flußsäure nötig ist, kann eine normale Fassel-Torch mit Quarz-Injektor zur Bestimmung der Haupt- und Nebenbestandteile nicht eingesetzt werden. Für diese Lösungen wurde eine zerlegbare Torch mit flußsäureresistentem Keramik-Injektor verwendet. Zusätzlich dazu besteht bei dieser Version auch die Zerstäuberkammer nicht aus Quarzglas, sondern aus Teflon. Zur Bestimmung der nach einer Anreicherung HF-freien Spuren-Komponenten wurde eine Standardversion mit fester Quarz-Torch und einer klassischen Scott-Zerstäuberkammer eingesetzt. Der Spektrometerteil des PU 7000 besteht aus einem hochauflösenden „on-peak“-Echelle-Monochromator. Der erfassbare Wellenlängenbereich liegt zwischen 190 und 800 nm.

Probenmaterial

Die zur Untersuchung vorliegenden Kupferschlacken stammen aus drei 1985, 1987 und 1993 durchgeführten Grabungen im Acqua-Fredda Gebiet am Passo del Redebus der Gemeinde Bedollo im Trentino. Es wurden dort eine Batterie spätbronzezeitlicher (1300 bis 1100 v. Chr.) Kupferschmelzöfen und eine Halde von über 1400 t Schlacke beobachtet und beprobt. Gemäß ihrer äußeren Typologie können diese Schlacken in Schlackenkuchen, Schlackensand und Plattenschlacken unterschieden werden (Piel et al. 1992). Schlackenkuchen und Plattenschlacken traten in Acqua-Fredda nur untergeordnet auf, wohingegen mehrere hundert Tonnen Schlackensand angeschnitten wurden. Diese Schlackentypen wurden unterschiedlich interpretiert. Der Schlackensand

konnte als Produkt eines Recycling-Prozesses zur Gewinnung kupferreicher Einschlüsse aus den Schlacken angesprochen werden. Der Typ des Schlackenkuchens entsteht nach Eibner (1982) und Moesta (1986) neben Kupferstein beim Rohschmelzen von sulfidischen Kupfererzen. Die Plattenschlacke wird einem zweiten Schmelzgang zugeordnet, bei dem metallisches Kupfer entsteht. Demgegenüber publizieren Piel et al. (1992) in ihrer Arbeit, daß beide Schlackentypen (Schlackenkuchen und Plattenschlacken) möglicherweise Produkte eines einzigen Prozeßschrittes sind, da die Sulfideinschlüsse in beiden Typen gleich sind.

Die untersuchten Eisenschlacken stammen aus der frühen Eisenverhüttung auf der Schwäbischen Alb. Dieses Lagerstättenrevier, das sich östlich des Schwarzwaldes nach Nordosten zieht und in der Fränkischen Alb seine Fortsetzung findet, zählte bis in die jüngste Vergangenheit zu einem der wichtigsten Rohstoffvorkommen Mitteleuropas. Das Fundspektrum umfaßt den Zeitraum von der Latènezeit (500 v. Chr. - 0) bis in das Mittelalter und die frühe Neuzeit und bietet daher mit Hilfe der chemischen Analyse die Gelegenheit, die technologische Entwicklung der Eisenmetallurgie von dem klassischen Rennfeuerverfahren bis zu den höher entwickelten Stück- und Floßöfen der Roheisengewinnung (Yalcin & Hauptmann 1995) nachzuvollziehen.

Verfahrensentwicklung

Probenaufbereitung

Die zu untersuchenden Kupfer- und Eisenschlacken lagen in verschieden großen Bruchstücken vor. Besonders große Stücke wurden vertikal und horizontal gesägt, um aus dem Inneren der Schlacken kleine Plättchen mit einem Gewicht von ca. 4-5 g zu erhalten. Nach grober Vorzerkleinerung in einem Achat-Mörser wurden die Schlacken vier Minuten in einer Scheibenschwingmühle aus Wolframcarbid analysenfein ($< 20 \mu\text{m}$) gemahlen und für zwölf Stunden bei 80°C getrocknet.

Aufschluß der Probenlösungen

Ziel eines Aufschlusses ist es, die pulverisierte Probensubstanz in eine für die nachfolgende Bestimmung geeignete Form zu überführen. Dafür stehen einige Methoden zur Verfügung, die sich in zwei Klassen einteilen lassen:

Naß-Aufschlußverfahren

- offener Aufschluß
- Druckaufschluß

Trocken-Aufschlußverfahren

- Schmelzaufschluß

Die in der Literatur für silikatische Proben aufgeführten Schmelzaufschlüsse mit Alkalimetallhydroxiden, -peroxiden und -carbonaten benötigen den vier- bis achtfachen Überschuß eines dieser Reagentien (Bock 1972). Im Hinblick auf die durch solch großen Einsatz fester Chemikalien erhöhte Blindwertbelastung wurde auf den Einsatz von Trocken-Aufschlußverfahren verzichtet.

Für die zu untersuchenden Proben wurden verschiedene Naß-Aufschlußverfahren eingesetzt. Da die Kupfer- und Eisenschlacken hohe silikatische Anteile beinhalten, ist der Einsatz von Flußsäure unerlässlich. Bei einem Aufschluß in offenen Systemen wird die Probensubstanz mit einem größeren Überschuß einer flußsäurehaltigen Säuremischung (25-50 ml) versetzt und im Sandbad mehrere Stunden auf ca. 80°C erwärmt. Ein großer Nachteil dieses Verfahrens besteht jedoch darin, daß die leicht flüchtigen Fluoride des Arsens, Antimons, Titans und des Niobs ganz oder teilweise verloren gehen. Eine Abnahme des Silicium-Gehaltes durch Verflüchtigung als SiF_4 konnte unter diesen Versuchsbedingungen nicht festgestellt werden. Eine wesentlich bessere und elegantere Methode ist der Druckaufschluß in einem Mikrowellen-Gerät. Durch Verwendung eines geschlossenen Systems wird der Verlust leicht flüchtiger Fluoride verhindert. Zusätzlich dazu sind durch die geänderten Reaktionsbedingungen - hoher Druck (max. 80000 hPa) und erhöhte Temperatur (ca. 200°C) - nur wenige Substanzen resistent, und das Volumen an benötigter Säuremenge kann bei gleicher Proben-einwaage deutlich reduziert werden. Bei einem Mikrowellen-Druckaufschluß wird die Probe durch die Mikrowellenstrahlung direkt erwärmt, wodurch sich die Aufschlußzeiten erheblich verringern. Da die Moleküle in der Lösung durch die langwellige Strahlung stärker zur Rotation angeregt werden als Moleküle innerhalb der festen Gefäßwandung, wird die Probe in den Reaktionsgefäßen unter Rückfluß erhitzt, was die Reaktion zusätzlich beschleunigt. In der Literatur werden für den Aufschluß silikatischer Proben unterschiedliche Kombinationen von Flußsäure mit anderen Säuren beschrieben (Adams & Maeck 1954, Tölg 1962, Lamothe et al. 1986). Aufbauend auf diesen Angaben wurde ein zweistufiger Mikrowellen-Druckaufschluß entwickelt, mit dem alle zu untersuchenden Proben aufgelöst werden konnten.

Arbeitsvorschrift:

100 mg der gemahlene Probe werden in einen Teflon-Druckbehälter HPV 80 der Fa. AGW GmbH MILESTONE (Leutkirch) gegeben. Nach Zugabe von 5 ml HF/HCl-Gemisch im Volumenverhältnis 3/7 (Flußsäure 48-51 % und Salzsäure 30 %) und 3 ml 69 %iger Salpetersäure wird der Druckbehälter mit einem Drehmoment von 35 Nm verschlossen und

die Probe mit folgendem Temperaturprogramm in einem Mikrowellen-Gerät Modell MLS 1200 der gleichen Firma aufgeschlossen:

Tab. 1: Temperaturprogramm (100 % = 1200 W)

Schritt	Leistung in %	Zeit in min
1	25	2,5
2	0	0,5
3	50	5
4	50	5

Nach Ablauf des Temperaturprogramms wird der Behälter aus dem Mikrowellen-Gerät entnommen. In einem zweiten Schritt wird die Lösung nach dem Abkühlen mit 5 ml kalt gesättigter Borsäure versetzt, um überschüssige Flußsäure durch Bildung von Tetrafluorborsäure zu komplexieren. Der Probenbehälter wird dazu wieder verschlossen (Drehmoment 35 Nm) und die Lösung erneut im Mikrowellen-Gerät erwärmt (Tab. 2)

Tab. 2: Temperaturprogramm nach Zugabe von B(OH)_3 (100 % = 1200W)

Schritt	Leistung in %	Zeit in min
1	25	2,5
2	0	0,5
3	50	7

Nach dem Abkühlen wird die klare Lösung in einen 100 ml-Polyethylen-Meßkolben überführt und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

Parametereinstellung am Spektrometer

Um eine möglichst hohe Empfindlichkeit und gute Reproduzierbarkeit zu erzielen, ist eine elementspezifische Optimierung von Geräteparametern wie Generatorleistung, Argonfluß, Zerstäuberdampfdruck, Beobachtungshöhe und Ansaugrate erforderlich. Hierzu sind unterschiedliche Optimierungsverfahren möglich: Optimierung nach maximaler Emissionsintensität, günstigem Signal/Rausch-Verhältnis oder nach minimalen Matrixeffekten (Ebdon & Carpenter 1988, Thompson & Barns 1992). Der positive Effekt dieser aufwendigen Einzelelement-Optimierung, der im Vergleich zu Standard-Einstellungen erreicht wird, ist für die Multielement-Bestimmung meist sehr gering (Ebdon & Carpenter 1987). Daher wurde auch bei dieser Arbeit ein Kompromiß angestrebt.

Zur Analyse von wässrigen und flußsäurehaltigen Lösungen wird im allgemeinen eine Generatorleistung von 1,0 - 1,2 kW eingestellt. Unterhalb dieser Leistung sinken die Emissionsintensitäten der

meisten Elemente stark ab, wohingegen bei Überschreiten von 1,2 kW das Untergrundrauschen stark ansteigt. Mit einer Generatorleistung von 1,1 kW wurden hier die besten Ergebnisse erzielt.

Der Argonstrom wurde auf $11 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ eingeregelt. Höhere Gasströme bewirken ein Flackern der Plasmaflamme, was zu einer geringeren Empfindlichkeit und zu schlecht reproduzierbaren Meßwerten führt. Bei zu gering gewähltem Gasstrom wird die Fackel nicht ausreichend gekühlt; die Torch schmilzt innerhalb von Sekunden.

Die optimale Beobachtungshöhe fast aller Elemente liegt zwischen 11 und 15 mm oberhalb der Induktionsspule. Eine gute Optimierung der Optik wird mit einer Mangan-Lösung und der bei 257,61 nm liegenden Mn-Emissionslinie erreicht. Diese Optimierung erfolgt beim PU 7000 nach jedem Start des Plasmas und nach jeder Änderung der plasmabeeinflussenden Parameter erneut, wodurch die Langzeitstabilität und somit auch die Präzision erheblich gesteigert wird.

Bei zu niedrig eingestelltem Zerstäubergasdruck werden die Emissionen an der unruhigen Flanke des Plasmas gemessen. Bei zu hohem Druck liegt das Emissionsmaximum so weit in der Plasmaspitze, daß die sog. Abbruchkante am Rand der Torch nicht mehr mit aufgezeichnet wird. Da die Instabilität des Plasmas mit zunehmender Höhe ansteigt, ist bei dieser Einstellung mit erheblichen Unsicherheiten in der Reproduzierbarkeit zu rechnen. Eine optimale Einstellung ist gegeben, wenn die Emission ihren größten Wert kurz oberhalb der Torch erreicht. Um diesen Zustand zu erhalten, wurde beim Einsatz der Standardversion 44 psi und bei der HF-Version 48 psi als Zerstäubergasdruck eingestellt.

Angaben zur Ansaugrate variieren zwischen 0,5 und $2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ (Thompson & Barns 1992). Eigene Optimierungsversuche wurden durchgeführt, wobei die Abhängigkeit der Meßwertgenauigkeit

(Standardabweichung 3-s) von der Ansaugrate untersucht wurde. Die Signalintensität wurde hierbei nur zweitrangig berücksichtigt. Als Standard-Reagenz wurde eine Mangan-Lösung mit $10 \text{ }\mu\text{g/ml Mn}^{2+}$ zehnmal vermessen. Nach jeder fünften Messung wurde eine Rekalibrierung mit derselben Lösung und einer Blindprobe durchgeführt. Durch Erhöhung der Ansaugrate von $0,9$ bis $1,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ konnte die Präzision der Analysenergebnisse erheblich gesteigert werden. Abb. 2 zeigt diese Abhängigkeit.

Auswahl der Analysenlinien

Für eine einwandfreie Bestimmung von Elementgehalten sind nur solche Emissionslinien geeignet, die ein hohes Signal/Rausch-Verhältnis besitzen und nicht durch spektrale Interferenzen gestört werden. Solche Interferenzen können in verschiedenen Erscheinungsformen auftreten:

- Überlappungen nahe beieinanderliegender Linien zweier Elemente
- Überlappungen mit verbreiterten Linien einer Matrixkomponente
- Intensitätsverfälschung durch Kontinuumstrahlung aus der Matrix
- Intensitätsverfälschungen durch Emission von Molekülbanden (z. B. OH-, NO-)

Alle für den Nachweis vorgesehenen Elementwellenlängen wurden auf Interferenzen mit solchen Linien geprüft, die durch andere Elemente in den Schlacken oder durch Eintrag über den Aufschluß hervorgerufen werden können. Dazu wurden Lösungen mit $100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ der zu bestimmenden Elemente und des Elements Bor hergestellt und deren Emissionsspektrum in der Umgebung der Meßwellenlänge aufgezeichnet. Die Software des PU 7000 bietet die Möglichkeit, diese Spektren zu

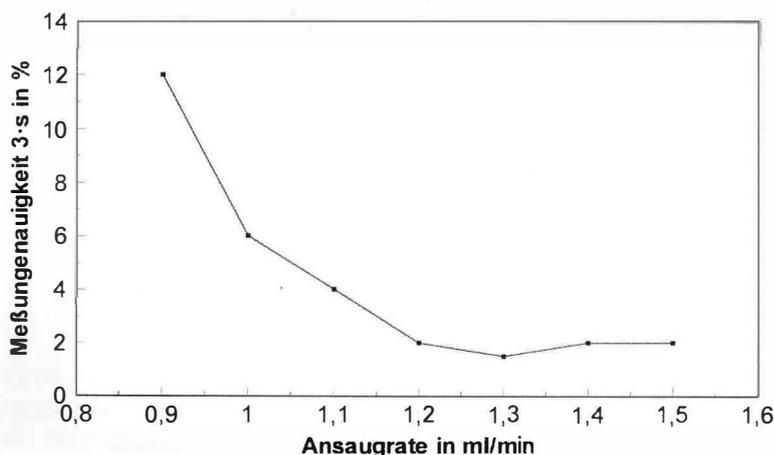


Abb. 2: Meßwertgenauigkeit in Abhängigkeit von der Ansaugrate. Optimale Ansaugraten wurden ab ca. $1,2 \text{ ml/min}$ erreicht.

überlagern und somit auf Interferenzen zu untersuchen. Da hohe Salzfrachten die Grundemission beträchtlich erhöhen können, ist es nötig, Untergrundkorrekturen vorzunehmen. Aus den Spektren der hergestellten Eielement-Lösungen konnten neben den Linienmaxima auch Korrekturmaßstellen für den Untergrund festgelegt werden. Ebenso wie der Meßpunkt selbst mußten auch die Korrekturmaßpunkte auf Interferenzfreiheit untersucht werden. Bei der durchgeführten Meßwertkorrektur wird von der Emissionsintensität am Meßpunkt die Intensität am Korrekturpunkt subtrahiert. Die daraus resultierenden interferenzfreien Wellenlängen und die ausgewählten Korrekturmaßstellen sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3: Interferenzfreie Analyselinien und Korrekturmaßpunkte der zu bestimmenden Elemente

A	B	C	A	B	C
Mn 1	257,610	257,629	Cd 1	214,438	214,411
Si 1	251,611	251,603	Ag 1	328,068	328,010
Si 2	250,690	250,685	Ag 2	338,289	338,235
Si 3	288,158	288,153	Sb 2	217,581	217,522
Al 2	396,152	396,145	Sr 2	421,552	421,546
Al 3	308,215	308,203	Cr 3	206,149	206,130
Ti 2	336,121	336,117	Ni 1	221,647	221,639
Ti 3	337,280	337,271	Ni 3	231,604	231,588
Fe 2	259,940	259,875	As 2	193,695	193,637
Mg 1	279,553	279,530	Bi 1	223,061	223,048
Mg 3	285,213	285,209	Bi 2	306,772	306,753
Ca 1	393,366	393,354	Y 1	371,030	371,027
Ca 3	317,933	317,911	Y 2	360,073	360,070
Na 2	589,591	589,518	Ga 1	417,206	417,199
K 1	766,490	766,289	Ga 3	403,298	403,279
P 1	213,618	213,580	Nb 1	309,418	309,400
Ba 1	455,403	455,396	Nb 2	316,340	316,210
Cu 1	324,754	324,701	Sn 1	189,926	189,900
Zn 3	206,200	206,120	Co 1	228,616	228,605
Pb 1	220,353	220,347			

A = Element (Wellenlängenbezeichnung)

B = Wellenlänge in nm

C = Korrekturmaßpunkt in nm

Matrixeffekte

Die bei der Element-Bestimmung durch Matrixeinflüsse hervorgerufenen Störungen lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: Spektrale Interferenzen und nicht-spektrale Interferenzen.

Die spektralen Interferenzen können durch ein Ausweichen auf andere Analyselinien und den Einsatz von Verfahren zur Untergrundkorrektur kompensiert werden.

Zu den in der ICP-OES auftretenden nicht-spektralen Interferenzen gehören Proben-transport-Störungen. Sie können durch unterschiedliche Säurekonzentrationen in den Meßlösungen hervorgerufen werden. Bei einer Erhöhung der Konzentration an anorganischen Säuren steigt die Viskosität der Lösung an, was zu einer Verringerung der Ansaugrate und zu Signaldepressionen führt. Um Meßfehler durch Proben-transport-Störungen auszuschließen, wurde die Zusammensetzung und Konzentration des zugesetzten Säuregemisches in allen Meß- und Kalibrierlösungen gleich gewählt. Weiterhin beeinflussen Elemente, die in besonders hohen Konzentrationen in der Meßlösung vorhanden sind, die Plasmaeigenschaften und Anregungsbedingungen, was ebenfalls zu Änderungen der Signalintensitäten führen kann („Matrixeffekte“).

In den zu untersuchenden Schlacken sind solche nicht-spektralen Interferenzen durch die Hauptbestandteile Siliciumoxid und Eisenoxid, die im Probenmaterial mit einem Anteil von 80 bis 90 % enthalten sind, zu erwarten.

Anhand von Modell-Lösungen wurde der Einfluß dieser Matrices auf die Signalintensitäten der in den Schlacken enthaltenen Elemente untersucht. Der Einfluß dieser Matrices auf einige ausgewählte Probenbestandteile wird in den Abbildungen 3 und

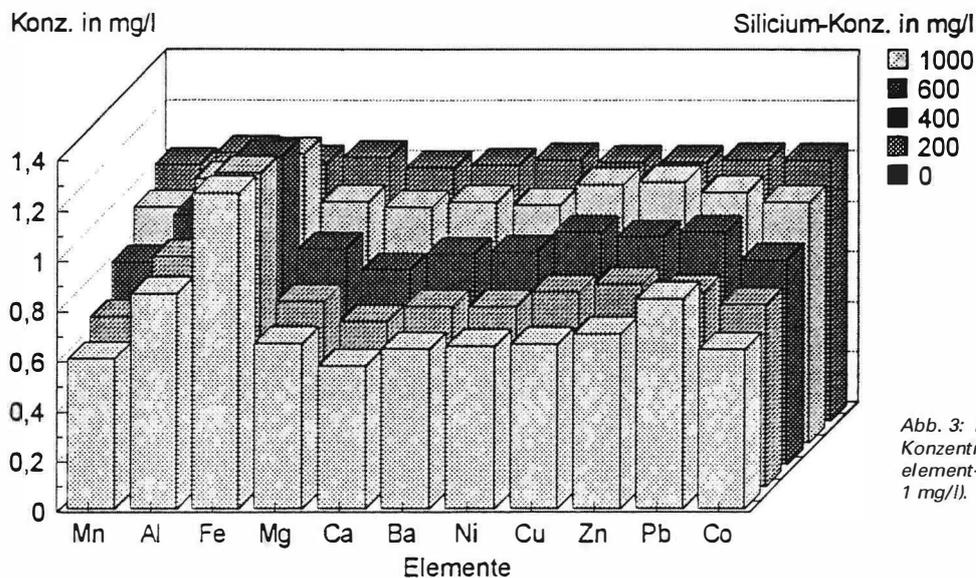


Abb. 3: Einfluß der Silicium-Konzentration auf eine Multi-element-Standardlösung (je 1 mg/l).

4 dargestellt. Wie Abb. 3 zu entnehmen ist, erfahren die meisten Elemente durch die Silicium-Matrix eine Signaldepression, die mit ansteigender Silicium-Konzentration zunimmt. Bei einem Matrixgehalt von $1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ist mit einer Abnahme der Intensitäten um bis zu 40 % zu rechnen. Eine Ausnahme bildet das Eisen, dessen Emissionsintensität bei Anwesenheit der Si-Matrix deutlich steigt.

In der Aufschlußlösung der Schlacken liegt das Silicium zu $150\text{-}250 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ vor. Bei diesem Matrixgehalt können die Haupt- und Nebenbestandteile unmittelbar aus dieser Lösung bestimmt werden, da der durch die nicht-spektralen Interferenzen der Silicium-Matrix hervorgerufene Fehler kleiner ist, als der des spektrometrischen Analysenverfahrens. Zur Bestimmung der Spurenkomponenten muß jedoch eine wesentlich höher konzentrierte Meßlösung eingesetzt werden, bei der der Einfluß der Silicium-Matrix dann nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Um bei der Spurenbestimmung meßbare Signale zu erhalten, ist es erforderlich, ein Anreicherungsverfahren unter Abtrennung oder Verringerung der Si-Matrix einzusetzen.

Eisen als Haupt- oder Nebenbestandteil von Probenmaterialien gehört zu den bekannten Störquellen der spurenanalytischen Elementbestimmung. Insbesondere durch den Linienreichtum im Emissionsspektrum beeinflusst die Matrix Eisen häufig die zur Spurenbestimmung angewandten spektroskopischen Methoden. Zur Untersuchung der „Störquelle“ Eisen wurde der Einfluß einer Eisen-Matrix mit Fe-Konzentrationen zwischen 200 und $1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ auf eine Multielement-Standardlösung mit je $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ der genannten Elemente überprüft. Wie aus Abb. 4 deutlich wird, wirkt die

Anwesenheit von Eisen unterschiedlich stark auf die Signalintensitäten der untersuchten Elemente. Mangan, Magnesium, Calcium und Barium zeigen fast keinen Matrixeffekt. Bei Aluminium, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Blei führt die Anwesenheit der Eisen-Matrix zu einem Anstieg der Signalintensitäten. Besonders stark wirkt sich dieser Einfluß auf Spuren aus (Ni, Cu, Zn, Pb), deren Emissionsintensitäten bei einem Eisen-Gehalt von $1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ zwischen 30 und 60 % zunehmen.

Die Haupt- und Nebenbestandteile der Probenlösung (Mn, Al, Mg, Ca), die nach dem Aufschluß ca. 200 bis $300 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ Eisen enthält, können aufgrund der vernachlässigbaren Beeinflussung durch die Eisen-Matrix unmittelbar aus der Aufschlußlösung bestimmt werden. Bei den in den Probenlösungen enthaltenen Spurenkomponenten (z. B. Ni, Cu, Zn, Pb) ist eine direkte Bestimmung jedoch nicht möglich, da bei konzentrierteren Meßlösungen ein Einfluß durch die Fe-Matrix nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Daher muß auch bei Anwesenheit einer Eisen-Matrix in der Probenlösung zur Spurenbestimmung ein Anreicherungsverfahren entwickelt werden, welches die Matrix abtrennt oder ihren Gehalt verringert.

Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die statistischen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sind wichtige Kenngrößen für die Beurteilung eines Analysenverfahrens. Leider existieren in der Literatur und in den Angaben der Spektrometerhersteller unterschiedliche Meinungen bezüglich der Festlegung dieser Entscheidungskriterien.

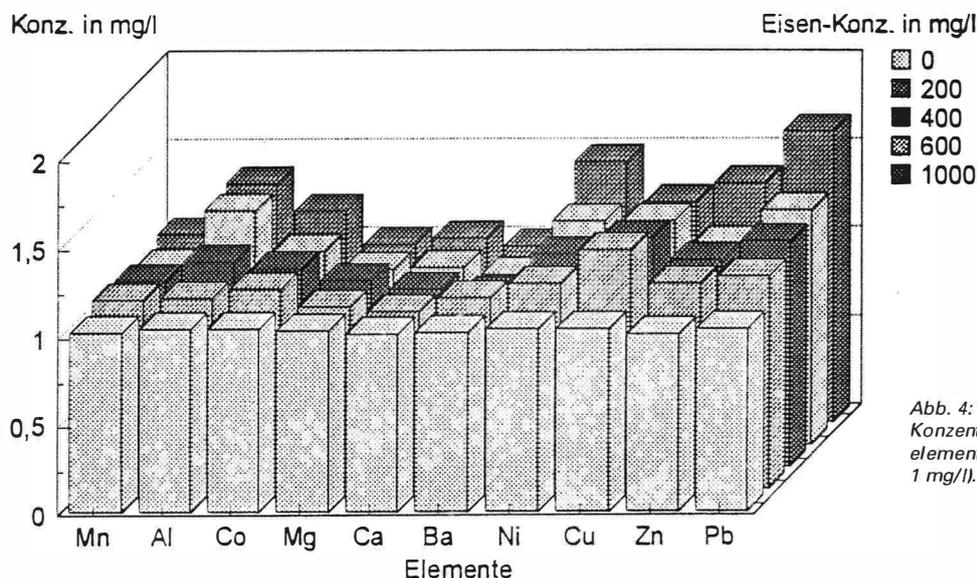


Abb. 4: Einfluß der Eisen-Konzentration auf eine Multielement-Standardlösung (je 1 mg/l).

So hat sich bei den Spektrometerherstellern die zweifache Standardabweichung des Blindwertes als Nachweisgrenze etabliert, wohingegen in der wissenschaftlichen Analytik erst bei einer dreifachen Standardabweichung des Blindwertes von „Nachweisgrenze“ gesprochen wird. Grundlage zur Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen in dieser Arbeit sind die als „Dortmunder Schule“ bekannten Publikationen von Kaiser (1965, 1966).

Zur Berechnung wurden zwanzig Blindproben unter Berücksichtigung der der Aufschlußlösung entsprechenden Säurematrix angesetzt und vermessen. Die ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sind in Tab. 4 aufgeführt.

Tab. 4: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen ($N = 20$)

Element (Wellenlängen- bezeichnung)	Nachweis- grenze (mg/l)	Bestimmungs- grenze (mg/l)
Si1	0,027	0,054
Si2	0,027	0,054
Si3	0,1	0,2
Ti2	0,009	0,018
Ti3	0,006	0,012
Al2	0,033	0,066
Al3	0,036	0,072
Mn1	0,003	0,006
Fe2	0,012	0,024
Ca1	0,006	0,012
Ca3	0,012	0,03
Mg1	0,003	0,006
Mg3	0,003	0,006
Na2	0,081	0,162
K1	0,087	0,174
P1	0,153	0,306
Cd1	0,003	0,006
Ag1	0,006	0,012
Ag2	0,007	0,01
Pb1	0,024	0,048
Cr3	0,012	0,024
Ba1	0,002	0,004
Sr2	0,002	0,004
Co1	0,009	0,018
Ni1	0,006	0,012
Ni3	0,006	0,012
Cu1	0,003	0,006
Zn3	0,009	0,018
Sn1	0,66	1,33
Y 1	0,006	0,012
Y 2	0,009	0,018
Ga1	0,057	0,114
Ga3	0,054	0,108
Nb1	0,015	0,03
Nb2	0,015	0,03
Bi1	0,05	0,1
Bi2	0,08	0,16
As2	0,17	0,35
Sb2	0,25	0,5

Spurenanreicherung mit Hilfe disubstituierter Dithiocarbamide

Wegen der in den Schlacken zu erwartenden geringen Elementkonzentrationen und der beobachteten Matrixeffekte müssen Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga,

Nb, Ni, Pb, Sb, Sn und Zn angereichert werden. In der Literatur werden dazu eine Vielzahl von Anreicherungsverfahren beschrieben. Ein umfassender Überblick wird bei Campbell & Meites (1981) sowie bei Koch & Koch-Dedic (1974) gegeben.

Zu den für die Multi-Elementanreicherung wohl am besten untersuchten und heute im großen Umfang in der Spurenanalyse eingesetzten organischen Gruppenreagenzien gehören die disubstituierten Dithiocarbamide (Berndt & Jackwerth 1978, Burba & Willmer 1987, Brüggerhoff & Jackwerth 1987, Eidecker & Jackwerth 1987 und Bühler & Jackwerth 1987). Sie bilden mit mehr als 30 Metallkationen schwerlösliche Chelate, die in den meisten Fällen mit der Formel $Me^{n+}-(DTC)_n$ beschrieben werden können. Die chelatisierenden Eigenschaften gehen von den als Elektronendonatoren wirkenden Schwefelatomen im Molekül aus. Da die in dieser Arbeit untersuchten Probenlösungen aufschlußbedingt eine hohe Acidität besitzen, wurde das relativ säurebeständige Hexamethylenammonium-hexamethyldithiocarbamidat (HMA-HMDTC, Abb. 5) als chelatbildendes Fällungsreagenz eingesetzt. Aufgrund der Möglichkeit, den Chelatniederschlag leicht in Salpetersäure zu lösen, eignet sich die Fällung mit HMA-HMDTC zur Anreicherung für die anschließende ICP-OES-Analyse.

Kennzeichnend für die hier angewandte Variante der Kollektorfällung ist, daß anstelle eines der Probe zugesetzten Kollektorelementes die Matrix selbst - zu einem geringen Anteil ausgefällt - Kollektorfunktion übernimmt („Anfällen der Matrix“). Erwartet wird, daß jeweils diejenigen Elementspuren mit dem Matrixkollektor mitgefällt werden, die mit dem Fällungsreagenz im Vergleich zum Matrixelement schwerer lösliche Verbindungen eingehen. Je leichter löslich der Matrix-Dithiocarbamidat-Komplex innerhalb der im Probenmaterial vorhandenen Elementpalette ist, desto größer ist die Anzahl der erfaßten Elementspuren. Für die Chelate des HMA-HMDTC wurde von Eidecker (1989) folgende Reihenfolge der Komplexstabilitäten ermittelt:

$Cu(II) > Te(IV) > Hg(II) > Se(IV) > Mo(IV) > Ag(I) > Bi(III) > Pb(II) > Sb(III) > In(III) > Cd(II) > Co(II) > Ni(II) > Fe(III) > Tl(I) > Zn(II) > Fe(II) > Mn(II)$

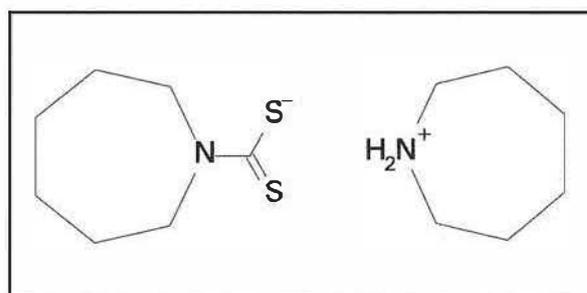


Abb. 5: Hexamethylenammonium-hexamethyldithiocarbamidat (HMA-HMDTC).

Da Silicium mit dem Fällungsreagenz keine Komplexverbindung eingeht und somit auch nicht ins Spurenkonzentrat gelangt, ist bei der Spurenbestimmung nach dem Anreicherungsverfahren nicht mehr mit einer Beeinflussung der Signalintensitäten durch diese Matrix zu rechnen.

Als Kollektorelement bietet sich hier das in den Schlacken in hohen Gehalten vorkommende Eisen an. Aufgrund der relativ geringen Stabilität des Eisen(II)-hexamethyldithiocarbamidat-Komplexes sollten mit diesem Kollektor zahlreiche weitere Elemente mitgefällt werden können. Da das Kollektorelement entsprechend der Fällungsreagenzmenge nur zu einem geringen Prozentsatz ausgefällt wird, kann der Einfluß der Eisen-Matrix auf die Signalintensitäten der Spurenelemente stark verringert werden. Nach dem oxidativen Aufschluß der Schlacken liegt in den Probenlösungen jedoch dreiwertiges Eisen als einer der Matrixbestandteile vor. Da die Löslichkeit des Fe(III)-HMDTC-Komplexes geringer ist als die des Chelates mit zweiwertigem Eisen, sollten sich bei einer Spurenfällung mit Fe(III) als Kollektor weniger Elemente anreichern lassen als in Gegenwart einer zweiwertigen Eisen-Matrix. Zusätzlich dazu bewirkt ein hoher Gehalt an Fe(III) eine zumindest teilweise oxidative Zersetzung des Fällungsmittels (Eidecker 1989). Dies macht eine vollständige Reduktion der Matrix Eisen zu Fe(II) unumgänglich. Als brauchbares Reduktionsmittel hat sich Ascorbinsäure erwiesen.

Optimierung des Anreicherungsverfahrens

Zur Optimierung der Verfahrensparameter wurde die „Ein-Faktor-zur-Zeit-Methode“ angewandt. Hierbei wird ein ausgewählter Parameter über den gesamten analytisch interessanten Bereich variiert, während alle übrigen konstant gehalten werden. In der darauf folgenden Versuchsreihe wird der optimierte Parameter konstant gehalten und ein anderer verändert. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis alle Parameter optimiert sind. Meßwertstreuungen können dazu führen, daß für eine Parameterposition ein Optimum vorgetäuscht wird. Es ist daher notwendig, die Optimierung nach Beendigung des ersten Durchgangs zu wiederholen. In dieser Arbeit wurde jeder Durchgang zweimal wiederholt. Folgende Parameter, die einen Einfluß auf die Anreicherungsausbeute haben können, wurden untersucht:

- pH-Wert der Probenlösung
- Zusatz an Reduktionsmittel
- Fällungsmittelzusatz
- Gehalt der angefallten Matrix in der Probenlösung

- Fällungsvolumen der Probenlösung
- Standzeit der Suspension

Ziel der Optimierungsversuche ist einerseits die effektive Anreicherung möglichst vieler Elementspuren aus einem großen Probenvolumen. Andererseits soll die angefallte Matrixmenge so gering wie möglich gehalten werden, um Störungen durch Matrix-Effekte bei der nachfolgenden Spurenbestimmung zu vermeiden.

Die für diese Versuche vorgesehenen Modell-Lösungen müssen in ihrer Zusammensetzung weitgehend artgleich mit der Aufschlußlösung des realen Probenmaterials sein. Dementsprechend wurden säureangepaßte Lösungen hergestellt, in denen die Hauptbestandteile der Schlacken ihrer Konzentration nach berücksichtigt wurden. Dabei wurden die Spurenkosten so zugesetzt, daß deren Konzentration in den Probenlösungen jeweils $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ betrug. In der Optimierungsphase des Anreicherungsverfahrens wurden die Spuren von 100 ml Probenlösung auf 25 ml Analysenlösung konzentriert.

Das zu 30 mg in den Probenlösungen enthaltene dreiwertige Eisen wurde mit 10 ml 2 %iger Ascorbinsäure-Lösung zu Fe(II) reduziert. Zur Fällung wurden zunächst 10 ml einer filtrierten, leicht basischen, 1,5 %igen HMA-HMDTC-Lösung eingesetzt und der resultierende Niederschlag mit Hilfe eines Vakuumfiltrationsgeräts über einen Cellulosenitrat-Filter (AE 98, Porenweite $5 \mu\text{m}$, $\varnothing 50 \text{ mm}$, SCHLEICHER & SCHÜLL, Dassel) abfiltriert. Anschließend wurden Filter und Niederschlag in 3 ml 69 %iger Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Beim Lösungsprozeß fiel ein hellgelbverfärbter Niederschlag aus, der nach dem Zentrifugieren und Trocknen mittels Röntgendiffraktometrie als Siliciumdioxid identifiziert werden konnte. Die Lösungen wurden mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt und gemäß den optimierten Verfahrensparameter vermessen.

Zur Ermittlung des pH-Wert-Einflusses auf die Anreicherungsausbeuten der Spurenkosten wurden die Modell-Lösungen nach Zusatz von Ascorbinsäure auf Werte zwischen pH 1 und pH 6 eingestellt. Die nachträgliche Änderung des pH-Wertes durch die Zugabe der basischen HMA-HMDTC-Lösung wurde vernachlässigt. Die Versuche ergaben, daß bei pH-Werten < 1 der Niederschlag so feinverteilt ausfällt, daß sich die Poren des Filters beim Absaugen rasch zusetzen. Dieses Problem ist vermutlich auf die in stark saurer Lösung eintretende Zersetzung des Fällungsmittels zurückzuführen. Auch bei pH-Werten > 6 wurde ein ähnlich schlechtes Filtrationsverhalten festgestellt, was auf die Bildung von Eisenhydroxid zurückzuführen ist. Das Anreicherungsverhalten der unter-

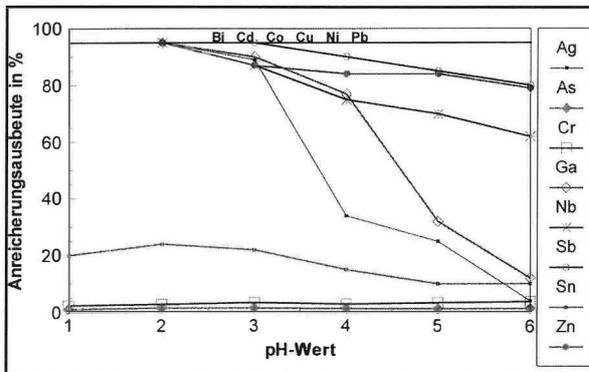


Abb. 6: pH-Abhängigkeit der Anreicherungsausbeuten einzelner Spurenelemente bei angefällter Matrix Eisen.

suchten Elementspuren ist in Abb. 6 wiedergegeben.

Die untersuchten Elemente können nach diesen Untersuchungen in drei Gruppen unterteilt werden: In vollständig angereicherte, in pH-abhängig angereicherte und in nicht wesentlich angereicherte Elemente (Tab. 5-7).

Die Ergebnisse zeigen, daß der optimale Fällungs-pH-Wert bei 1 liegt. Hier lassen sich die meisten Elemente, mit Ausnahme der in Tab. 7 aufgeführten Komponenten Arsen, Chrom und Zinn mit einer Wiederfindungsrate R_S von über 95% anreichern. Bei den folgenden Optimierungsversuchen wurden daher alle Lösungen auf pH 1 eingestellt.

Tab. 5: Vollständig angereicherte Elemente

Element	Bi	Cd	Co	Cu	Ni	Pb
R_S in %	> 95	> 95	> 95	> 95	> 95	> 95

Tab. 6: Bei Erhöhung des pH-Wertes mit steigender Ausbeute angereicherte Elemente

Element	Ag	Ga	Nb	Sb	Zn
R_S in %	4 - > 95	10 - > 95	60 - > 95	80 - > 95	80 - > 95

Tab. 7: Nicht bzw. nur unwesentlich angereicherte Elemente

Element	As	Cr	Sn
R_S in %	< 5	< 5	10 - 20

Anschließend wurde untersucht, wieweit die Anreicherungsausbeuten abhängig sind vom Fe(II)/Fe(III)-Verhältnis teilreduzierter Probenlösungen. Dazu wurde die Menge an Reduktionsmittel in den einzelnen Modelllösungen zwischen 20 und 80 mg Ascorbinsäure variiert.

Wie aus Abb. 7 hervorgeht, wird mit Ausnahme von Bismut die Mehrzahl der Elemente erst dann vollständig angereichert, wenn das Eisen mit 60 mg Ascorbinsäure schon überwiegend zum Fe(II) redu-

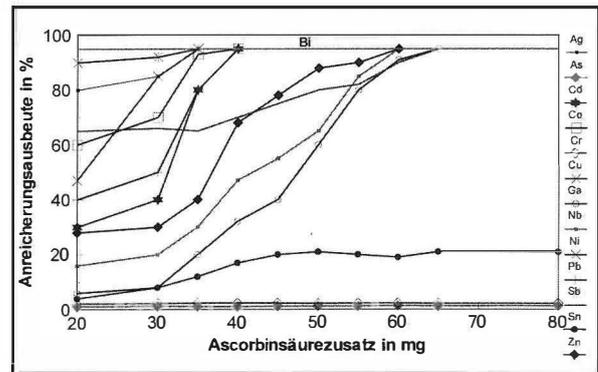


Abb. 7: Einfluß der Eisen-Reduktion (hier durch Ascorbinsäure) auf die Anreicherungsausbeuten

ziert ist. Eine quantitative Anreicherung der Elemente As, Cr und Sn ist auch über eine Variation des Fe(II)/Fe(III)-Verhältnisses nicht möglich.

Zur Bestimmung der zur Spurenanreicherung notwendigen Fällungsmittelmenge wurden den matrixangepaßten Modell-Lösungen nach Zusatz von 6 ml 2 %iger Ascorbinsäure -Lösung und nach Einstellung auf pH 1 unterschiedliche Mengen 1,5 %iger HMA-HMDTC-Lösung zugesetzt. Eine geringe Fällungsmittelmenge ist aus zwei Gründen anzustreben: Ein zu hoher Fällungsmittelleinsatz führt zur unnötig hohen Blindwertbelastung, und mit ansteigendem Fällungsmittelzusatz nimmt die angefällte Matrixmenge Eisen zu, was zu Störungen bei der anschließenden Spurenbestimmung führt. Wie Abb. 8 zu entnehmen ist, werden nach geringen Dithiocarbamidat-Zusätzen nur Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Pb und Zn quantitativ angereichert. Erst bei Zusatz von 90 mg HMA-HMDTC werden auch die Elemente Ag, Ga, Nb und Sb vollständig ins Spurenkonzentrat überführt. Die anderen Spuren werden gar nicht (As, Cr) oder nur mit sehr geringen Ausbeuten erfaßt. Da 90 mg Fällungsreagenz bzw. 6 ml 1,5 %ige Fällungsmittellösung ausreichen, wurde dies als optimal festgelegt.

Für die nachfolgende Spurenbestimmung ist es wichtig zu klären, wie groß der angefällte Eisen-

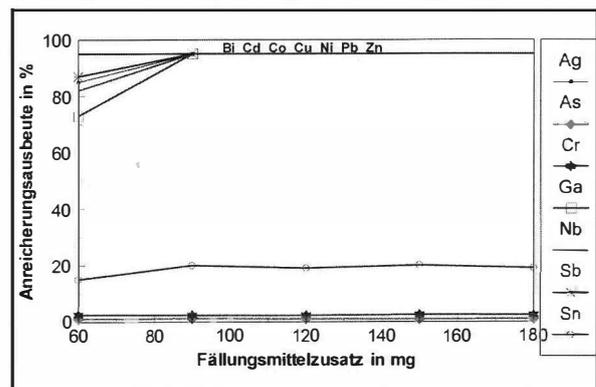


Abb. 8: Abhängigkeit der Anreicherungsausbeuten vom Fällungsmittelzusatz.

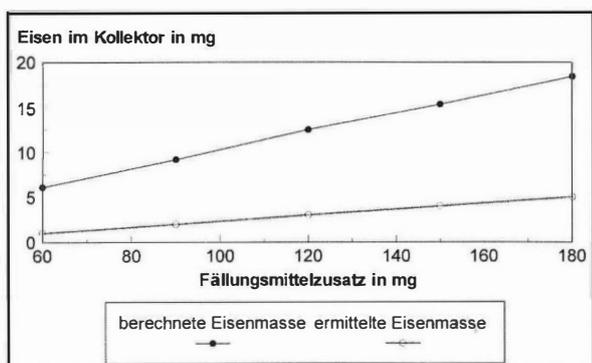


Abb. 9: Mit steigendem HMA-HMDTC-Zusatz steigt die angefallte Eisenmasse.

Matrixanteil ist. Unter Annahme eines Metall zu Ligand-Verhältnisses von 1:2 müßte nach Aussage von Abb. 9 mehr Eisen angefällt werden, als tatsächlich gemessen wird. Die Unterschiede zwischen den ermittelten und berechneten Eisenwerten entstehen aufgrund der schon erwähnten hydrolytischen Zersetzung des Dithiocarbamidats bei pH 1. Da in den Modell-Lösungen nach der Anreicherung eine Eisenkonzentration von nur noch $120 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ vorliegt, kann ein Einfluß der Eisen-Matrix auf die Signalintensitäten der Spurenkomponten vernachlässigt werden.

Im folgenden Schritt wurde überprüft, ob mit den optimierten Parametern eine quantitative Anreicherung auch dann noch erreicht werden kann, wenn die Konzentration des Kollektorelements Eisen stark von der bisher zur Optimierung herangezogenen Konzentration abweicht. Diese Frage ist im Hinblick auf eine mögliche Analyse von Erzen zu stellen, wobei die Eisenkonzentration der Probenlösung um den Faktor zwei ansteigen würde. Als oberste Grenze wurden 90 mg Eisen gewählt, was den Aufschlußbedingungen entsprechend einem Gehalt von 90 % Fe in der Probensubstanz entspricht. Als geringste Kollektormenge wurden 10 mg eingesetzt.

Bei den untersuchten Matrixgehalten wurden für alle angereicherten Elemente (mit Ausnahme von As, Cr, Sn) Wiederfindungsraten von > 95 % gemessen. Die Kollektorelement-Masse übt in dem überprüften Bereich somit keinen meßbaren Einfluß auf die Güte der Spurenanreicherung aus.

Nach der bisher benutzten Arbeitsvorschrift wurde der Kollektor aus 100 ml Probenvolumen gefällt und erst nach Ablauf von 20 min abfiltriert. Diese Reaktions- und Reifezeit für die Niederschlagspartikel wurde gewählt, um einen für Serienanalysen möglichst günstigen Arbeitsrhythmus zu erzielen: Im 10-Minuten-Takt können jeweils zwei Proben problemlos angefällt werden. Ebenfalls als optimal erwies sich die Handhabung von Proben mit 100 ml Fällungsvolumen.

Um trotzdem das Anreicherungs- und Filtrationsverhalten bei unterschiedlichen Volumina bzw. Standzeiten zu untersuchen, wurden innerhalb der Probenserien das Fällungsvolumen zwischen 50 und 200 ml und die Standzeit zwischen 5 und 30 min variiert. Diese Untersuchungen ergaben, daß die Anreicherung der Spuren weder vom Fällungsvolumen noch von der Reaktionszeit abhängt. Für alle elf überprüften Elemente wurden Anreicherungsausbeuten > 95 % festgestellt. Jedoch hat die Standzeit einen Einfluß auf das Filtrationsverhalten der Suspension. Unmittelbar nach der Fällung ist der Niederschlag nur sehr langwierig zu filtrieren. Auch nach Standzeiten zwischen 5 bis 10 min dauert die Filtration noch einige Minuten. Wird die Suspension jedoch nach 15 min erneut umgeschwenkt, tritt eine rasche Koagulation des Niederschlags und damit eine deutliche Verkürzung der Filtrationszeit auf einige Sekunden ein. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 30 min bringt keinen weiteren Zeitgewinn mehr. Standzeiten von 20 min und Fällungsvolumina von 100 ml wurden deshalb als Verfahrensparameter beibehalten.

Optimierte Arbeitsvorschrift zur Analyse von Schlacken

Reagenzien:

30 %ige Salzsäure, 69 %ige Salpetersäure, 48-51 %ige Flußsäure, kalt gesättigte Borsäure-Lösung, 1 %ige wäßrige Sulfosalicylsäure-Lösung, 2 %ige wäßrige Ascorbinsäure-Lösung, 25 %ige Ammoniak-Lösung.

Fällungsmittel-Lösung: 1,5 g Hexamethylenammonium-hexamethylendithiocarbamidat werden nach Zusatz von 100 μl kalt gesättigter Lithiumhydroxid-Lösung in 100 ml Wasser gelöst und vor Gebrauch durch ein Cellulosenitrat-Membranfilter (AE 98, 5 μm Porenweite, \varnothing 50 mm, SCHLEICHER & SCHÜLL, Dassel) filtriert. Die Lösung ist jeweils frisch anzusetzen.

Aufschluß:

4-5 g Schlacke werden nach grober Vorzerkleinerung im Achat-Mörser 4 min in einer Wolframcarbid-Scheibenschwingmühle gemahlen und anschließend zwölf Stunden bei 80°C getrocknet. 100 mg der gemahlten Probe werden in einen Teflon-Druckbehälter (HPV 80, AGW GmbH MILESTONE, Leutkirch) gegeben und mit einem Säuregemisch aus 1,5 ml Flußsäure, 3,5 ml Salzsäure und 3 ml Salpetersäure versetzt. Der Druckbehälter wird mit einem Drehmoment von 35 Nm verschlossen und die Probe in einem Mikrowellen-Gerät (MLS 1200, AGW GmbH MILESTONE, Leutkirch) aufgeschlossen (Temperaturprogramm Tab. 1). Nach dem Aufschluß werden 5 ml Borsäure-Lösung in die

abgekühlte Probe gegeben. Der Druckbehälter wird wieder verschlossen (Drehmoment 35 Nm) und die Probenlösung erneut im Mikrowellen-Gerät erwärmt (Temperaturprogramm Tab. 2). Nach dem Abkühlen wird die klare Lösung in einen 100 ml-PET-Meßkolben überführt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Aus 10 ml dieser Lösung werden Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Sr, Ti und Y direkt mittels ICP-OES vermessen.

Anreicherung:

Die verbleibenden 90 ml werden zur Bestimmung der Elemente Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Sb und Zn mit Ammoniak-Lösung auf pH 1 eingestellt. Nach Zugabe von 1 ml Sulfosalicylsäure-Lösung wird Ascorbinsäure-Lösung bis zum Farbumschlag (rot-farblos) zugesetzt und ein Überschuß von weiteren 2 ml Reduktionsmittel hinzugegeben. Anschließend werden 6 ml Fällungsmittel-Lösung in einem Guß unter Umschwenken zugesetzt. Nach 15 min Standzeit wird die Suspension zur Durchmischung erneut umgeschwenkt und nach weiteren 5 min wird der koagulierte Niederschlag durch ein Cellulosenitrat-Membranfilter (AE 98, 5 µm Porenweite, Ø 50 mm, SCHLEICHER & SCHÜLL, Dassel) filtriert. Filter und Niederschlag werden in einem abgedeckten 25 ml-Becherglas in 3 ml Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Zur Abtrennung der ausgefallenen Kieselsäure wird die Probenlösung zentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit abdekantiert. Die erhaltene Lösung wird gegen säureangepaßte Standards vermessen.

Analyseergebnisse und statistische Bewertung des Verfahrens

Zur Überprüfung der Anwendbarkeit des Verfahrens auf reales Probenmaterial wurden 33 Kupferschlacken, 9 Kupfererze und 37 Eisenschlacken analysiert. Um einen Überblick über die Genauigkeit des Verfahrens zu bekommen, wurden jeweils sechs der Kupfer- und Eisenschlacken zehnmal gemäß der optimierten Arbeitsvorschrift analysiert. Die Elementgehalte und die relativen Standardabweichungen von zwei ausgewählten Schlacken sind in den Tabellen 8 und 9 aufgeführt.

Die Wiederholungsmessungen an den Schlacken bestätigen die Genauigkeit des Verfahrens. In den Tabellen 8 und 9 sind die Daten für die relative Standardabweichung der zehn Einzelmessungen in Prozent aufgeführt. Eine sehr gute Reproduzierbarkeit (Standardabweichung < 1 %) ist bei Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, Ti, Sr und Y gegeben. Die etwas höheren Standardabweichungen (1,0 - 1,9 %) der Natrium- und Kaliumbestimmung entstehen aufgrund des extrem niedrigen Ionisationspotentials

dieser Elemente. Die etwas schlechtere Präzision (bis 2,4 %) bei der Bestimmung des „allgegenwärtigen“ Siliciums konnte erwartet werden.

Tab. 8: Analyseergebnis der Kupferschlacke I-10B/1b zur Ermittlung der Genauigkeit des Meßverfahrens

Element	Meßwert mg/l	Konz. in der Probe in %	Standardabweichung (%)
Si	168,3	16,83	2,39
Mn	2,64	0,26	0,74
Al	41,1	4,11	0,45
Fe	332	33,2	0,65
Ti	1,85	0,19	1,11
Mg	25,1	2,51	0,31
Ca	17,3	1,73	0,36
Na	2,23	0,22	1,92
K	12,3	1,23	1,75
P	1,25	0,13	1,76
Ba	0,31	0,03	0,58
Cu	17,7	0,49	2,38
Ni	0,17	0,005	2,97
Zn	29,7	0,83	2,99
Pb	1,81	0,05	2,45
Ag	0,01	0,0004	4,99
Co	1,86	0,05	2,24
Sb	< 0,5	< 0,01	4,66

Tab. 9: Analyseergebnis der Eisenschlacke D-3/26 zur Ermittlung der Genauigkeit des Meßverfahrens

Element	Meßwert mg/l	Konz. in der Probe in %	Standardabweichung (%)
Si	76,2	7,62	2,21
Ti	1,47	0,15	0,81
Al	23,7	2,37	0,43
Fe	457	45,7	0,68
Mn	5,18	0,52	0,41
Mg	1,52	0,15	0,32
Ca	3,08	0,31	0,46
K	1,45	0,15	1,56
Na	< 0,16	< 0,02	1,87
P	3,44	0,34	1,7
Ba	0,11	0,01	0,34
Sr	0,02	0,002	0,19
Y	0,06	0,006	0,24
Ni	0,95	0,03	2,91
Cu	1,59	0,04	2,12
Zn	0,9	0,03	3,52
Nb	< 0,03	< 0,001	2,87
Pb	2,17	0,06	2,67
Co	0,95	0,03	4,05
Ga	< 0,1	< 0,003	2,96
Bi	1,03	0,03	3,67
Cd	0,23	0,006	2,22
Sb	1,79	0,05	4,37

Bei Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, Ni, Nb, Pb, Sb und Zn sind die Werte für die relative Standardabweichung bedingt durch das zusätzliche Anreicherungsverfahren größer (2,0 - 10,0 %). Jedoch sind Meßwertstreuungen in dieser Größenordnung bei Anreicherungsverfahren im allgemeinen annehmbar (Mizuike 1983).

Die Richtigkeit des Verfahrens wurde durch Analyse der Standardreferenzmaterialien FeR-1,

FeR-2, FeR-3 und FeR-4 (Canadian Iron-Formation, Geological survey of Canada, GSC Paper 83-19) verifiziert. Hierzu wurden aus den Daten für die Standardabweichung der zehnmal analysierten Proben die Vertrauensbereiche (Irrtumswahrscheinlichkeit 5 %) bestimmt. Ein Vergleich der ermittelten mit den zertifizierten Werten zeigt, daß die Übereinstimmung gut ist (Tab. 10).

Tab. 10: Vergleich der zertifizierten Analysenergebnisse des Referenzmaterials FeR-1 mit den ermittelten Werten (? = nicht zertifizierte Werte)

	ermittelter Meßwert und Vertrauensbereich in %		zertifizierter Meßwert und Vertrauensbereich in %	
SiO ₂	17	± 0,22	16,95	± 0,31
MnO	0,23	± 0,001	0,22	± 0,04
Al ₂ O ₃	0,52	± 0,001	0,52	± 0,04
FeO	67,9	± 0,24	68,222	± 0,22
TiO ₂	0,03	± 0,001	0,03	± 0,05
MgO	0,29	± 0,001	0,3	± 0,03
CaO	3,23	± 0,01	3,29	± 0,1
Na ₂ O	0,03	± 0,001	0,03	± 0,02
K ₂ O	0,02	± 0,001	0,02	± 0,04
P ₂ O ₅	2,37	± 0,02	2,39	± 0,04
	in µg/g		in µg/g	
Ag	2	± 1	7 ?	
Ba	1.070	± 6	1.000	± 240
Bi	65	± 5	6 ?	
Cd	10	± 2	6 ?	
Co	15	± 1	12	± 1
Cu	107	± 2	100	± 19
Ga	34	± 3	8 ?	
Nb	3	± 1	1 ?	
Ni	6	± 2	8	
Pb	5.400	± 99	5.200	± 300
Sb	66	± 10	5 ?	
Sr	100	± 5	90	± 10
Y	24	± 2	22 ?	
Zn	3.400	± 63	3.500	± 300

Zusammenfassung und Diskussion

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines leistungsfähigen Verbundverfahrens zur Bestimmung von Haupt- und Nebenbestandteilen sowie einer archäometallurgisch interessanten Auswahl von Spuren mittels ICP-OES in Kupfer- und Eisenschlacken. Dazu sollte der Gehalt möglichst vieler Elemente unmittelbar aus der Aufschlußlösung ermittelt und ein geeignetes Anreicherungsverfahren für Elemente mit zu geringen Ausgangskonzentrationen für eine Direktbestimmung entwickelt werden.

Als Aufschlußverfahren hat sich ein zweistufiger Mikrowellen-Druckaufschluß bewährt, mit dem alle zu untersuchenden Proben ohne Schwierigkeit gelöst werden konnten. Der Einfluß der drei Hauptbestandteile in der Aufschlußlösung (Silicium, Eisen und Bor) auf das Emissionsverhalten der zu bestimmenden Elemente wurde

untersucht. Unter Berücksichtigung dieser Matrixeffekte und der anhand orientierender RFA-Analysen zu erwartenden durchschnittlichen Elementkonzentrationen in den Schlacken wurden Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Sr, Ti und Y für eine unmittelbare Bestimmung aus der Aufschlußlösung festgelegt.

Die Elemente Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Sb, Sn und Zn müssen nach Aussage dieser Untersuchungen unter Abtrennung oder Verringerung der störenden Matrix-Komponenten Eisen und Silicium angereichert werden. Die Spurenanreicherung erfolgt durch partielle Fällung des Matrixelements Eisen, welches die Kollektorfunktion übernimmt, und mit Hilfe des Chelatbildners Hexamethylenammonium-hexamethylenedithiocarbamidat (HMA-HMDTC). Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß sowohl die Matrix Silicium abgetrennt als auch der Gehalt an Eisen in der Meßlösung verringert wird. Ausschlaggebend für die Wahl von HMA-HMDTC als Fällungsmittel aus der großen Gruppe der disubstituierten Dithiocarbamidate ist die gute Beständigkeit dieser Verbindung und ihrer Chelate in Lösungen mit relativ hoher Acidität. Dadurch ist es möglich, die Spurenanreicherung in der sauren Aufschlußlösung ohne Einsatz größerer Mengen an Neutralisierungs-Reagenzien und damit ohne Gefahr weiterer Kontaminationen durchzuführen. Nach vollständiger Reduktion der Matrix Fe(III) zu Fe(II) konnten Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Sb und Zn bei pH 1 quantitativ angereichert werden.

Die Elemente As, Cr und Sn lassen sich unter diesen Bedingungen nicht oder mit nur sehr unbefriedigenden Ausbeuten anreichern, was an der zu geringen Stabilität ihrer $Me^{n+}(DTC)_n^-$ Komplexe bzw. bei Cr(III) an der Robustheit seiner Aquokomplexe liegt. Beim Arsen wäre zu erwägen, eine Elementbestimmung mit Hilfe der Hydrid-Technik der ICP-OES durchzuführen.

Zur Überprüfung der Genauigkeit des entwickelten Verbundverfahrens wurden reale Kupfer- und Eisenschlacken wiederholt untersucht. Eine ausreichend gute Reproduzierbarkeit ist sowohl bei den direkt bestimmbar als auch bei den angereicherten Elementen gewährleistet. Die prozentuale relative Standardabweichung der direkt bestimmten Elemente liegt zwischen 0,1 und 2,7 % und somit im normalen Rahmen einer ICP-OES-Bestimmung. Bei den angereicherten Elementen entsprechen die Streuungen zwischen 2 und 10 % der für ein Anreicherungsverfahren üblichen Größenordnung.

Die Richtigkeit konnte durch die Anwendung des Verfahrens auf eine Reihe von Standardreferenzmaterialien (FeR-1, FeR-2, FeR-3 und FeR-4) belegt werden.

Als Ergebnis der vorliegenden Arbeit bietet sich ein Verfahren an, das aus der relativ geringen

Probenmenge von etwa 100 mg im Hinblick auf eine oft nur begrenzte Verfügbarkeit des archäometallurgischen Probenmaterials und in vertretbarer Zeit umfangreiche Informationen zu Elementgehalten in Kupfer- und Eisenschlacken liefert. Zur Überprüfung einer Ausweitung des Verfahrens auf andere Probenmaterialien wurden bereits einige Kupfererze mit gutem Erfolg analysiert. Eine Anwendung dieses Verfahrens auf andere eisenhaltige Probenmaterialien ist also möglich. Nach Untersuchungen von Eidecker (1989), der eine Löslichkeitsreihenfolge verschiedener Metall-HMA-HMDTC-Chelate ermittelt hat, besteht zudem die Möglichkeit, das Verfahren auf eine noch größere Anzahl der in den Probenmaterialien vorhandenen Elemente zu erweitern.

Literatur

- Adams, J.A.S. & Maeck, W.J. (1954): Fluorometric and colorometric microdetermination of uranium in rocks and minerals. - *Anal. Chem.* **26**, 1635ff.
- Berndt, H. & Jackwerth, E. (1978): Beitrag zur Multielement-Anreicherung aus Cr(III)-Salzen mit HMA-HMDTC. - *Z. Anal. Chemie* **290**, 369ff.
- Bock, R. (1972): Aufschlußmethoden der anorganischen und organischen Chemie, VCH Weinheim.
- Brüggerhoff, St. & Jackwerth, E. (1987): Multi-element-Spurenanalyse optischer Gläser. - *Z. Anal. Chemie* **326**, 528ff.
- Bühler, A. & Jackwerth, E. (1987): Multi-element preconcentration from technical alkali silicates. - *Z. Anal. Chemie* **343**, 362ff.
- Burba, P. & Willmer, P. (1987): Multielement-preconcentration for atomic spectroscopy by sorption of dithiocarbamate-metal complexes (e.g. HMDC) on cellulose collectors. - *Z. Anal. Chemie* **329**, 539 ff.
- Campbell, B. & Meites, L. (1981): *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. - CRC Press, Florida.
- Ebdon, L. & Carpenter, R. (1987): Multi-element simplex optimization for inductively coupled plasma/atomic emission spectrometry with a plasma torch having a wide-bore injector tube. - *Anal. Chim. Acta* **200**, 551ff.
- Ebdon, L. & Carpenter, R. (1988): Multi-element simplex optimization for ICP/AES with a plasma torch fitted with a wide-bore injector tube. - *Anal. Chim. Acta* **209**, 135ff.
- Eibner, C. (1982): Südosteuropa zwischen 1600 und 1000 v. Chr. - *Prähistorische Archäologie in Südosteuropa* **1**, 399ff.
- Eidecker, R. (1989): Systematische Untersuchung zur Multi-Element-Spurenanalyse von Reinstoffen und reinen Verbindungen durch partielles Fällen der Matrix. Dissertation Ruhr-Universität Bochum.
- Eidecker, R. & Jackwerth, E. (1987): Zur Multi-element-Anreicherung aus eisenhaltigen Böden und Sedimenten. - *Z. Anal. Chemie* **328**, 469ff.
- Kaiser, H. (1965): Zum Problem der Nachweisgrenze. - *Z. Anal. Chemie* **209**, 1ff.
- Kaiser, H. (1966): Zur Definition der Nachweisgrenze, der Garantiegrenze und der dabei benutzten Begriffe. - *Z. Anal. Chemie* **216**, 80ff.
- Koch, O. & Koch-Dedic, G. (1974): *Handbuch der Spurenanalyse*. - Springer-Verlag, Berlin.
- Lamothe, P.J., Fries, T.L. & Consul, J.J. (1986): Evaluation of a microwave oven system for the dissolution of geological samples. - *Anal. Chem.* **58**, 1881ff.
- Mizuike, A. (1983): *Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis*. - Springer, Berlin.
- Moesta, H. (1986): Bronze Age copper smelting. - *Interdisc. Sci. Rev.* **11**, 73ff.
- Piel, M., Hauptmann, A. & Schröder, B. (1992): *Naturwissenschaftliche Untersuchungen an bronzezeitlichen Kupferverhüttungsschlacken von Acqua Fredda/Trentino*. - Univ.-Forsch. zur präh. Arch. **8**, Bonn.
- Tölg, G. (1962): Qualitativer Trennungsgang für Kationen durch Ausschütteln. - *Z. Anal. Chem.* **190**, 161ff.
- Thompson, M. & Barns, R. (1992): Analytical performance of ICP-AES. - In: *ICP in analytical atomic spectrometry*, VCH Weinheim.
- Yalcin, Ü. & Hauptmann, A. (1995): Beiträge zur Eisenverhüttung auf der Schwäbischen Alb. - *Berichte zu einem Kolloquium*, Stuttgart.

metallum, i, n:
Grube, Bergwerk (oft pl.);
Metall, auch Gestein, Mineral

μεταλλον, το:
Grube, Stollen;
bsd. a) Bergwerk (meist pl.)
b) Steinbruch



Inhalt

Seite

B. Brunke, H.-J. Kunkel & St. Brüggerhoff

Das Sprengstoff-Ladegerät SLG 100

Betrachtungen zu Korrosion und Korrosionsschutz bei der Erhaltung von Technischem Kulturgut

3

D. Kirchner & St. Brüggerhoff

Depositionsratenmeßsysteme zur Bewertung der Immissionsbelastung in

Außenschutz-Verglasungen

11

Th. Rehren & L. Klappauf

... ut oleum aquis

Vom Schwimmen des Silbers auf Bleiglätte

19

M. Prange & H.-J. Götze

Analyse früher Kupfer- und Eisenschlacken mittels optischer Atomspektrometrie (ICP-OES)

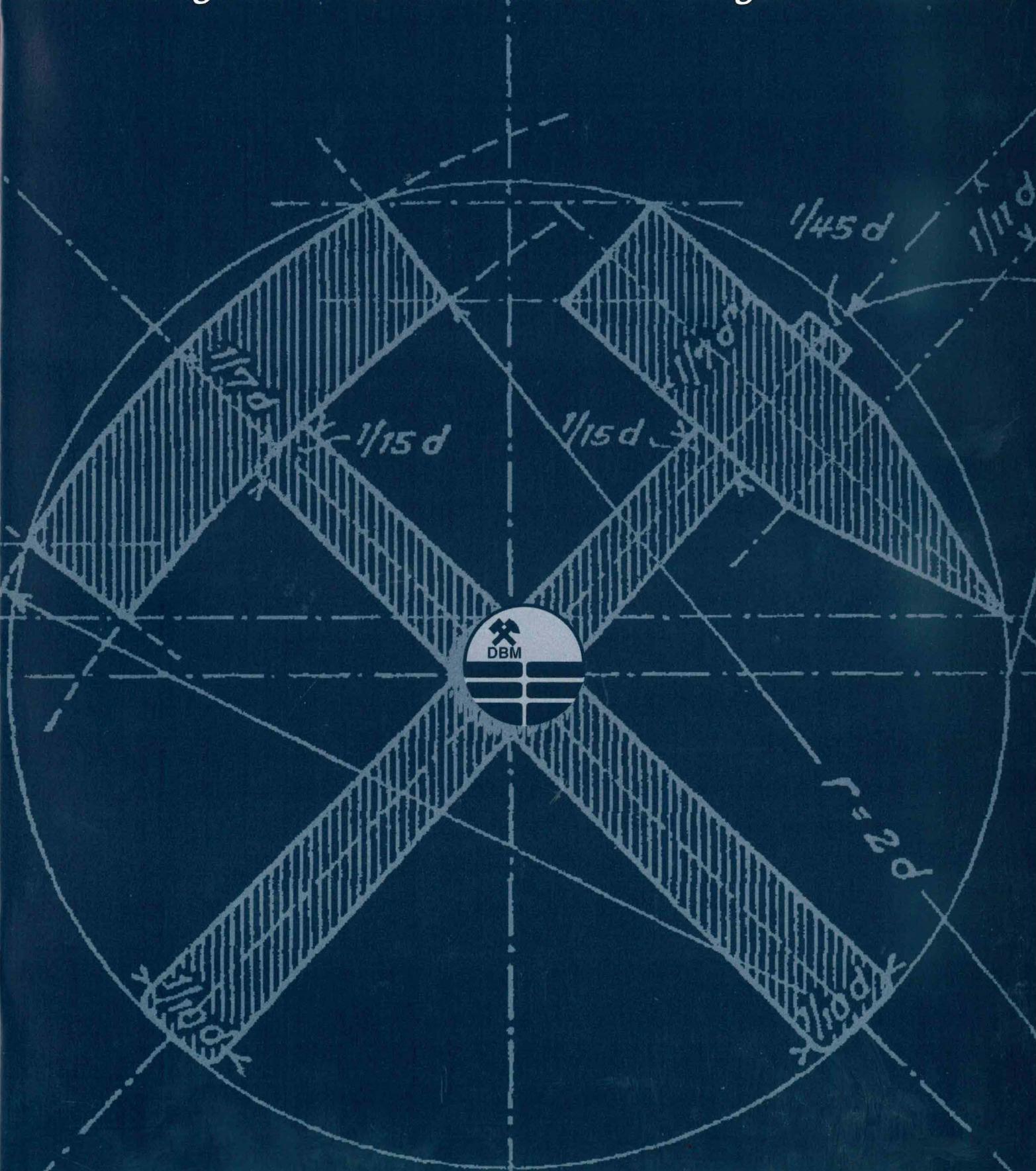
29

Nr. 2.1

Bochum 1995

METALLA

Forschungsberichte des Deutschen Bergbau-Museums



Impressum

Herausgeber:
Deutsches Bergbau-Museum Bochum
Museumsdirektor: Dr. phil. Rainer Slotta
Schriftleiter: Dr. rer. nat. Thilo Rehren
Layout- und Titelgestaltung:
Dipl.Des. Karina Schwunk/Dr. Thilo Rehren

Am Bergbaumuseum 28
D-44791 Bochum

ISSN 0947-6229