

Bestimmung von Kupfer, Molybden und Mangan durch Atom-Absorptions-Spektrometrie in Mineralwässern

"G. HRABOVECKÁ und "M. MATHERNY

*"Lehrstuhl für Hygiene und Epidemiologie der Medizinischen Fakultät
der P. J. Šafárik-Universität, 041 80 Košice*

*"Lehrstuhl für Chemie der Fakultät für Hüttenkunde
der Technischen Hochschule, 043 85 Košice*

Eingegangen am 11. September 1979

Zur Publikation angenommen am 25. Februar 1980

In der Arbeit wird in erster Linie der Matrixeffekt bei der Atom-Absorptions-Bestimmung des Mo studiert, das aus den Wässern durch Konzentrations-Separations-Verfahren abgetrennt wird. Außerdem wird der direkte Arbeitsgang bei der Bestimmung von Cu und Mn durch Atom-Absorptions-Spektrometrie in identischen Proben beschrieben. Die mittels Atom-Absorptions-Spektrometrie erzielten Ergebnisse werden mit Ergebnissen aus der Emissions-Atom-Spektrometrie verglichen, wobei bewiesen wurde, daß die Methoden mit keinen systematischen Fehlern behaftet sind.

In the present work, first of all the matrix effect is studied in atomic absorption determination of molybdenum separated from waters by concentration-separation procedure. In addition to this, the actual procedure in copper and manganese atomic absorption in identical samples is described. The results obtained by atomic absorption and atomic emission spectrometry are compared. It is proved that no systematic error occurs in these methods.

В работе был исследован эффект матрицы при атомно-абсорбционном определении молибдена, выделенного из воды концентрационно-разделительным методом. Кроме того описывается непосредственный ход определения меди и марганца атомно-абсорбционной спектроскопией в тождественных образцах. Результаты, полученные атомной абсорбционной спектроскопией, сравниваются с результатами эмиссионной атомной спектроскопии и доказано, что методы не создают систематических ошибок.

Molybden gehört zu jenen Elementen, die sich durch den Trend einer Anhäufung in biogenem Medium auszeichnen. Diese Tatsache erhöht ihre eventuelle

toxische Wirkung, obgleich in der Regel ihre Konzentration in Mineralwässern geringer als 1 p.p.b. ist. Dies war der Grund für die Notwendigkeit einer Lösung der Problematik der Bestimmung des Molybdens in Wässern und dies für den analytischen Konzentrationsbereich von 0,4 bis 40 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Von den ausgewählten Methoden wurden die Atom-Absorptions-Spektrometrie [1], die Atom-Emissions-Spektrometrie [2] und die klassische Molekül-Absorptions-Spektrometrie [3, 4] in Erwägung gezogen.

Hinsichtlich einer Anwendung der Atom-Absorptions-Spektrometrie ist die Frage des Auftretens von Matrixeffekten immer ein erstrangiges Problem, und daher ist diese Arbeit der Untersuchung des Matrixeffektes gewidmet. Neben der Bestimmung des Molybdens wurde parallel auch die Bestimmung des Kupfers und Mangans durchgeführt. Diese Elemente wurden deshalb bestimmt, da sie im Zusammenhang mit geologisch-bergmännischer und metallurgischer Tätigkeit überwiegend in die Hydrosphäre eintreten und sekundär die Zusammensetzung der Spurenelemente von Mineralquellen beeinflussen. Die Auswahl der analysierten Elemente wurde mit Hinblick auf hygienisch-ökologische Erfordernisse der Untersuchung der Konzentration dieser Elemente in Mineralwässern getroffen. Da es für Wässer bisher keine internationalen Etalons gibt, wurde die Richtigkeit der Ergebnisse durch Vergleich der Ergebnisse der Atom-Absorptions-Spektrometrie mit Ergebnissen der Emissions-Atom-Spektrometrie und der Molekül-Absorptions-Spektrometrie verglichen.

Experimenteller Teil

Molybden mußte vor der eigentlichen Bestimmung durch eine Konzentrations-Separations-Methode von den Proben abgetrennt und angereichert werden. Zu diesem Zwecke wurden entweder Ionenaustauscher benutzt [5—7], oder das Molybden wurde mit Hilfe von langkettigen Alkylaminen abgetrennt [8]. Molybden kann aber auch durch Einengen der Wasserprobe oder des Sedimentes [9] angereichert werden.

Der Verdampfungsrückstand eines Liters Wasser wurde nach Zugabe von 2 ml konzentrierter HCl in einem Volumen von ca. 20 bis 30 ml destillierten Wassers gelöst und auf ein Volumen von 100 ml ergänzt. In diesem Volumen wurde das Molybden durch Zugabe von 10 ml einer 1%igen 8-Chinolinol-Lösung komplex gebunden. Dieser Komplex wurde in 5 ml Methylisobutylketon p. a. extrahiert und der Extrakt direkt für die Analyse benutzt.

Die experimentellen Bedingungen bei der Bestimmung des Kupfers, Mangans und Molybdens sind in Tabelle 1 angeführt. Es wurde das Gerät Perkin—Elmer, Modell 306 A benutzt. Mit Hinblick auf den Spurencharakter der Analyse wurden für die Bestimmungen die Resonanzlinien der oben angeführten Elemente benutzt. Die angegebenen Konzentrationsspannen beziehen sich auf den linearen Teil der Eichgeraden.

Beim Studium der Matrixeffekte wurden zunächst alle diejenigen Elemente berücksichtigt, die in Betracht kommenden Mineralquellen beinhalten. Diese wurden durch

Tabelle 1

Experimentelle Bedingungen

Arbeitsbedingungen	Element		
	Mo	Cu	Mn
Flamme	N ₂ O + Azetylen	Luft + Azetylen	Luft + Azetylen
Brenner	Reduktions-	Oxidations-	Oxidations-
Schlitz	für Arbeit mit N ₂ O	Standard-	Standard-
Konzentrationsspanne	0,7 nm	0,7 nm	0,2 nm
Wellenlänge	0,4—50 µg ml ⁻¹	0,09—50 µg ml ⁻¹	0,05—2,0 µg ml ⁻¹
	313,3 nm	324,7 nm	279,5 nm

semiquantitative Emissions-Spektralanalyse festgestellt, bzw. im Falle von Anionen durch qualitative Nachweisreaktionen. Dann richtete sich das Augenmerk auf die Untersuchung des Einflusses folgender Kationen: Fe²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, K⁺, NH₄⁺ und Anionen: Br⁻, F⁻, I⁻, NO₂⁻, denn diese wiesen bei vorläufigen Untersuchungen die ausdrucksvollsten Matrixeffekte hinsichtlich der benutzten Konzentrations-Separations-Methode auf. Die Auswahl der Kationen und Anionen sowie auch ihre Konzentrationen spiegeln den tatsächlichen Stand und auch die Konzentrationsverhältnisse dieser Elemente in natürlichen und Mineralwässern wider. Es wurde dabei der maximal beobachtete Konzentrationsspiegel dieser Kationen und Anionen berücksichtigt, der bis hundertmal höher als die Mitte der Konzentrationspanne des Mo war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Es wurde jeweils der

Tabelle 2

Die wichtigsten Parameter der Eichgeraden des Molybdens

Zugegebenes Element	R/%	A _x ± s _{A_x}	B _x ± s _{B_x}	s _{res.}	s _{C_x} /%
—	98,8	-0,0006 ± 0,0008	0,0009 ± 0,00001	0,0033	2,97
Fe ²⁺	98,5	-0,0015 ± 0,0004	0,0006 ± 0,000006	0,0025	1,50
Hg ²⁺	96,3	-0,0039 ± 0,0009	0,0009 ± 0,00002	0,0057	5,13
K ⁺	99,9	-0,0042 ± 0,0002	0,0007 ± 0,000003	0,0008	0,56
NH ₄ ⁺	98,2	-0,0019 ± 0,0004	0,0006 ± 0,000007	0,0027	1,62
Pb ²⁺	98,2	-0,0077 ± 0,0007	0,0008 ± 0,00001	0,0035	2,80
Zn ²⁺	98,3	-0,0037 ± 0,0007	0,0007 ± 0,00001	0,0033	2,31
Br ⁻	96,4	-0,0016 ± 0,0006	0,0006 ± 0,000009	0,0037	2,22
F ⁻	98,8	-0,0004 ± 0,0004	0,0007 ± 0,000006	0,0025	1,75
I ⁻	99,8	-0,0027 ± 0,0002	0,0007 ± 0,000003	0,0012	0,84
NO ₂ ⁻	98,3	-0,0011 ± 0,0004	0,0005 ± 0,000006	0,0021	1,05
Σ	95,9	-0,0010 ± 0,0006	0,0004 ± 0,00001	0,0030	1,20

$$\Sigma = \text{Fe}^{2+} + \text{K}^{+} + \text{NH}_4^{+} + \text{F}^{-} + \text{NO}_2^{-}$$

Tabelle 3

Vergleich der Ergebnisse der Bestimmung des Cu und Mn in Mineralwässern mittels AES und AAS

Lokalität Quelle	Cu/ $\mu\text{g l}^{-1}$		Mn/ $\mu\text{g l}^{-1}$	
	AES	AAS	AES	AAS
Bardejov — Lekársky prameň		x	163	150
Cemjata	0,1	0,5	593	570
Lipovec — Salvator	28	30	—	—
Prešov — Solivar	20	17	—	—
Sivá Brada — prameň sv. Ondreja	30	25	192	314
Starý Smokovec	5	3	31	38
Šindliar	22	24		xx
Vyšné Ružbachy — prameň sv. Kríža I	13	10		xx
Vyšné Ružbachy — prameň sv. Kríža II	30	12		xx

x Werte c_{Cu} sind niedriger als der Wert der Nachweisgrenze; $c_L = 0,4 \mu\text{g l}^{-1}$.— Werte c_{Mn} wurden nicht bestimmt.xx Werte c_{Mn} sind niedriger als der Wert der Nachweisgrenze des Mangans; $c_L = 0,7 \mu\text{g l}^{-1}$.

Tabelle 4

Vergleich der Ergebnisse der Bestimmung des Mo in Mineralwässern mittels MAS, AES und AAS

Lokalität Quelle	Konzentration Mo/ $\mu\text{g l}^{-1}$		
	MAS	AES	AAS
Baldovce	0,3	0,4	0,0
Nová Lubovňa	0,6	0,4	0,0
Prešov — Solivar	0,8	1,0	ca. 1,0*
Sivá Brada — prameň sv. Ondreja	0,6	0,4	ca. 0,2*
Vyšné Ružbachy — prameň Lásky	0,5	0,4	6,0*
Vyšné Ružbachy — prameň sv. Kríža I	15,0	9,5	10,0
Vyšné Ružbachy — prameň sv. Kríža II	17,0	10,4	10,0

* Werte c_{Mo} sind niedriger als der Wert der Nachweisgrenze des Molybdens; $c_L = 7,5 \mu\text{g l}^{-1}$.

Verlauf der Eichgeraden des Molybdens in einem Bereich von 1 bis $20 \mu\text{g ml}^{-1}$ bestimmt, was bei einem Anreicherungsfaktor von 200 einer Spannweite von 5 bis $100 \mu\text{g l}^{-1}$ der ursprünglichen Probe entspricht. Die Eichgeraden werden durch den Parameter A_x definiert, der der Schnittpunkt mit der Absorbanzachse ist, durch den Wert seiner Standardabweichung s_{A_x} , durch die Richtungstangente der Eichgeraden — den Parameter B_x , der eigentlich die relative Empfindlichkeit der Methode darstellt, sowie auch durch den

dazugehörigen Wert der Standardabweichung s_{B_x} . Das Maß der Korrelation wird durch den Koeffizienten der Determination der Korrelation R angegeben. Die Streuung der experimentellen Punkte um die Regressionsgerade gibt der Wert der residualen Abweichung wieder, von welchem dann auch der Wert der Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung s_{c_x} % abgeleitet ist.

Im Falle der Bestimmung des Kupfers und Mangans handelte es sich um stellenmäßig höhere Konzentrationen und deshalb konnte der störende Einfluß der oben angeführten Kationen vernachlässigt werden. Die eigentliche Konzentrationsbestimmung dieser Elemente mittels AAS-Methode wurde nach Eichung des Gerätes mit einem Mikroprozessor vorgenommen.

Der Verlauf einiger typischer Eichgeraden des Molybdens befindet sich auf den Abbildungen 1 bis 3 und die Analysenergebnisse in den Tabellen 3 und 4.

Diskussion

Die Eichgerade (Abb. 1, Gerade *a*) stellt eine Gerade dar, deren Punkte aus fünf wiederholten Messungen erhalten wurden. Durch Prüfen der Dichte der Punkte in der Nähe der Regressionsgeraden wurde der lineare Charakter der studierten Abhängigkeit bestätigt. Der Koeffizient der Determination der Korrelation ist sehr hoch. Die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung beträgt ca. $\pm 3\%$, was für einen geringeren Absorbanzbereich als 0,1 A durchaus befriedigend ist. Solch niedrige Absorbanzwerte wurden infolge der gewählten Verdünnungen erzielt und zwar zwecks Erreichung linear verlaufender Eichgeraden. Der Einfluß des Extraktionsprozesses ist auf Abbildung 2 veranschaulicht, wo die Geraden *a*, *b* zwei unabhängige Gruppen von Angaben darstellen. Auch in diesem Falle wurde eine höhere Korrelation erzielt, und durch Prüfen der Werte der Parameter A_x und B_x beider Geraden auf eine signifikante Unstimmigkeit wurde eine negative Antwort erzielt. Das bedeutet, daß beide Geraden im Rahmen der Meßgenauigkeit

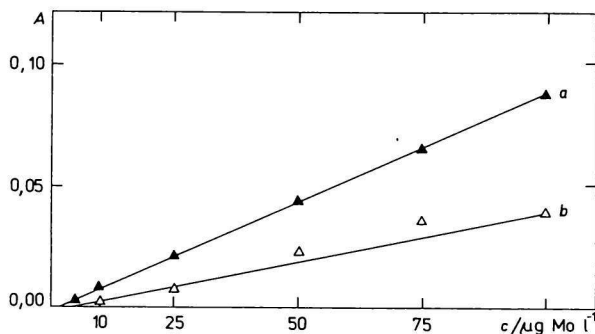


Abb. 1. Vergleich der Eichgeraden des Molybdens.

a) Eichgerade ohne Zusatz von Ionen; b) Eichgerade nach Zugabe von Ionen: Fe^{2+} , K^+ , NH_4^+ , F^- , NO_2^- .

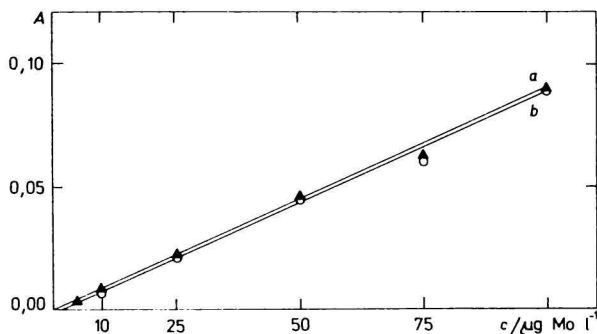


Abb. 2. Verlauf der Eichgeraden für Molybden.

a), b) Aus zwei Extraktionsserien des Molybdens konstruierte Eichgeraden.

noch identisch sind. Ihre parallele Verschiebung beweist aber, daß dem Extraktionsprozeß des Molybdenkomplexes große Aufmerksamkeit gewidmet werden muß.

Beim Studium des Matrixeffektes wurde festgestellt, daß die zugefügten Elemente am ausdrucksvollsten den Richtungskoeffizienten der Eichgeraden beeinflussen und dies im negativen Sinne, da sie dessen Wert herabsetzen. Damit setzen sie die Empfindlichkeit der Methode herab. Es ist aber beachtenswert, daß sie gleichzeitig nicht auch den Wert der residualen Streuung wesentlich verändern, und deshalb bewegen sich die Werte der relativen Genauigkeit zwischen $\pm 0,5$ und $\pm 3\%$. Eine Ausnahme bildet lediglich der Einfluß des Hg^{2+} . In diesem Falle wurde eine relative Genauigkeit von nur $\pm 5,13\%$ erhalten, und der Koeffizient der Determination der Korrelation sank auf den Wert 96% ab. Die Konzentration

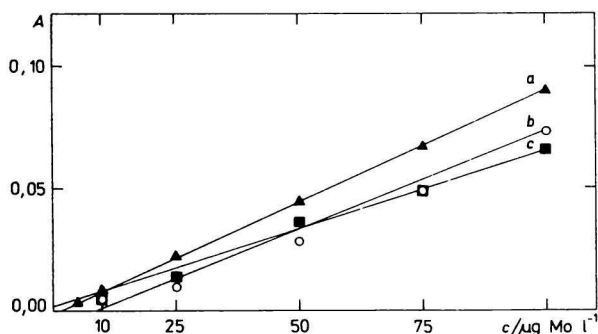


Abb. 3. Vergleich der Eichgeraden für Molybden.

a) Eichgerade ohne Zugabe von Ionen; b) Eichgerade nach Zugabe von $1 \text{ mg Pb}^{2+} \text{ l}^{-1}$; c) Eichgerade nach Zugabe von $1 \text{ mg Br}^{-} \text{ l}^{-1}$.

des Hg in Mineralwässern ist aber in der Regel sehr niedrig und schwankt nur gering. Deshalb muß diesem negativen Einfluß keine große Bedeutung zugeschrieben werden. Auf Abbildung 3 sind die wesentlichsten Veränderungen im Verlauf der Eichgeraden veranschaulicht. Die Gerade *b* stellt den Einfluß des Bleis dar, und diese Gerade ist im Vergleich mit der Geraden *a* parallel verschoben. Dagegen stellt die Gerade *c* den Einfluß der Bromide dar, die eine ausdrucksvolle Veränderung des Richtungskoeffizienten der Eichgeraden hervorrufen. Auf Abbildung 1 sind zwei Eichgeraden wiedergegeben. Die Gerade *a* entspricht der wäßrigen Lösung des Molybdens und die Gerade *b* einer wäßrigen Lösung des Molybdens mit Zusätzen der Ionen: Fe^{2+} , K^+ , NH_4^+ , F^- und NO_2^- . Diese Ionen wurden wegen ihres häufigen Auftretens in Wässern ausgewählt. Der Matrixeffekt veränderte in diesem Falle ausdrucksvoll den Richtungskoeffizienten der Eichgeraden. Dagegen änderte sich nicht die residuale Streuung. Die Konzentration der jeweiligen, den Matrixeffekt hervorrufenden Ionen wurde allerdings ganz absichtlich sehr hoch gewählt und zwar 1 mg l^{-1} . Bei realen Analysen ist die Konzentration dieser Elemente in der Regel auch trotz einer eventuellen Anreicherung des Molybdens ca. um einen Stellenwert niedriger. Es kann also festgestellt werden, daß der Anreicherungsprozeß den Einfluß der Anionen ausschaltet und im Falle von Kationen, hauptsächlich der zweiwertigen, auf deren Konzentration er noch keinen solchen Einfluß ausübt, daß eine Korrektur der Eichgeraden notwendig wäre.

Durch einen Vergleich der Ergebnisse der Atom-Emissions-Spektrometrie, bei welcher die Methode nach *Flórián* und *Pliešovská* [2] benutzt wurde, mit denen der Atom-Absorptions-Spektrometrie (Tabelle 3) kann festgestellt werden, daß bei der Bestimmung des Cu^{2+} und Mn^{2+} keine Unterschiede im Stellenwert der erzielten Ergebnisse beobachtet wurden und beide Methoden bei der Bestimmung dieser Elemente mit gleicher Genauigkeit arbeiten. Die Werte c_L wurden in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Vorschlag von *Kaiser* [10] nach einer Hintergrundkorrektur ausgerechnet. Nach einem Vergleich der anhand von drei unterschiedlichen Methoden — der Molekül-Absorptions-Spektrometrie, Atom-Emissions-Spektrometrie und Atom-Absorptions-Spektrometrie — ermittelten Ergebnisse der Bestimmung des Molybdens (Tabelle 4) in Mineralwässern kann festgestellt werden, daß die größten Unterschiede im Vergleich mit den Ergebnissen der Molekül-Absorptions-Spektrometrie erzielt werden. Diese kolorimetrische Methode erfordert eine Abtrennung der störenden Kationen, was den gesamten Arbeitsgang deutlich erschwert und auch wesentlich die Genauigkeit und Richtigkeit der Methode beeinträchtigt.

Schlussfolgerungen

Abschließend kann festgestellt werden, daß sowohl Mineralwässer als auch technische Wässer bereits ohne vorangegangene Anreicherung auf ihren Gehalt an Cu und Mn durch Atom-Absorptions-Spektrometrie kontrolliert werden können; dagegen läßt sich der Molybdengehalt wegen seiner niedrigen Konzentration nur nach vorangegangener Abtrennung von störenden Ionen und nach Anreicherung auf mindestens einen Faktor von 100 bestimmen.

Die Autoren danken Ing. E. Reitznerová aus dem Laboratorium für hüttenmännische Verfahren der Fakultät für Hüttenkunde der Technischen Hochschule für ihre Hilfe beim Messen der Absorptionsspektren.

Literatur

1. Edmunds, W. M., Giddings, D. R. und Morgan-Jones, M., *Absorption Newslett.* 12, 45 (1973).
2. Flórián, K. und Pliešovská, N., *Chem. Anal.* (Warsaw) 23, 575 (1978).
3. Kobrová, M., *Chem. Listy* 66, 768 (1972).
4. Bíliková, A., *Sammlung der Vorlesungen des XIII. Seminars "Hydrochemia 76"*, Bratislava 1976.
5. Korkisch, J. und Krivanec, H., *Anal. Chim. Acta* 83, 111 (1976).
6. Korkisch, J., Gödl, L. und Gross, H., *Talanta* 22, 669 (1975).
7. Chau, Y. K. und Lum-Shue-Chan, K., *Anal. Chim. Acta* 48, 205 (1969).
8. Kim, C. H., Alexander, P. W. und Smythe, L. E., *Talanta* 22, 739 (1975).
9. Agemian, H. und Chau, A. S. Y., *Anal. Chim. Acta* 80, 61 (1975).
10. Kaiser, H., *Z. Anal. Chem.* 109, 1 (1965).

Übersetzt von A. Muchová