

# Bestimmung einiger anorganischer Stoffe in Süsswasser mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse

ARMIN WYTENBACH, SIXTO BAJO, KLAUS FARRENKOTHEN, Würenlingen/Dübendorf

## Zusammenfassung

In einem harten Grundwasser werden mit der Neutronenaktivierungsanalyse die Elemente Al, As, Ba, Ca, Cl, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Sr, V und Zn bestimmt. Die Probenvorbereitung und die Durchführung der Aktivierungsanalyse werden beschrieben. Neben den Resultaten werden die Reproduzierbarkeit, die Nachweisgrenzen und die Blankwerte des Verfahrens diskutiert.

## Dosage de quelques éléments dans l'eau douce par activation neutronique - Résumé

On dose seize éléments (Al, As, Ba, Ca, Cl, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Sr, V et Zn) dans l'eau d'une nappe phréatique par activation neutronique. La préparation des échantillons de même que le mode opératoire sont décrits. L'exploitation des résultats comprend: reproductibilité, sensibilité, limite de détection et essais à blanc.

## Neutron activation analysis of fresh water - Summary

Activation analysis with thermal neutrons is applied to a hard groundwater for the determination of Al, As, Ba, Cl, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Sr, V and Zn. The preparation of the samples and the activation analysis are described. Together with the results the following values are discussed: reproducibility, sensitivity and blanks.

## 1. FRAGESTELLUNG

Die natürliche Zusammensetzung unserer Flussläufe wird heute in zunehmendem Masse sowohl durch Einleitung von Verunreinigungen als auch durch verschmutzte Niederschläge verändert. Es ist nachgewiesen, dass gewisse dieser künstlich zugeführten Stoffe weitreichende ökologische Auswirkungen zeigen; von anderen Stoffen wiederum kann eine solche Auswirkung heute nur vermutet werden, weil einschlägige Untersuchungen bisher fehlen. Da viele dieser Stoffe einerseits in natürlichen Wassern nur in sehr kleinen Konzentrationen vorliegen und andererseits auch eine nur geringfügige Erhöhung ihrer Konzentration ökologische Auswirkungen zeigen kann, sind entsprechende Untersuchungen auf sehr empfindliche analytische Methoden angewiesen.

Eine der empfindlichsten quantitativen Bestimmungsmethoden für viele Elemente ist die Aktivierungsanalyse mit thermischen Neutronen. Die vorliegende Untersuchung wurde mit dem Ziel unternommen, einige ausgewählte Schwermetalle (Fe, Co, Cu, Zn, As, Mo) in einem Grundwasser zu bestimmen und dabei praktische Erfahrungen über den Einsatz der Aktivierungsanalyse auf diese Probleme zu gewinnen. Die Auswahl der erwähnten Metalle erfolgte nach Gesichtspunkten, welche durch ein Forschungsprojekt der EAWAG (*Wuhrmann, Eichenberger, Bezzegh*) gegeben waren, und ist keineswegs erschöpfend, d. h., es wäre ohne weiteres möglich, weitere Schwermetalle im Spurenbereich nach dem gleichen Ver-

fahren zu bestimmen. Gleichzeitig mit den Schwermetallen wurde eine Reihe von Ionen (Mg, Al, Cl, Ca, V, Na, K, Mn, Sr, Ba) bestimmt, welche z. T. nicht im Spurenbereich vorliegen, deren Bestimmung jedoch ohne erheblichen Mehraufwand im gleichen Arbeitsgang durchgeführt werden kann.

## 2. DIE PROBENVORBEREITUNG

Die Wasserproben können aus verschiedenen Gründen nicht ohne entsprechende Probenvorbereitung analysiert werden. Die Erfordernisse einer Probenvorbereitung resultieren vorerst aus dem Umstand, dass Wasserproben gewöhnlich mit Feststoffen anorganischer und biologischer Natur beladen sind und dass normalerweise nur die gelösten Stoffe oder nur die Feststoffe interessieren, nicht jedoch ihre undifferenzierte Summe. Die verschiedenen Fraktionen sind deshalb vorgängig ihrer Bestimmung zu trennen; dieses Erfordernis ist praktisch allen Methoden der Wasseranalyse eigen. Ein zweites Erfordernis wird dagegen spezifisch durch die Aktivierungsanalyse bedingt, insofern als feste Proben für die Neutronenbestrahlung einfacher zu handhaben sind als flüssige. Die Aktivierungsanalyse wird deshalb mit Vorteil entweder an den abgetrennten Feststoffen oder am Trockenrückstand der gelösten Fraktion durchgeführt.

Zu beachten ist ferner der Umstand, dass die gelösten Stoffe in einem teilweise reversiblen Gleichgewicht stehen mit den Feststoffen und allenfalls mit den Gefässwänden, dass diese Gleichgewichte pH- und zeitabhängig sind und dass auch biologische Prozesse (wie Bakterienwachstum) auftreten können. Die Aufbewahrung von Proben im flüssigen Zustand ist deshalb schwierig; eine gute Übersicht über diese Probleme geben z. B. *Batley* und *Gardner* [1].

Die Probenvorbereitung hat sich des weitern (wie auch die eigentliche Analyse) an den Erfordernissen der Spurenbestimmung zu orientieren. Analysen im Bereich von  $\mu\text{g/l}$  und darunter verlangen einen rigorosen Ausschluss von allen Kontaminationsquellen, weil sonst der Analysenleerwert (der sog. Blank) einen relativ zum Analysenwert viel zu hohen Wert erreicht. Alle diese Faktoren führen dazu, dass in der Wasseranalytik der Entnahme, Aufbewahrung und Vorbereitung von Proben eine ausserordentlich wichtige Rolle zukommt und dass bereits bei diesen Schritten eine Analyse vollständig ruiniert werden kann. Als triviales Beispiel sei der Fall eines Grundwassers angeführt, bei welchem wir nach der Probenahme über eine Leitung mit Messinghahn einen Cu-Gehalt von  $8 \mu\text{g/l}$  gefunden haben, gegenüber einem Wert von  $0,7 \mu\text{g/l}$  bei Probenahme direkt aus dem Brunnen.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurde versucht, diesen diversen Erfordernissen durch folgende Massnahmen Rechnung zu tragen:

- Die Probenahme (ca. 1 l) erfolgt in speziell gereinigten Teflonflaschen. Auch im weiteren Verlauf der Probenvorbereitung wird, wo immer möglich, zur Vermeidung von Kontaminationen mit Teflon gearbeitet. Das Wasser wird auf seinem natürlichen pH belassen.

- Die Trennung der (echt oder kolloidal) gelösten Stoffe von den Festkörpern erfolgt mit Filtration durch ein 0,1- $\mu\text{m}$ -Membranfilter. Zur Vermeidung von möglichen Kontaminationen durch angesaugte Luft erfolgt diese Filtration nicht unter Vakuum, sondern unter Überdruck (2 bar  $\text{N}_2$ ) in einer Reinen Werkbank, welche ihrerseits unter leichtem Überdruck steht (Abb. 1).

- Die Filtration erfolgt möglichst rasch nach der Probenahme. Der Zeitraum beträgt einige Stunden und ist durch die Überführung der Proben ins Labor bedingt. Die Möglichkeit einer Filtration am Ort der Probenahme wird gegenwärtig erprobt.

- Die benutzten Filter sind von hoher Reinheit, und die Filterfläche wird möglichst klein gehalten ( $5\text{ cm}^2$ ). Die ersten 100 ml des Filtrates werden verworfen. Die abfiltrierten Festkörper können elektronenmikroskopisch oder aktivierungsanalytisch untersucht werden.

- Die Gewinnung des Trockenrückstandes erfolgt unter möglichst schonenden Bedingungen durch Gefriertrocknung von 200 ml-Proben. Um den Trockenrückstand von einigen mg in einer gut manipulierbaren Form zu erhalten, wird den Proben vor der Gefriertrocknung 200 mg hochreines  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zugesetzt. Über Nacht können acht Proben gefriergetrocknet werden.

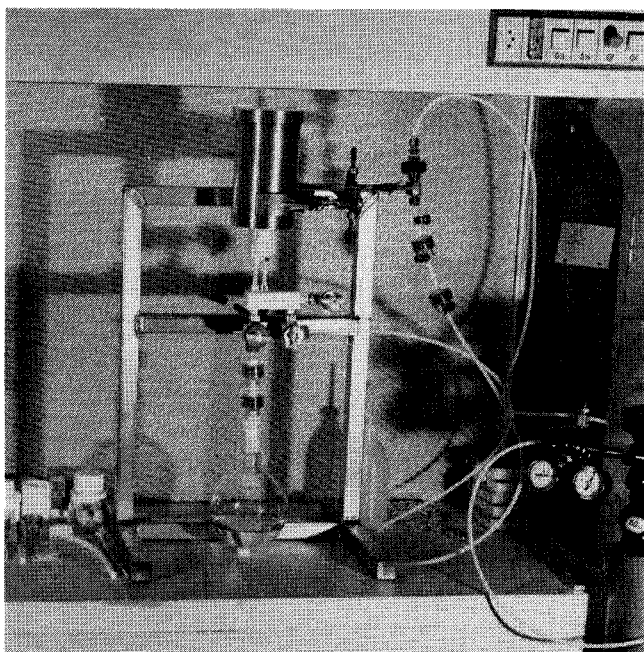


Abb. 1 Ausschnitt aus der Reinen Werkbank, die zur Probenvorbereitung benutzt wird. Ganz oben die in einen Druckbehälter eingesetzte Probenahme flasche, in der Mitte die Filtrationseinheit und unten der Kolben, in welchem die Probe anschliessend gefriergetrocknet wird.

- Das resultierende Trockengut kann bis zur Durchführung der Analyse beliebig lange aufbewahrt werden, ohne dass Wechselwirkungen mit dem Gefässmaterial befürchtet werden müssen. Es eignet sich zudem gut zur Neutronenbestrahlung.

### 3. DIE AKTIVIERUNGSANALYSE

#### Prinzip

Bei der Bestrahlung mit thermischen Reaktor neutronen werden aus den stabilen Nukliden, welche unsere Probe aufbauen, instabile, d. h. radioaktive Nuklide erzeugt. Die verschiedenen radioaktiven Nuklide unterscheiden sich durch ihre Halbwertszeit sowie durch die Art und die Energie ihrer emittierten Strahlung. Die Intensität der erzeugten Radioaktivität ist unter sonst gleichen Bedingungen proportional zur Masse der einzelnen in der Probe vorliegenden stabilen Nuklide.

Die Identifizierung der bei der Bestrahlung induzierten radioaktiven Nuklide gestattet es deshalb, auf die Anwesenheit von verschiedenen stabilen Nukliden in unserer Probe zu schliessen (qualitative Analyse); die Bestimmung der Intensität der einzelnen radioaktiven Nuklide erlaubt Rückschlüsse auf die Masse der einzelnen stabilen Nuklide (quantitative Analyse). Quantitative Analysen werden normalerweise relativ zu einem Standard mit genau bekanntem Gehalt durchgeführt.

Die Identifizierung und Intensitätsmessung wird bevorzugt über die von den radioaktiven Nukliden emittierte  $\gamma$ -Strahlung vorgenommen, wobei hochauflösende Ge(Li)-Detektoren benutzt werden. Die Auswertung der resultierenden  $\gamma$ -Spektren erfolgt mit Vorteil durch Elektronenrechner [2].

Wenn eine Probe nur bestrahlt und  $\gamma$ -spektrometriert wird, so spricht man von einer instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse (INAA). In gewissen Fällen, insbesondere bei der Spurenanalyse, wird jedoch das gesuchte Signal im  $\gamma$ -Spektrum von anderen, nicht interessierenden Aktivitäten überlagert und verdeckt; um dieses Signal trotzdem messen zu können, müssen die Proben aufgelöst und die gesuchten Aktivitäten abgetrennt werden. Dieses Vorgehen nennt man Neutronenaktivierungsanalyse mit radiochemischer Trennung (RNAA). Die RNAA ist zeitlich viel aufwendiger als die INAA, zeigt jedoch Nachweisgrenzen, welche im Einzelfall um viele Grössenordnungen tiefer liegen als bei der INAA.

Die Nachweisgrenzen hängen bei der Aktivierungsanalyse von verschiedenen Faktoren ab, so u. a. von den Kern Daten der einzelnen Nuklide. Gewisse Elemente sind sehr empfindlich, andere ergeben im  $\gamma$ -Spektrum praktisch keine Signale. Zu letztern gehören z. B. H, C, N, O; dies erlaubt es, im vorliegenden Problem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  als signallosen Träger zu verwenden. Auch aus dem ebenfalls im Trockengut vorhandenen  $\text{CO}_2$ - und  $\text{SO}_2$ - werden keine Signale registriert. Weitere, die Nachweisgrenzen beein-

flussende Faktoren sind Neutronenfluss und Bestrahlungsdauer sowie die relativen Intensitäten der verschiedenen Aktivitäten im  $\gamma$ -Spektrum; dies führt dazu, dass insbesondere bei der INAA die Nachweisgrenzen sehr stark von den spezifischen Gegebenheiten des einzelnen Problems abhängen.

### INAA von Wasserproben

Das aus der Gefriertrocknung resultierende Trockengut wurde im pneumatischen Transfersystem [3] des Reaktors Saphir während 5 min bei einem Fluss von  $1,3 \cdot 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>s bestrahlt. Unmittelbar nach Bestrahlungsende wurde ein  $\gamma$ -Spektrum während 2 min aufgenommen, nach 2 h ein weiteres während 6 min. Dabei konnten die Elemente Al, Ba, Ca, Cl, K, Mg, Mn, Na, Sr und V bestimmt werden. Dominierende Aktivitäten werden von Na und Cl verursacht; diese beiden Elemente bestimmen die Nachweisgrenzen der übrigen Elemente in dem Sinne, dass mit sinkenden Na- und Cl-Gehalten kleinere Mengen der übrigen Elemente nachgewiesen werden können. Die Gehalte wurden (wie auch bei der RNAA) durch Vergleich mit dem Standard ermittelt, der aus NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> und genau bekannten Mengen der interessierenden Elemente hergestellt wurde.

### RNAA von Wasserproben

Das Trockengut wurde ein zweites Mal, diesmal während 1 h, bestrahlt. Es wurde nach einer kurzen Abklingperiode mit HNO<sub>3</sub> und HClO<sub>4</sub> abgeraucht. Aus der resultierenden wässrigen Lösung wurden die interessierenden Schwermetallaktivitäten quantitativ und selektiv isoliert. Diese Abtrennungen erfolgen zur Hauptsache nach der am EIR entwickelten Methode der sequentiellen Extraktion mit verschiedenen Metaldiäthylthiocarbamaten [4]. Im vorliegenden Fall wurden (in der angegebenen Reihenfolge) folgende Metalle extrahiert:

Cu mit Bi (DDC)<sub>3</sub> [5]  
 Mo mit Cd(DDC)<sub>2</sub>  
 Co, Fe, Zn mit Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat [6]  
 As mit Zn(DDC)<sub>2</sub> [7]

Der Einschluss weiterer Metalle (Cd, In, Au, Seltene Erden u. a. m.) in diesem Trennungsgange wäre prinzipiell möglich, wurde aber im vorliegenden Falle nicht betrachtet.

Die extrahierten Aktivitäten wurden ebenfalls  $\gamma$ -spektrometriert, wobei folgende Messzeiten nötig sind: Cu 10 min; Mo, As, Zn 30 min; Fe, Co 10 h.

## 4. RESULTATE

Zur Charakterisierung der Analysenergebnisse müssen vor allem der Blankwert, die Nachweisgrenzen und die Reproduzierbarkeit herangezogen werden. Die entsprechen-

Tab. 1 Zusammenfassung der experimentellen Resultate.

- Relative Standardabweichung einer Einzelbestimmung (Probenzahl: 7).
- Diese Konzentration ergibt unter den hier gebrauchten Bedingungen und mit dem untersuchten Wasser ca. 500 Impulse im  $\gamma$ -Spektrum; dies entspricht in der Praxis einem statistischen Fehler von ca. 10%.
- Nicht angebbbar, weil nicht alle sieben Proben ein Resultat ergeben haben.

Wasser- typ	Grundwasser (Tüffenwies ZH)			quarzdest. Wasser
	gefundene Konzentration $\mu\text{g/l}$	Reproduzier- barkeit (a) %	Bestimmungs- grenze (b) $\mu\text{g/l}$	Blank- wert $\mu\text{g/l}$
Mg	8400	3	1000	< 5
Al	8	30	10	3
Cl	8300	3	300	2
Ca	55600	3	3500	< 10
V	$\leq 0.3$	c)	0.4	0.01
Na	4260	2	10	3
K	1100	10	700	< 7
Mn	$\leq 0.1$	c)	0.3	0.1
Sr	290	4	35	< 0.5
Ba	45	10	15	< 0.3
Fe	$\leq 3$	c)	5	1
Co	0.03	15	0.03	0.006
Cu	1.5	10	0.001	0.2
Zn	5.7	12	0.8	0.8
As	0.88	3	0.005	0.001
Mo	1.60	4	0.1	0.007

den Angaben sind in Tabelle 1 angeführt, wobei die Elemente in drei Gruppen (entsprechend der ersten und zweiten INAA sowie der RNAA) geordnet sind.

Als Untersuchungsmaterial wurde Grundwasser aus der Pumpstation Tüffenwies, Zürich, verwendet; das Wasser hatte zum Zeitpunkt der Probenahme eine Temperatur von 8° C, ein pH von 7,9 und einen Trockenrückstand von 140 mg/l. Es wurden sieben unabhängige Proben erhoben. Das Wasser wurde wie vorstehend beschrieben filtriert, wies jedoch einen so kleinen Feststoffanteil auf, dass auf die Analyse der Filter verzichtet wurde. Für den Blankwert wurde quarzdestilliertes Wasser verwendet, an welchem alle Operationen (inkl. Filtration) wie bei den Wasserproben durchgeführt wurden.

Die erzielten Resultate möchten wir wie folgt kommentieren:

### Blankwerte

Die Beherrschung der Blankwerte scheint uns – was in der Literatur häufig unterschlagen wird – das schwierigste Problem der Spurenanalyse in Wasser zu sein. Besonders kritisch ist die Befreiung des Wassers von seinen Feststoffen, ein Problem, das sich praktisch unabhängig von der angewendeten Analysenmethode stellt. Die gefundenen Blankwerte der Elemente, welche in Konzentrationen  $> 1$  mg/l vorliegen, sind alle vernachlässigbar klein. Bei den Spurenelementen gilt dies nur für V, Sr, Ba, As und Mo. Die Blankwerte für Fe, Co, Cu und Zn

Tab. 2 Literaturwerte für Grund- und Flusswasser (alle Konzentrationen in  $\mu\text{g/l}$ ).

Element	Grundwasser (diese Arbeit)	Grundwasser (Literaturwerte)	Flusswasser (Literaturwerte)
Mg	8400	5000 - 9000	1500 - 3700
Al	8	3	0.1 - 120
Cl	8300	2000 - 40000	20 - 10000
Ca	55600	80000 - 99000	2000 - 99000
V	$\leq 0.3$	0.2 - 1.3	0.2 - 50
Na	4200	1000 - 28000	700 - 30000
K	1100	2000 - 5000	500 - 6300
Mn	$\leq 0.1$	1 - 70	1 - 60
Sr	290	400 - 950	20 - 440
Ba	45	10 - 48	10 - 150
Fe	$\leq 3$	10 - 3000	1 - 1000
Co	0.03	0.07 - 28	0.01 - 1
Cu	1.5	2 - 27	0.4 - 30
Zn	5.7	3 - 240	2 - 125
As	0.88	0.1 - 4	0.4 - 4
Mo	1.60	0.7 - 2	0.7 - 4

liegen zwischen 10% und 20% des Analysenwertes, was gerade noch als tragbar angesehen werden kann; für Al und Mn liegen sie unakzeptabel hoch. Die Quelle für den Mn-Blank ist das verwendete  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Für die übrigen Elemente konnte keine Quelle eindeutig eruiert werden, wobei wir voraussetzen, dass das verwendete quarzdestillierte Wasser ideal rein ist.

Bei dieser Beurteilung der Blankwerte ist zu beachten, dass die im hier untersuchten Grundwasser ermittelten Gehalte z. T. ganz erheblich kleiner sind als sie in anderen Grundwässern oder gar in Flusswasser angetroffen werden (vgl. Tabelle 2). Dies trifft z. B. auch auf die Elemente Fe, Co, Cu, Zn, Al und Mn zu, d. h. die hier als kritisch beurteilten Blankwerte könnten bei der Untersuchung von anderen Wässern durchaus klein gegenüber dem Analysenwert sein.

### Bestimmungsgrenzen

Die Bestimmungsgrenzen (Tabelle 1) sind so definiert, dass unter den hier gebrauchten experimentellen Bedingungen mindestens 500 Impulse registriert werden; dies entspricht in der Praxis etwa einer statistischen Reproduzierbarkeit von 10%.

Diese Bestimmungsgrenzen reichen für die meisten Elemente bei weitem aus; kritisch sind sie beim untersuchten Wasser nur für Al, V, Mn, Fe und Co. Auch hier ist der Hinweis angebracht, dass die Konzentration dieser Elemente in manchen Wässern beträchtlich höher liegt als im untersuchten Wasser und dass die hier als kritisch eingestuften Nachweisgrenzen dann bequem ausreichen.

Es soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass bei der INAA (d. h. bei den beiden ersten Elementgruppen in Tabelle 1) die Empfindlichkeit stark von der Zusammensetzung der Proben abhängt. Die hier zitierten Werte gelten ausschliesslich für Proben mit etwa der angegebenen Zusammensetzung, insbesondere mit ähnlichem Cl- und

Na-Gehalt. Für andere Proben können ohne weiteres viel tiefere Bestimmungsgrenzen erreicht werden, wie dies z. B. aus den Blankwerten hervorgeht.

Demgegenüber lassen sich bei der RNAA (Elemente der dritten Gruppe in Tabelle 1) die Bestimmungsgrenzen nur durch längere Bestrahlungs- und Messzeiten herabsetzen. Die hier erreichten Bestimmungsgrenzen liegen um Größenordnungen unter den Werten, welche bei Wasserproben mit der Atomabsorption erzielt werden; nämlich (alle Werte in  $\mu\text{g/l}$ ): Co 3 [8], Cu 0,5 [8], As 10 [9], Mo 1 [8].

### Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit einer Einzelbestimmung (Tabelle 1) wurde experimentell aus sieben unabhängigen Bestimmungen ermittelt. Sie ist bei den meisten Elementen durch die Zählstatistik gegeben und liegt zwischen 2 und 15%.

Eine schlechtere Reproduzierbarkeit als statistisch erwartet zeigen Cu und Zn (wohl bedingt durch den relativ hohen Blankwert) sowie Al (bedingt durch einen Messwert in der Nähe der Empfindlichkeitsgrenze). Für V, Mn und Fe konnte die Reproduzierbarkeit nicht ermittelt werden, weil nicht alle Proben Resultate für diese Elemente ergaben (Bestimmungsgrenze > Messwert).

Auch hier ist anzumerken, dass bei Proben mit grösseren Gehalten der Einfluss von Blankwert und Bestimmungsgrenze zurückgeht und für die kritischen Elemente eine bessere Reproduzierbarkeit erwartet werden darf.

### Literatur

- [1] *Batley, G. E. und Gardner, D.*: Sampling and storage of natural waters for trace metal analysis; *Water Research* **11**, 745 (1977).
- [2] *Schubiger, P. A., Patry, J. und Wytttenbach, A.*: Ein Vielzweckprogramm zur quantitativen und qualitativen Auswertung von  $\gamma$ -Spektren; *EIR-Bericht* 345, 1978.
- [3] *Wytttenbach, A.*: Rapid instrumental nuclear activation analysis of rocks, cements and meteorites; *Helv. Chim. Acta* **52**, 2458 (1969).
- [4] *Wytttenbach, A. und Bajo, S.*: Extractions with metal-dithiocarbamates as reagents; *Anal. Chem.* **47**, 1813 (1975).
- [5] *Bajo, S. und Wytttenbach, A.*: Radiochemical extraction of copper with metal-diethylthiocarbamates; *Anal. Chem.* **48**, 902 (1976).
- [6] *Kinrade, J. D. und Van Loon, J. C.*: Solvent extraction for use with flame atomic absorption; *Anal. Chem.* **46**, 1894 (1974).
- [7] *Bajo, S. und Wytttenbach, A.*: Extraction de As, Sb, Se et Te par le diéthylthiocarbamate de zinc; *EIR-Bericht* 336, 1978.
- [8] *Burba, P., Lieser, K. H., Neitzert, V. und Röber, H. M.*: Preconcentration and determination of trace elements in fresh water and sea water; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **291**, 273 (1978).
- [9] *Ward, A. F.*: Inductively coupled argon plasma spectroscopy; *Int. Laboratory Mai/Juni 1979*, p. 160.

Adressen der Autoren:

PD Dr. *A. Wytttenbach* und *S. Bajo*, Eidg. Institut für Reaktorforschung (EIR), 5303 Würenlingen.

*K. Farrenkothen*, Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), 8600 Dübendorf.