

## Zur Analytik von Oxothioarsen-Species in Schlacken und Grubenwässern

Georg Schwedt und Melanie Rieckhoff

Clausthal, Technische Universität, Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Eingegangen am 18. Mai bzw. 4. August 1995

### Analysis of Oxothio Arsenic Species in Soil and Water

**Abstract.** Arsenic species in alkaline extracts of sulfidic and arsenic slags as well as in water in mines were analyzed by ion chromatography and capillary zone electrophoresis. The total arsenic was determined in both kinds of samples by FIA-

hydride AAS, in the slags after microwave induced pressure digestion, and in the untreated solid samples also by RFA. Arsenate, arsenite and monothioarsenate ions could be identified and quantified as stable arsenic species.

Mobilität und Toxizität von Arsen in Umweltkompartimenten wie Boden und Wasser hängen entscheidend von der Art der Species, von den chemischen und physikalischen Zustands- und Bindungsformen des Arsens ab. Die bisher veröffentlichten Untersuchungen für Wasser und Böden konzentrieren sich auf die Analytik von Arsenit, Arsenat sowie Arsensäuren wie Monomethyl- und Dimethylarsonat [1–11]. Als Analysemethoden sind vor allem die Ionen-Chromatographie und Kapillar-Elektrophorese geeignet [12]. Arsen kommt in der Natur jedoch auch in sulfidischer Form vor. Viele sulfidische Silbererze bzw. Silberdoppelsulfide enthalten Arsen- und Antimonsulfid (z.B. Fahlerz als  $(\text{Cu}, \text{Ag})_3(\text{Sb}, \text{As})\text{S}_3$ ). In Abraumhalden aus der Zeit des Silberabbaus z.B. im Harz ist daher das Vorkommen von Arsen-Schwefel-Species zu erwarten. In vorhergehenden Untersuchungen [12] wurden ionen-chromatographische und vor allem kapillar-elektrophoretische Analysemethoden für Arsenschwefel-Species entwickelt, die auf Bodenproben bzw. Bodeneluate sowie Schachtwasserproben aus dem Bergbau angewendet werden sollten.

### Ergebnisse und Diskussion

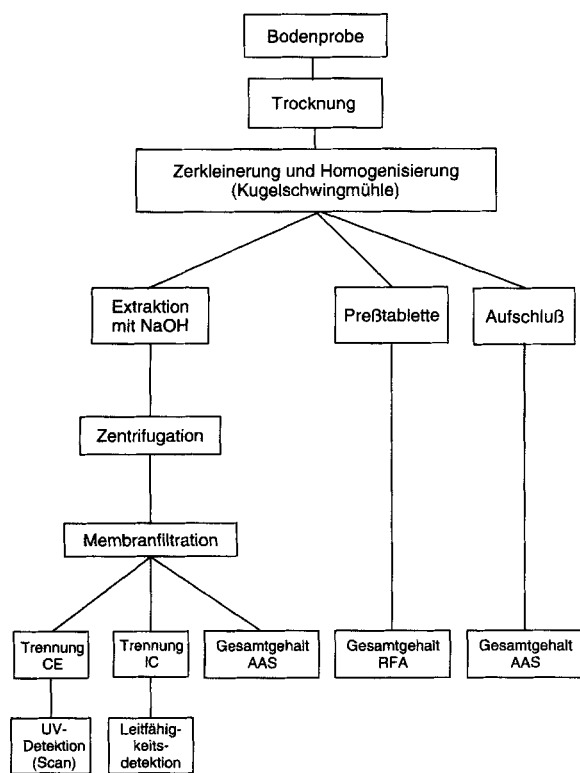
#### Analysenmethodik

Anhand der Kenntnisse über pH- und thermische Stabilität der Oxothioarsenate, von denen das Oxomonothioarsenat am stabilsten ist [12], wurde für Bodenpro-

ben folgende Analysenstrategie entwickelt: Da die zu analysierenden Arsenspecies bis mindestens 60 °C chemisch stabil sind und bis zu dieser Temperaturgrenze auch keine Verschiebung der zwischen den Oxothioarsenaten und dem Tetrathioarsenat vorliegenden Gleichgewichte eintritt [12], konnte eine Trocknung der Bodenproben bei etwa 40 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz durchgeführt werden. Zur Homogenisierung wurden die Proben in einer Kugelschwingmühle gemahlen. Das daraus erhaltene weitgehend homogene Pulver weist Korngrößen von etwa 100 µm auf. Zur Gewinnung von Extraktionslösungen wurden jeweils 10 g einer Probe mit 100 ml einer wäßrigen Natronlauge von pH 10,0 24 h extrahiert, da in diesem pH-Bereich die Oxothioarsen-Species sowie Tetrathioarsenat eine relativ hohe Stabilität aufweisen. Auch können die kapillar-elektrophoretischen Trennungen in einem Puffer pH 10 durchgeführt werden. Die frisch hergestellten Extraktionslösungen wurden innerhalb von 4 h mittels Hydrid-AAS, Kapillar-Elektrophorese mit UV-Detektion im Scan-Modus und Ionen-Chromatographie mit Leitfähigkeits-Detektion analysiert (s. Abb. 1). Die Bestimmungen des Arsengesamtgehaltes in den Festproben wurden sowohl nach einem Aufschluß mittels Mikrowelle und einem Säuregemisch aus Salzsäure/Salpetersäure/Flußsäure und Anwendung der Hydrid-AAS als auch nach Herstellung einer Preßtablette mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) durchgeführt. Zur Bestimmung der Arsengesamtgehalte in den Extrakten wurde die Hydrid-AAS eingesetzt.

### Gesamtgehalte - Methodenvergleich AAS/RFA

Aufgrund des Fehlens geeigneter Referenzproben konnte für die RFA nur eine halbquantitative Methode (mittels Rechenprogramm *UniQuant/Philips*) verwendet werden. Dieses Programm bezieht sich auf 100%-Elementstandards, das aufgrund der hohen Arsengehalte prinzipiell anwendbar sein sollte. Da es sich bei den zu untersuchenden Bodenproben um eine sogenannte „leichte“ Matrix handelt, wurden zur Erhöhung der Meßgenauigkeit mittels *UniQuant* zunächst die Kohlenstoffgehalte der Proben coulometrisch bestimmt und anschließend in das Rechenprogramm einbezogen. Hierdurch wird erreicht, daß die Standards nicht mehr auf 100% hochnormiert werden, sondern auf einen nach Subtraktion der prozentualen Kohlenstoffgehalte erhaltenen Wert. Das als quantitative Methode zur Verfügung stehende Analytikprogramm beinhaltet bereits die von Standards mittlerer Konzentrationen berechneten Massenschwächungskoeffizienten der meßbaren Elemente sowie die in der Literatur angegebenen Peaküberlagerungen. Der so ermittelte Untergrund wird automatisch von den jeweiligen Signalen abgezogen.

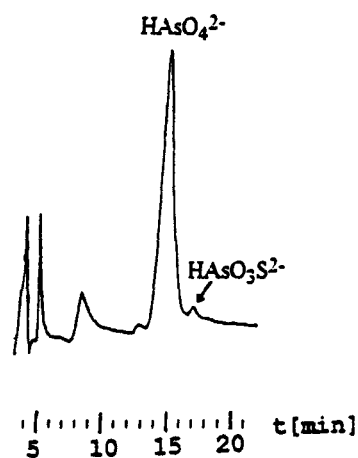


**Abb. 1** Probenvorbereitung zur Arsen-species-Analytik in Bodenextrakten mittels Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS), Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Kapillar-Elektrophorese (CE) und Ionen-Chromatographie (IC)

Die Ergebnisse der RFA-Analysen einschließlich der Kohlenstoffgehalte für die drei untersuchten Bodenproben aus Abraumhalden der Harzregion sind in Tab. 1 zusammengestellt. Vergleicht man die Ergebnisse mit denen aus der Hydrid-AAS, so zeigen die mit Hilfe des *UniQuant*-Programms ermittelten Daten unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeiten eine gute Übereinstimmung mit denen aus der Hydrid-AAS nach Aufschluß.

### Ionen-Chromatographie und Kapillar-Elektrophorese

Für die Ionen-chromatographische Analyse wurde die Ionenaustauscher-Säule Nucleosil 10-Anion II, basierend auf Kieselgel, bei pH 8,0 eingesetzt [12]. Nach Standardaddition ließen sich die Arsen-species Arsenat und Oxomonothioarsenat identifizieren und quantifizieren (Abb. 2).



**Abb. 2** Chromatogramm des Bodenextraktes Nr. 1 (s. auch Tab. 1 und 2), Verdünnung 1:2, Trennsäule 10 Anionen II, Eluent pH 8,0, Leitfähigkeits-Detektion (Einzelheiten s. "Beschreibung der Versuche")

Wesentlich bessere Trennungen konnten mit Hilfe der Kapillar-Elektrophorese in einem Phosphatpuffer pH 10 erzielt werden (Abb. 3). Sowohl anhand der UV-Spektren als auch durch Standardaddition ist eine sichere Identifizierung der Arsen-species und auch des Nitrats möglich. Die neben dem Nitrat ( $t_m = 5,5$  min) detektierten Signale mit  $t_m = 6,7$  und  $11,9$  min konnten bisher nicht zugeordnet werden. Infolge von Matrixeffekten weisen die Migrationszeiten im Vergleich zu denen der Modellsubstanzen erwartungsgemäß Unterschiede auf. Wie aufgrund der Stabilitäten der Oxothioarsenate, des Tetrathioarsenats und des Arsenats ebenfalls zu erwarten war [13], sind in allen untersuchten Bodenextrakten nur das Oxomonothioarsenat und das Arsenat nachweisbar. Für die nicht identifizierbaren Signale in den Elektropherogrammen können Sulfid und Thiosulfat

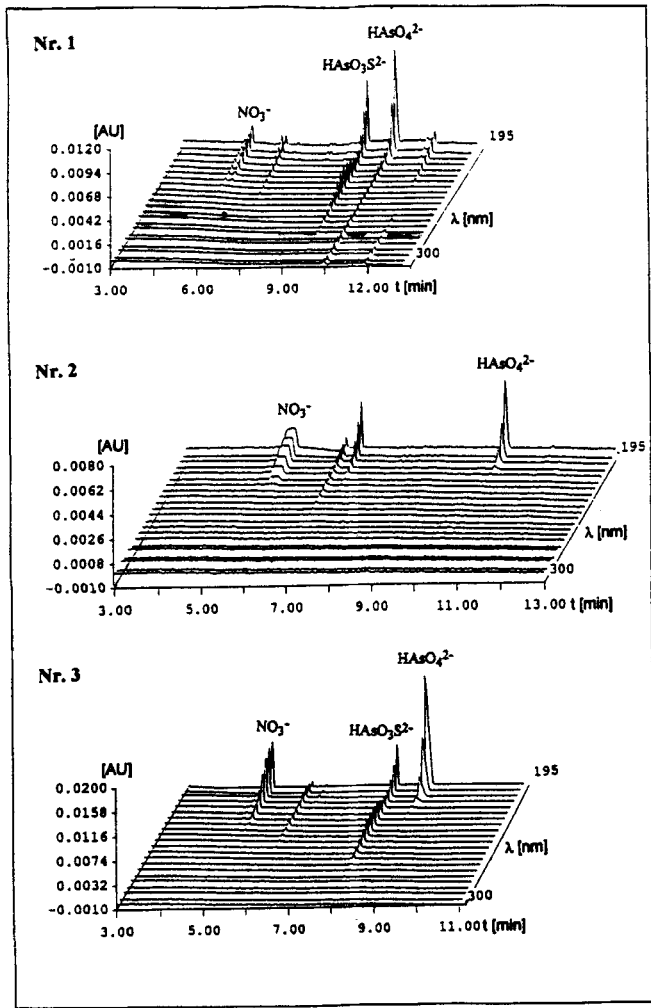


Abb. 3 Elektropherogramm der Bodenextrakte (Bedingungen s. in „Beschreibung der Versuche“)

aufgrund einer anderen Charakteristik der Absorptionsspektren sowie Chlorid und Sulfat infolge des fehlenden Absorptionsvermögens im untersuchten UV-Bereich ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse aller quantitativen Analysen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 1 Ergebnisse aus Röntgenfluoreszenz(RFA)- und AAS-Analysen für die untersuchten Bodenproben bzw. Bodenextrakte

Probe Nr.	% C	Bodenproben Arsengesamtgehalte in mg/kg		Eluate
		UniQuant	Analytikprogramm	Hydrid-AAS ± s in % (n = 5)
1	40,6	1439	4870	1747 ± 9,1
2	38,1	2674	345	3210 ± 7,5
3	17,1	5227	22772	5622 ± 9,5

Sie zeigen, daß die verwendeten Methoden eine gute Übereinstimmung aufweisen, wobei die Kapillar-Elektrophorese die höhere Leistungsfähigkeit besitzt.

Über differenzierende Arsenbestimmungen in Wasserproben sind zahlreiche Veröffentlichungen erschienen, bei denen als Methode die AAS im Vordergrund steht, z.B. [14–16]. Zur Differenzierung zwischen Arsenit und Arsenat wird die Tatsache genutzt, daß As(III) schon in neutraler Lösung zum Hydrid reduziert wird, während As(V) nur in stärker saurer Lösung reagiert [16, 17]. In den untersuchten Schachtwasserproben aus dem Bergbauggebiet bei Freiberg/Sachsen konnte mit Hilfe der Kapillar-Elektrophorese das As(V) störungsfrei bestimmt werden; das Arsenit ist unter den verwendeten kapillar-elektrophoretischen Analysenbedingungen nicht detektierbar, Thioarsen-Species waren nicht nachweisbar. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 aufgeführt.

Die Unterschiede zwischen den mittels Hydrid-AAS und Kapillar-Elektrophorese ermittelten Gesamtkonzentrationen sind auf das kapillar-elektrophoretisch nicht erfassbare As(III) zurückzuführen. Für das Arsenat sind gute übereinstimmende Ergebnisse zwischen beiden Methoden festzustellen.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen insgesamt, daß die Kapillarelektrophorese in Zukunft einen wesentlichen Stellenwert auch in der Arsen-species-Analytik vor allem von Oxothioarsen-Species der Oxidationsstufe +5 erhalten wird.

Tab. 2 Gegenüberstellung der quantitativen Analysen in Bodenelutaten mittels Kapillar-Elektrophorese (CE), Ionenchromatographie (IOC) und Hydrid-AAS. Gehalte in mg/kg Bodenprobe (± relative Standardabweichung in %)

Nr.		CE	IC	AAS
1	Arsenat	763 ± 5,0	747 ± 8,6	777,3 ± 0,02
	Monothioarsenat	42 ± 3,7	51 ± 10,3	
	Arsen (gesamt)	805	798	
2	Arsenat	179 ± 0,2	176 ± 8,5	166,9 ± 8,7
	Monothioarsenat	–	–	
	Arsen (gesamt)	179	176	
3	Arsenat	2616 ± 1,4	–	3162 ± 12,5
	Monothioarsenat	115 ± 11,5	–	
	Arsen (gesamt)	2731	–	

**Beschreibung der Versuche**

*Probenaufschluß:*

Die bei 40 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Bodenproben wurden in einer Kugelschwingmühle (Typ MM2, Retsch) 30 min gemahlen. Die Aufschlüs-

**Tab. 3** Ergebnisse der Arsenspecies-Analytik in Schachtwasserproben (Gehalte bezogen auf mg As/l  $\pm$  relative Standardabweichung in %)

Nr.		Hydrid-AAS	Kapillar-Elektrophorese
1	As(III)	1,33 $\pm$ 0,3	–
	Arsenat	6,67 $\pm$ 2,0	6,12 $\pm$ 1,7
	Arsen (gesamt)	7,99	–
2	As(III)	1,71 $\pm$ 3,8	–
	Arsenat	4,59 $\pm$ 4,6	4,54 $\pm$ 2,4
	Arsen (gesamt)	6,30 $\pm$ 6,7	–

se in PTFE-Aufschlußbomben (Berghof) mit einem Säuregemisch aus 1 ml konz. HF (suprapur, Merck) + 2 ml konz. HCl (suprapur, Merck) als Lösung 1 und Lösung 1 + 1 ml konz. HNO<sub>3</sub> (suprapur, Merck) als Lösung 2 wurden in einem 600 W-Mikrowellenofen mit Drehteller (Goldstar) nach folgendem Programm durchgeführt:

100 mg mit Lösung 1, 2 min Stufe 2, 2 min abkühlen; 2 min Stufe 4, 2 min abkühlen; 2 min Stufe 6, 10 min abkühlen; + Lösung 2, 2 min Stufe 2, 2 min abkühlen; 2 min Stufe 4, 2 min abkühlen, 1 min Stufe 6, 10 min abkühlen; Lösung mit bidest. Wasser auf 25 ml auffüllen. Jede Probe wurde fünfmal aufgeschlossen.

#### Extraktionsverfahren:

10 g der gemahlene Probe werden mit 100 ml einer wäßrigen Natronlauge pH 10,0 24 h extrahiert (Verwendung einer Schüttelmaschine). Danach wird zentrifugiert und membranfiltriert (Membranfilter 0,20  $\mu$ m).

#### Röntgenfluoreszenzanalyse:

**Probenvorbereitung:** 5 g gemahlene Bodenprobe werden mit 1 g Stearinwachs (Hoechst-Wachs-C) vermischt und anschließend gepreßt (15 t, 15 sec).

**Gerät:** Spektrometer PW 1480 (Philips) mit Röntgenröhre (Rh) bei 100 mA und 3000 kV als Betriebsparametern, Maske (S) 24,0 mm, Kristalle d: 0,2848–5,1000; Auswertesoftware: Analytikprogramm und Rechenprogramm UniQuant

#### FIA-Hydrid-AAS:

**Gerätesystem:** Atomabsorptionsspektrometer 2100 (Perkin Elmer) mit Deuterium-Untergrundkompensation und FIAS 200 (Perkin Elmer) und As-Hohlkathodenlampe (Perkin Elmer)

**Geräteparameter:** Wellenlänge 193,7 nm, Lampenstrom 16 mA, Spaltbreite 0,7 nm, low, Argonfluß 70 ml/min, Temperatur (Quarküvette) 800 °C, Meßwertbildung AA-UG/Peakfläche.

**Reaktionslösungen:** Carrier aus 3%iger HCl, Reduktionslösung aus 2 g NaBH<sub>4</sub> p.A. (Fluka) und 1 g NaOH in 1 l Reinstwasser; Vorreduktionslösung aus 5 g KI und 5 g Ascorbinsäure in 100 ml Reinstwasser (Lösung kühl und dunkel lagern).

**Stammlösung für Kalibrierungen:** 1:100 verdünnte Arsenstandardlösung (1000 mg/l As(V) in 0,5 mol/l HNO<sub>3</sub> - Merck). Für die Kalibrierungen werden die jeweils benötigten Volu-

mina abpipettiert, mit 5 ml Vorreduktionslösung und 1 ml 32%iger HCl versetzt und nach 2 h mit Reinstwasser auf 100 ml aufgefüllt (Kalibrierbereich 5–50  $\mu$ g/l As).

Die Bestimmung des Arsen(III)-Gehaltes erfolgte ohne Reduktion in einem Citratpuffer pH 4 nach Aggett und Aspell [17].

#### Ionenchromatographie:

**Gerät:** HPLC-Pumpe Modell 2200 (Bischoff), Portmann Pulsdämpfer (Bischoff), 6-Wege-Injektionsventil (Rheodyne) mit 50  $\mu$ l-Probenschleife, Leitfähigkeitsdetektor 690 Ion Chromatograph (Metrohm) und Integrator D-200 (Merck-Hitachi).

**Trennsäule:** Nucleosil 10-Anion II-Säule (Abmessungen 250  $\times$  4 mm).

**Eluent:** Gluconat/Borat-System pH 8 mit 1,2 mmol/l Kaliumgluconat, 1,3 mmol/l Natrium-metaborat, 40 mmol/l Borsäure, 54,2 mmol/l Glycerin, 0,02 mmol/l EDTA sowie 15 % Acetonitril (Grundleitfähigkeit 304  $\mu$ S/cm), der pH-Wert wird mit 0,1 mol/l KOH eingestellt. Anschließend wird der Eluent 30 min im Ultraschall entgast.

**Geräteparameter:** Fließrate des Eluenten 1,2 ml/min, Leitfähigkeits-Detektor mit Range 500  $\mu$ S/cm, Sensitivity 50, Damping 1.

#### Kapillarelektrophorese:

**Gerät:** BioFocus 3000 Kapillarelektrophorese-System (BioRad) mit programmierbarem scannenden UV/VIS-Detektor (190–800 nm), Probenaufgabe (Druck) psi  $\times$  sec = 20, Laufspannung 15 kV, Detektion Scan 195–300 nm, Schrittweite 5 nm, Scan-Frequenz 4 Hz, Karusselltemperatur 5 °C, Trennkapillare unbeschichtet, Länge 50 cm, Durchmesser 50  $\mu$ m, Temperatur 20 °C, Elektrolyt 0,01 mol/l Phosphatpuffer pH 10. Auswertung nach Standardaddition (n = 3 für drei verschiedene Konzentrationen zwischen 5 und 25 mg/l).

#### Literatur

- [1] F. T. Henry, T. M. Thorpe, Anal. Chem. **52** (1980) 52
- [2] R. Rubio, A. Padro, J. Alberti, G. Rauret, Mikrochim. Acta **109** (1992) 39
- [3] B. Pohl, K. Bächmann, Fresenius Z. Anal. Chem. **323** (1986) 859
- [4] B. Sarx, K. Bächmann, Fresenius Z. Anal. Chem. **316** (1983) 621
- [5] W. R. Cullen, K. J. Reimer, Chem. Rev. **89** (1989) 713
- [6] L. Ebdon, S. Hill, A. B. Walton, G. E. Millward, M. Withfield, Analyst **113** (1988) 1159
- [7] D. G. Iverson, M. A. Anderson, T. R. Holm, R. R. Stanforth, Environ. Sci. Technol. **13** (1979) 1491
- [8] C. T. Tye, S. J. Haswell, P. O'Neil, K. C. C. Bancroft, Anal. Chim. Acta **169** (1985) 195
- [9] G. Rauret, R. Rubio, A. Padro, Fresenius J. Anal. Chem. **340** (1991) 157

- [10] D. S. Bushee, I. S. Krull, P. R. Demko, S. B. Smith, J. Liq. Chromatogr. **7** (1984) 861
- [11] M. Albert, C. Demesmay, J. L. Rocca, Fresenius J. Anal. Chem. **351** (1995) 426
- [12] G. Schwedt, M. Rieckhoff, J. Chromatogr., im Druck
- [13] D. L. Johnson, M. E. Q. Pilson, Environ. Letters **8** (1975) 157
- [14] M. O. Andreae, Anal. Chem. **49** (1977) 820
- [15] V. Cheam, H. Agemian, Analyst **105** (1980) 1253
- [16] S. Nakashima, Analyst **104** (1979) 172
- [17] J. Aggett, A. C. Aspell, Analyst **101** (1976) 341

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. G. Schwedt

Technische Universität Clausthal-Zellerfeld

Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Paul-Ernst-Str. 4

D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany