



DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

„Nachweis von Schwermetallen bleifreier Lote in
Bodenmaterial mittels induktiv gekoppelter
Plasmaatomemissionsspektrometrie im Hinblick auf den
Umweltaspekt der Deponierung von Elektroschrott“

Verfasserin

Marlene Fröhlich

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaften (Mag. rer. nat.)

Wien, 2011

Studienkennzahl lt.
Studienblatt:

A 419

Studienrichtung lt.
Studienblatt:

Chemie

Betreuer:

Ao. Univ.Prof. Dr. Peter Lieberzeit

Danksagung

Für die Betreuung meiner Diplomarbeit danke ich Frau Prof. Ilse Steffan vom Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie und der gesamten Arbeitsgruppe für ihre Unterstützung.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Peter Lieberzeit vom Institut für Analytische Chemie, der mir den Abschluss meines Studiums durch seinen großen Einsatz möglich gemacht hat und mich mit Rat und Tat in der letzten Phase unterstützt hat.

Weiters möchte ich mich ganz herzlich bei Dr. Fabian Kanz bedanken, der mir beim Verfassen meiner Diplomarbeit zur Seite gestanden hat und der auf den großen Zeitdruck unter dem die Arbeit beendet werden musste, Rücksicht genommen hat.

Auch meinen Vorgesetzten Herrn Dr. Matthias Lüken, Herrn Christian Brückmann und allen meinen Arbeitskollegen und Freunden gilt besonderer Dank, ohne deren Geduld und Mithilfe, der erfolgreiche Abschluss meines Studiums nicht möglich gewesen wäre.

Bei meinen Eltern und meiner Tante möchte ich mich von ganzem Herzen dafür bedanken, dass sie mir während meiner gesamten Studienzeit zur Seite gestanden sind und mich immer ermutigt und an mich geglaubt haben. Ohne ihre fortwährende Unterstützung und ihren Zuspruch wäre ich nicht da, wo ich heute bin.

Meinem Verlobten Roman danke ich insbesondere für seine Liebe, seine Geduld und seine tatkräftige Unterstützung in der letzten Phase meiner Diplomarbeit. Durch ihn hat mein Leben die nötige Stabilität bekommen, die mir das Beenden meines Studiums möglich gemacht hat.

Inhaltsverzeichnis

1	EINFÜHRUNG UND ZIELSETZUNG	5
2	THEORETISCHER TEIL	6
1.1	ICP-OES	6
1.1.1	Quantenmechanische Grundlagen.....	6
1.1.2	Messprinzip.....	7
1.1.3	Instrumenteller Aufbau.....	8
1.2	Böden	20
1.2.1	Entstehung.....	20
1.2.2	Einteilung und Charakterisierung:.....	21
1.2.3	Bodenchemie.....	27
1.3	Schwermetalle und Umwelt	33
1.3.1	Allgemein.....	33
1.3.2	Eigenschaften.....	34
1.3.3	Verhalten im Boden.....	35
1.3.4	Toxische Wirkung.....	37
1.3.5	Relevante Schwermetalle [71].....	37
1.4	Deponie	41
1.4.1	Definition und Entwicklung.....	41
1.4.2	Begriffsbestimmungen.....	43
1.4.3	Standortbedingungen.....	43
1.4.4	Basisabdichtungssystem.....	44
1.4.5	Oberflächenabdichtungssystem.....	45
1.4.6	Einbau der Abfälle.....	45
1.5	Elektronikschrott	46
3	EXPERIMENTELLER TEIL	47
1.6	ICP Methodenentwicklung	47
1.6.1	Linienselektion.....	47
1.6.2	Optima 3000XL – Geräteparameter.....	63
1.6.3	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen.....	65

1.7	Methodenvalidierung	67
1.7.1	Grenzen des Messbereichs.....	68
1.7.2	Richtigkeit und Spezifität	68
1.7.3	Präzision und Richtigkeit der Methode:	69
1.8	Aufschlussverfahren.....	70
1.9	Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP).....	71
1.10	Experimentelle Durchführung	72
1.10.1	Material.....	72
1.10.2	Reagenzien	72
1.10.3	Bodenprobenahme	73
1.10.4	Bestimmung der Konzentrationen aller in den Böden enthaltenen Schwermetalle ..	75
1.10.5	Bestimmung der Konzentration aller im Lotmaterial enthaltenen Schwermetalle....	77
1.10.6	Leachingversuche	78
1.11	Ergebnisse und Diskussion.....	83
1.11.1	Mikrowellentotalaufschluss der Bodenproben A, B, S, U	83
1.11.2	Säureauszug der Bodenproben A, B, S, U.....	83
1.11.3	Totalaufschluss der Lotproben 1, 5, 10, SnCu3 und U:.....	84
1.11.4	Leachingtest mit den Lotproben 1, 5, 10, SnCu3 und U.....	86
1.11.5	Leachingtest mit der Bodenprobe U und den Lotproben 1, 5, 10, SnCu3 und U ...	86
1.11.6	Leachingtest mit Boden A, Lotprobe SnCu3 und TCLP Extraktionsmittel I&II.....	87
1.11.7	Säulen-Leachingtest mit Bodenproben A und B, Lotprobe 1 und TCLP Extraktionsmittel Ex II	88
1.11.8	Leachingtest mit Standardlösungen Sn/Pb/Cu/Ni/Ag und Bodenproben A und B..	89
1.11.9	Leachingtest mit Standardlösung Sn/Pb und Bodenproben A und B	89
4	ZUSAMMENFASSUNG	90
5	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	92
6	LITERATURVERZEICHNIS	94
7	CURRICULUM VITAE.....	100

1 Einführung und Zielsetzung

Bis vor kurzem war das Löten mit Zinn-Blei eine der wichtigsten Verbindungstechniken in der Elektronikindustrie. Am 1. Juli 2006 trat allerdings die Eu-Verordnung „RoHS“ (Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment) in Kraft, die Blei in Elektronikanwendungen verbietet. In fast allen alltäglichen Elektrogeräten, wie zum Beispiel Handys, findet man auf den eingebauten Leiterplatten hunderte von Lötstellen, für die bis zu der neuen Verordnung in der Industrie vorwiegend Lote aus Zinn-Blei verwendet wurden.

Der Grund, warum die Verwendung von Zinn-Blei Legierungen so problematisch ist, ist die Tatsache, dass vor allem Blei als giftig eingestuft wird, da es sich entlang der Nahrungskette anreichert und kaum mehr abgebaut werden kann. Gemäß der neuen Gesetzeslage wurden daraufhin bleifreie Alternativen zum gängigen Lötzinn entwickelt [1] was sich allerdings als schwierig erwies, da die Anforderung der Industrie an die neuen Produkte genauso hoch waren, wie an die bisher verwendeten. Die neuen bleifreien Lote sollten genauso zuverlässig sein, dieselben niedrigen Schmelztemperaturen haben und mit den bestehenden Technologien zu verarbeiten sein [2].

Ein weiteres wichtiges Thema in diesem Zusammenhang ist die Entsorgung des anfallenden Elektroschrotts [3]. Wurde dieser in der Vergangenheit meist ohne Vorbehandlung auf einer Deponie gelagert, so sollen nun die Fachhändler dafür sorgen, dass Altgeräte zurückgegeben, gesammelt und fachgerecht entsorgt werden, um zu verhindern, dass Bestandteile mit umweltbelastenden Materialien, wie Schwermetallen, nicht mit dem normalen Haushaltsmüll entsorgt werden.

Vor der Deponierung werden alle Bestandteile, wie zum Beispiel Leiterplatten, ausgebaut, die bei der Lagerung eine Gefahr der Umweltverschmutzung durch giftige Elemente darstellen. Deponien sind zwar gegenüber dem Ökokreislauf meist ausreichend abgedichtet, aber trotzdem muss garantiert werden, dass die gelagerten Materialien keine Gefahr für die Umwelt darstellen.

Das Wissen darüber, was mit Schadstoffen, wie Schwermetallen in der Umwelt passiert, ob sie gebunden werden oder mobil sind und dadurch für Pflanzen und Tiere verfügbar werden, ist wichtig, um beurteilen zu können, welche Maßnahmen zu treffen sind um die Umwelt vor Verschmutzung zu schützen.

Die vorliegende Arbeit geht der Frage nach, ob und in welchen Konzentrationen Schwermetalle aus Lotmaterialien herausgelöst werden können. Dazu wurden Leachingtests mit unterschiedlichen Lotmaterialien und Bodenproben durchgeführt. Die Bestimmung der vorliegenden Konzentrationen erfolgte mittels ICP-OES, für die eine Methodenentwicklung passend zur Fragestellung durchgeführt wurde.

2 Theoretischer Teil

1.1 ICP-OES

1.1.1 Quantenmechanische Grundlagen

Aus den Quantenzahlen ergibt sich für jedes Element ein charakteristischer Satz an Energiezuständen. Erfolgt ein Übergang von einem dieser diskreten Zustände in einen anderen, wird Energie in Form von Photonen entweder emittiert oder absorbiert.

Die Bohr'sche Frequenzbedingung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ des emittierten bzw. absorbierten Lichts und der Energiedifferenz der Niveaus ΔE :

$$\Delta E = hc/\lambda \quad h \dots \text{Planck'sches Wirkungsquantum}$$

Jedes Element emittiert eine Vielzahl an Spektrallinien entsprechend den Übergängen zwischen den verschiedenen Energieniveaus seiner Valenzelektronen. Die Energieniveaus werden durch vier Quantenzahlen beschrieben:

Hauptquantenzahl	$n = 1, 2, 3, \dots$
Nebenquantenzahl	$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
Magnetische Quantenzahl	$m = l, l-1, l-2, \dots, -l$
Spinquantenzahl	$s = +1/2, -1/2$

Die Breite der Spektrallinien wird im Wesentlichen von drei Faktoren bestimmt:

Die *natürliche Linienbreite* kommt durch die Lebensdauer des angeregten Zustandes zustande, der über die Heisenbergsche Unschärferelation mit der Energiedifferenz zweier Energieniveaus zusammenhängt.

Zur *Dopplerverbreiterung* kommt es durch die Bewegung der Atome und sie nimmt mit steigender Temperatur zu.

Grund für die *Lorentzverbreiterung (Stoßverbreiterung)* sind Stoßprozesse der angeregten Atome untereinander oder mit anderen Atomen oder Molekülen. Die angeregten Atome verlieren einen Teil ihrer Energie, was zu einer Verbreiterung der Spektrallinien führt. Die Stoßverbreiterung hängt von einer Vielzahl von Parametern, wie Druck, Temperatur oder Art der Anregung ab.

Die *Boltzmann-Gleichung* beschreibt das Verhältnis der Zahl angeregter Atome zur Zahl der Atome im Grundzustand.

$$\frac{n_a}{n_0} = \frac{g_a}{g_0} e^{-\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)}$$

n_a, n_0 ...Zahl der Atome im angeregten bzw. Grundzustand

g_a, g_0 ...statistisches Gewicht

ε Anregungsenergie

T Temperatur

k Boltzmann-Konstante.

Ein angeregter Zustand hat nur eine begrenzte Lebensdauer und gemäß der Boltzmannverteilung befinden sich bei relativ niedrigen Temperaturen, fast alle Atome im Grundzustand.

Bei hohen Temperaturen ändern sich die Besetzungszahlen der Energieniveaus stark, was zu einem großen Linienreichtum in der Emissionsspektroskopie führt, da dort mit hohen Temperaturen in der Anregungseinheit gearbeitet wird.

1.1.2 Messprinzip

Für die Methode der Atomemissionsspektroskopie wird als Anregungsquelle ein hochfrequenzerhitztes induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) verwendet. Den Atomen und Ionen der eingebrachten Analyten wird durch dieses Plasma, das Temperaturen zwischen 6000-10000K erreichen kann, genügend Energie zugeführt um sie anregen und ionisieren zu können. Diese Art der Anregung ist für eine Multielementanalyse anwendbar, da die Anregungsbedingungen für viele Elemente geeignet sind. [4] Kehren die Atome in ihren Grundzustand zurück, emittieren sie ein Probenspektrum, das im Spektrometer in die zu den einzelnen diskreten Energieübergängen gehörenden, charakteristischen Wellenlängen aufgetrennt wird.

Durch Identifizierung der charakteristischen Wellenlänge eines Elements erhält man die qualitative Information und über die direkte Abhängigkeit der Intensität des emittierten Lichts von der Analytkonzentration erfolgt die quantitative Auswertung. [5]

Mittels Standards wird eine lineare Kalibration erstellt, mit der auf die Konzentration des Analyten in der Probe rückgerechnet werden kann. Der lineare Konzentrationsbereich der Kalibrationskurven erstreckt sich über bis zu sechs Größenordnungen. [6]

1.1.3 Instrumenteller Aufbau

Prinzipiell ist ein ICP-OES in folgende funktionelle Einheiten unterteilt:

- a) *Probeneinführungssystem*
- b) *Anregungseinheit*
- c) *Spektrometer und Auswertungseinheit (EDV)*

1.1.3.1 Probeneinführungssystem

Die Aufgabe des Probeneinführungssystems ist es, die Probe so zu transformieren, dass weder das Plasma durch die Einbringung des Analyten in seiner Stabilität beeinträchtigt ist, noch dass das Signal durch die Probeneinführungseinheit beeinflusst wird.

Im Prinzip können feste, flüssige und gasförmige Proben eingebracht werden, allerdings werden meist flüssige Proben zur Analyse mit dem ICP-OES genutzt. In diesem Fall wird die Probe als Aerosol ins Plasma gebracht, weshalb die Lösung zuerst in kleine Tröpfchen überführt werden muss. Diesen Vorgang nennt man Zerstäubung. [7]

Idealerweise wird die Probe in feinste Tröpfchen zerstäubt, denn je kleiner die Tröpfchen sind, die in das Plasma eingeführt werden, umso einfacher erfolgt die Trocknung und alle weiteren Schritte.

Ebenso wichtig ist es, die richtige Menge Aerosol einzubringen, da eine zu hohe Menge das Plasma destabilisieren, oder gar erlöschen lassen würde, eine zu geringe Menge allerdings zu einer verminderten Empfindlichkeit des Messsignals führen würde.

Das Probeneinführungssystem besteht aus dem Zerstäuber, der Zerstäuberkammer und der Fackel. Mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe wird die Probe über einen Kunststoff/Teflonschlauch zum Zerstäubersystem transportiert.

Es gibt zwei Grundtypen von Zerstäubern:

1.1.3.1.1 Pneumatische Zerstäuber

Meinhard Zerstäuber: die Probelösung fließt durch eine Kapillare und wird von einem axialen Gasstrom mitgerissen. Das Gas expandiert an der Flüssigkeitsdüse und durch den entstehenden Unterdruck kann dieser Zerstäuber ohne Pumpsystem eingesetzt werden. Der Flüssigkeitsstrom der aus der Kapillare austritt wird durch den umgebenden Gasstrom in Schwingung versetzt und durch die auftretenden Scherkräfte in einzelne Tröpfchen zerstäubt.

Um dem Problem des Verstopfens der Düsen entgegenzuwirken sind bei diesem Zerstäubertyp die Flächen im Düsenbereich glatt poliert, um keine aktiven Flächen für den Kristallwachstum zu bieten.

Cross-flow Zerstäuber: hier treffen zwei Kapillaren im rechten Winkel aufeinander. Durch die senkrechte Kapillare strömt die Flüssigkeit und trifft auf das Zerstäubergas aus der anderen Kapillare. Durch den Gasstrom wird die Flüssigkeit wie beim Meinhard Zerstäuber in Schwingung versetzt und auftretende Scherkräfte zerreißen sie in ein Aerosol. Für die Zerstäubungseigenschaften ist die Positionierung der beiden Düsen zueinander entscheidend. Der relativ große Abstand der Düsen verringert die Gefahr der Verstopfung, weshalb der Cross-flow Zerstäuber gut geeignet ist für Proben mit hohen Salzfrachten. [8] [9]

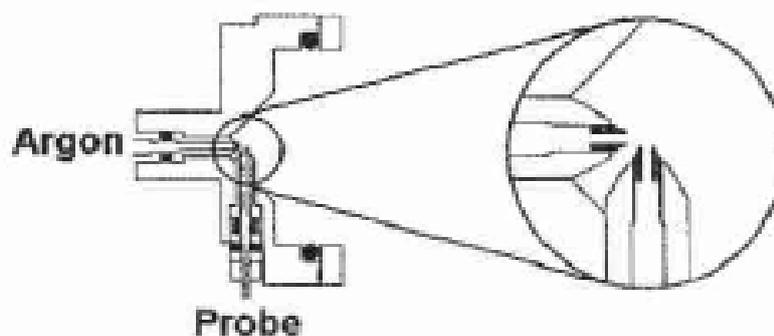


Abb. 1: Cross-flow Zerstäuber [7]

1.1.3.1.2 Ultraschallzerstäuber

Aufgrund des Zerstäubungsprinzips wird beim Ultraschallzerstäuber die Analytmenge im Plasma um ca. einen Faktor 10 gesteigert. Da die Reproduzierbarkeit ähnlich gut wie bei den pneumatischen Zerstäubern ist, sinken somit die Nachweisgrenzen um etwa diesen Faktor. [10]

Über eine Schlauchpumpe gelangt die Flüssigkeit in den Ultraschallzerstäuber, wo sie dann an einem Quarzplättchen, das mit Ultraschall zu Schwingungen angeregt wird, herunter rinnt und dabei in kleinste Tröpfchen zerlegt wird. [11] Das Trägergas kann also unabhängig von der Zerstäubungseffizienz geregelt werden. Da die Aerosolausbeute durch diese Methode der Zerstäubung so hoch ist, dass damit ein zu hoher Masseeintrag ins Plasma erfolgen würde, muss vorher das Lösungsmittel durch Trocknung entfernt werden. Diese erfolgt nach dem Prinzip des Verdampfens und Kondensierens. Das hat auch den Vorteil, dass dadurch organische Lösungsmittel abgetrennt werden können, die sonst das Plasma destabilisieren würden.

1.1.3.1.3 Zerstäuberammer

Zum Probeneinführungssystem für Flüssigkeiten gehört neben dem Zerstäuber auch die Zerstäuberammer. Sie hat die Aufgabe größere Tröpfchen, die das Plasma destabilisieren könnten abzutrennen und so für eine konstante Tröpfchenverteilung zu sorgen um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Die Aerosoltröpfchen werden vom Zerstäubergasstrom getragen und wenn dieser umgelenkt wird, so können ihm nur die kleinsten Tröpfchen folgen, während die größeren dem Trägheitsmoment folgend, geradeaus weiterfliegen und an der Wand der Zerstäuberammer abgeschieden werden.

Die Effizienz des gesamten Probeneinführungssystems sinkt allerdings durch die Entfernung der größeren Tröpfchen. Um die Aerosolausbeute zu steigern, befinden sich in manchen Zerstäuberammern Prallkugeln, auf die der Aerosolstrom gerichtet wird. Durch Impaktation entsteht ein sekundäres Aerosol in dem der Anteil der kleinen Tröpfchen überwiegt. [7]

Das relativ große Volumen der Zerstäuberammer gleicht etwaige Schwankungen im Aerosolstrom aus, die durch Verwendung einer Schlauchpumpe entstehen können.

Zerstäuberammern sind meist aus Quarz, Glas oder Kunststoff gefertigt, wobei bei der Auswahl des Materials vor allem auf dessen chemische Beständigkeit gegenüber der verwendeten Aufschluss- bzw. Lösungsmitteln zu achten ist sowie auf die Benetzbarkeit der Oberfläche. Sehr glatte Oberflächen führen nämlich zu einem Abperlen der Lösung und die damit verbundene Fluktuation in der Aerodynamik der Kammer führt zu einer Verschlechterung der Reproduzierbarkeit.

Adsorbiert der Analyt gut an der Oberfläche der Kammer, kommt es zum so genannten Memory-Effekt. Er beschreibt das verzögerte Auswaschverhalten eines an die Wand adsorbierten Analyten.

Die am häufigsten verwendeten Modelle sind die Scott- und Zyklon-Zerstäuberkamern.

Die *Scott-Zerstäuber* besteht aus zwei konzentrischen Rohren, von denen das äußere etwas länger ist und an einem Ende durch eine konkave Wölbung begrenzt wird. Am anderen Ende wird die Endkappe, die den Zerstäuber aufnimmt aufgesteckt.

Das Aerosol wird im inneren Rohr gebündelt und mit dem Trägergas an das konkave Ende herangetragen, wo der Gasstrom so umgelenkt wird, dass die größeren Tröpfchen abgeschieden werden.

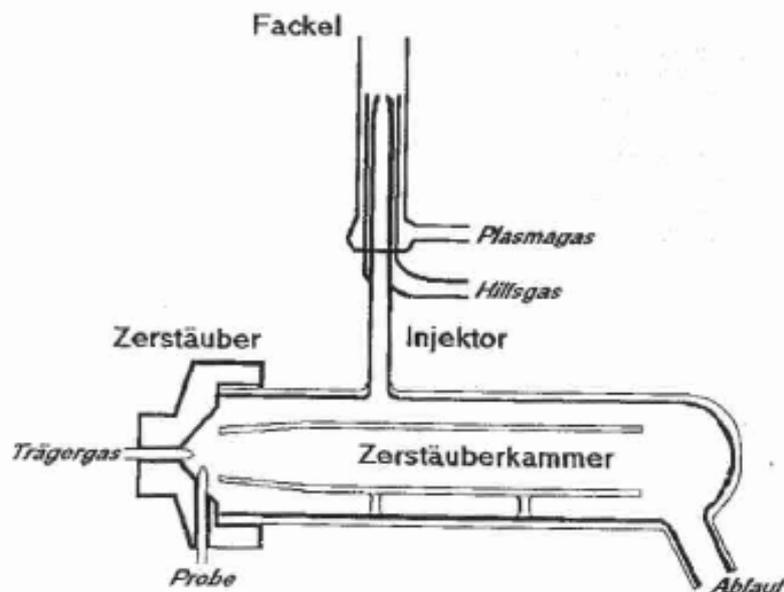


Abb. 2: Scott Zerstäuberchammer [7]

Die *Zyklonchammer* nutzt zur Trennung der Aerosoltröpfchen die Zentrifugalkräfte eines Zyklonabscheiders. Der Zerstäuber wird schräg in die Chammer eingesteckt und die zerstäubte Flüssigkeit strömt mitsamt dem Trägergas tangential ein. Bei Verwendung dieser Bauart steigt die Empfindlichkeit um ca. 50%.

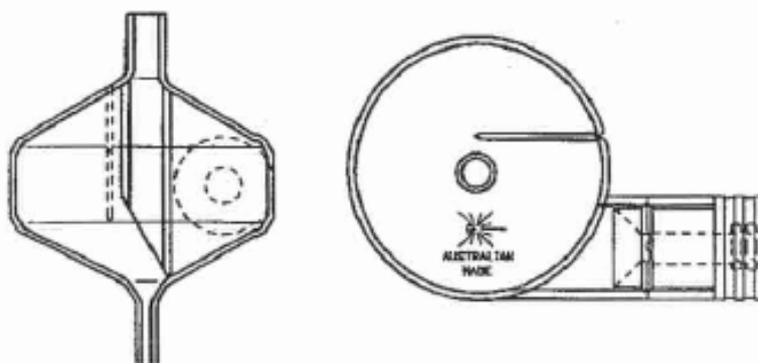


Abb. 3: Zyklonchammer [7]

1.1.3.2 Anregungseinheit

1.1.3.2.1 Hochfrequenzgenerator und Plasma

Zur Erzeugung des Plasmas wird ein Hochfrequenzgenerator benützt (Abb. 4), der wie ein Oszillator Wechselspannungen bestimmter Frequenz erzeugt. [12] Die für die Nutzung durch die ICP freigegebenen Frequenzen liegen bei 27,12 oder 40,68 MHz und die üblicherweise verwendeten Generatoren haben eine Nennleistung um die 2kW.

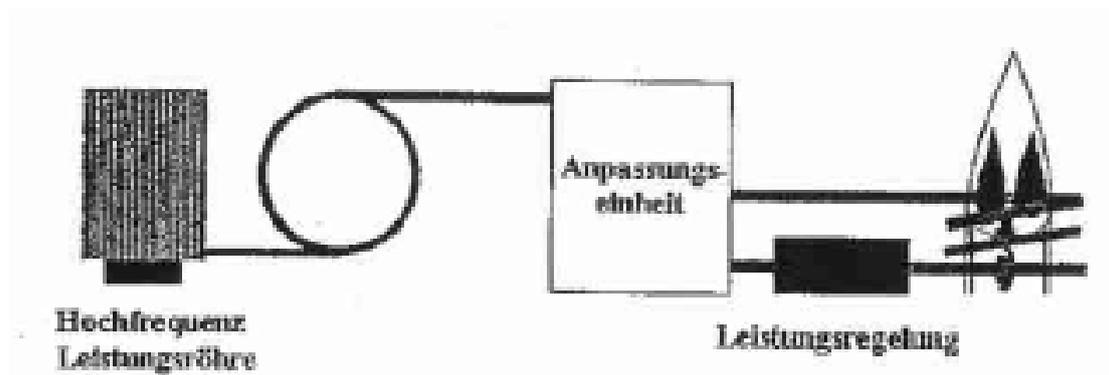


Abb. 4: Hochfrequenzgenerator [7]

Für eine gute Langzeitpräzision der Messung sind die Stabilität der Generatorleistung und der Frequenz sehr wichtig. Auch Kurzzeitschwankungen der Eingangsleistung würden die erreichbaren Nachweisgrenzen, die Richtigkeit der Messung, sowie die Kurzzeitpräzision negativ beeinflussen, da sowohl die Intensitäten der Spektrallinien, als auch der spektrale Untergrund von der gekoppelten Leistung stark abhängen. Die Stabilisierung der Leistung erfolgt über eine Rückkopplung des Schwingungskreises.

Über eine Induktionsspule wird das Wechselfeld übertragen, ähnlich wie bei einem Transformator. Im analytisch genutzten Plasma wird zumeist Argon als Gas zur Erzeugung des Plasmas verwendet, weil es als Edelgas mit einer relativ hohen Ordnungszahl eine leicht polarisierbare Elektronenhülle besitzt und somit leicht Elektronen freisetzt. Argon ist zudem das am häufigsten vorkommende Edelgas und damit relativ preisgünstig.

Es bewegen sich negativ geladene Elektronen und positiv geladene Argon-Ionen gegenläufig. Die Beschleunigung der Ladungsträger wird durch das angelegte elektromagnetische Wechselfeld hervorgerufen und neutrale Teilchen werden durch Kollision mit geladenen Teilchen ebenfalls beschleunigt.

Das erzeugte Plasma hat aufgrund der Gasströmungen, der Fackelgeometrie und der Energieübertragung die Form eines Toroids, die besonders günstig ist um ein Aerosol mit dem Trägergasstrom in das Plasma zu injizieren. Das Trägergas bildet dadurch den so genannten Analytkanal. Die Probe bleibt dabei nur wenige Millisekunden im Plasma.

Im Plasma ist die Temperatur nicht überall gleich. [13] Mit 10000K ist das Plasma an der Stelle am heißesten, wo die Energie der Spule eingekoppelt wird.

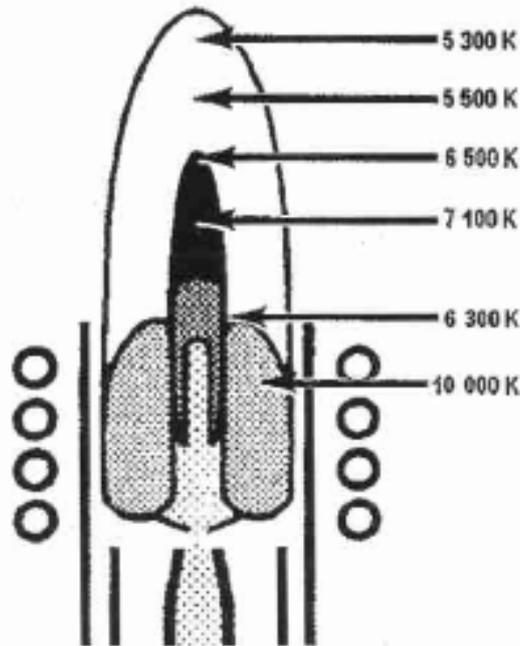


Abb. 5: Temperaturzonen des Plasmas [7]

Es ergibt sich ein Plasmaring, in dessen Mitte das aerosolbeladene Trägergas eingebracht wird. Dieses nimmt Energie auf und es kommt zu einem Temperaturgefälle von Außen nach Innen.

1.1.3.2.2 Plasmafackel

Das Plasma brennt in einer Spule, die die Leistung in das Plasma eingekoppelt. In einem hochfrequenten Wechselfeld sind die Ladungsträger außen anzutreffen (Skin-Effekt), was zur Folge hat, dass sich der Sekundärstrom, der für den Erhalt des Plasmas zuständig ist, in Richtung Spule ausdehnt. Es entstehen zwei Stromkreise, der primäre in der Induktionsspule und der sekundäre im Plasmakern, die durch ein Quarzrohr getrennt werden. Dieses sogenannte äußere Rohr wird durch einen Argongasstrom gekühlt und schützt die Spule vor dem Plasma. [14]

Dieser äußere Gasstrom wird oft seiner Wirkung wegen als Kühlgas bezeichnet, er hält aber gleichzeitig das Plasma aufrecht, weswegen man ihn auch unter den Begriff Plasmagas kennt. Typische Plasmagasströme liegen zwischen 10 und 20L/min.

In den meisten Fällen endet das äußere Rohr direkt oberhalb der Induktionsspule, einige Fackeln besitzen allerdings langgestreckte Rohre in die ein oder mehrere Schlitze eingefräst sind. Diese Verlängerung hat den Vorteil, dass sie die Umgebungsluft weitgehend vom Plasma fernhält und dadurch die Bildung der Schadgase, die aus den Bestandteilen der Luft gebildet werden (Ozon und Stickoxide) vermindert. Das hat wiederum den analytischen Nutzen, dass keine Molekülspektren der Stickoxide im Bereich 230nm für einen stark strukturierten Untergrund sorgen.

Nach dem Zerstäuben wird die Probe in dem sogenannten Injektorrohr bis kurz vor das Plasma herangeführt. Den dazu benutzten Gasstrom bezeichnet man als Träger- oder Zerstäubergas. Meist wird ein möglichst niedriger Trägergasstrom angestrebt (gewöhnlich liegt er zwischen 0,6 und 1L/min), da die Geschwindigkeit mit der das Aerosol durch das Plasma getragen wird, die Energieaufnahme des Plasmas und somit die Temperatur bestimmt. Je länger also das Aerosol im Plasma verweilt, umso höher sind dessen Energieaufnahme und die Temperatur. Die Geschwindigkeit des Trägergases kann allerdings nicht beliebig erniedrigt werden, da ein Mindestimpuls notwendig ist um das Aerosol überhaupt ins Plasma einzubringen. [7]

Zwischen dem äußeren und inneren Rohr mit den beiden Gasströmen befindet sich das mittlere Rohr, dem zwei Aufgaben zufallen: einerseits sorgt es dafür, dass das Plasmagas bis kurz vor dem Plasma tangential geführt wird und andererseits bringt es einen weiteren Gasstrom, das Hilfgas ein. Dieses soll gegebenenfalls das Plasma von der Injektorspitze wegdrücken, was insbesondere bei Lösung mit einer hohen Matrixkonzentration wichtig ist. Wenn nämlich die Injektorspitze zu nahe am Plasma ist, wird sie zu heiß, was zur Folge hat, dass die Lösung an dieser Stelle austrocknet und Feststoffpartikel an der Spitze zurückbleiben, die sie mit der Zeit zusetzen. Auch bei Verwendung eines organischen Lösungsmittels ist eine zu heiße Injektorspitze ungünstig, da so das Lösungsmittel pyrolysiert werden kann und es zu Rußablagerungen kommen kann.

1.1.3.2.3 Zünden des Plasmas

Um das Plasma zu zünden werden zunächst das gesamte Probeneinführungssystem und die Fackel mit Argon gespült. Dies ist wichtig, weil molekulare Gase, wie Sauerstoff oder Stickstoff das Plasma aufgrund von Energieentzug destabilisieren, oder erst gar nicht entstehen lassen. Das danach angelegte Hochfrequenzfeld baut ein Magnet-Wechselfeld auf. Der Zündfunke, mit dem dann die Ladungsträger (Elektronen oder Argonionen) erzeugt werden, ist meist ein Tesla- oder Hochspannungsfunke. Durch das Beschleunigen der Ladungsträger bildet sich das Plasma, in das das Probenaaerosol eingetragen wird. Um ein stabiles Mess-Signal erzeugen zu können, muss man nach dem Zünden eine gewisse Einbrennzeit abwarten, bevor mit der Analyse begonnen werden kann.

1.1.3.2.4 Anregung zur Emission

Das zu untersuchende Probenaaerosol wird in das Plasma eingetragen um die Quantifizierung durchzuführen. Im Plasma wird die Energie in mehreren Stufen auf die Probe übertragen. Nachdem das Aerosol zuerst getrocknet wurde, schmelzen die verbleibenden Feststoffe um anschließend zu verdampfen. Dann werden zunächst die Moleküle im entstandenen Gas zu Atomen dissoziiert und bei ausreichender Energiezufuhr, können Elektronen aus der äußeren Elektronenhülle herausgerissen werden. In der Regel liegen Metalle durch die Temperaturen im Plasma als Ionen vor, während Nichtmetalle und Metalloide nur teilweise ionisiert sind. Die übrige Energie wird dazu verwendet um Elektronen der äußeren Hülle in ein höheres Orbital zu heben, also anzuregen. Die Dauer des angeregten Zustandes beträgt meist nur 10^{-8} s. Danach springt das Elektron wieder in ein niedrigeres Energieniveau zurück und die zuvor aufgenommene Energie wird in Form von elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten (190-380nm) bzw. sichtbaren Wellenbereich (380-800nm) abgestrahlt. Die Emission erfolgt also aus unterschiedlichen Energieniveaus, was das wesentlich linienreichere Spektrum der OES als der AAS erklärt, da dort die Übergänge immer vom Grundzustand ausgehen.

Der Linienreichtum hat sowohl Vor- als auch Nachteile. Da es sich zusätzlich um eine Multielementanalyse handelt, können die vielen Linien der Matrixbestandteile zu spektralen Störungen führen. Andererseits gibt es eine große Auswahl an potentiellen Analysenlinien. Einen Überblick über die möglichen Energieniveaus der Orbitale bietet ein Termschema [15]. Im analytisch genutzten Plasma gibt es mehrere spektroskopische Zonen, die zur Beschreibung der Vorgänge im Plasma herangezogen werden können. [16]

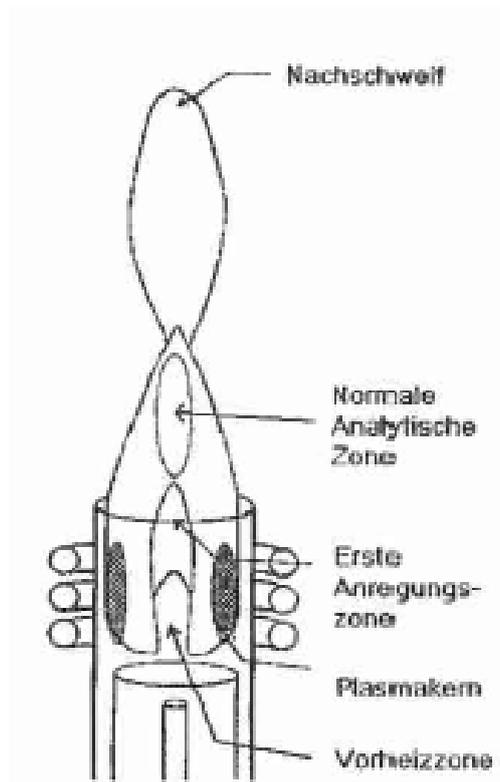


Abb. 6: Spektroskopische Zonen im Plasma [7]

Im Plasmakern, wo die Energie von der Spule eingekoppelt wird, ist das Plasma am heißesten. Der Kern ist Energielieferant für die Umgebung und das Probenaaerosol, das beim Einbringen etwa Raumtemperatur besitzt. Den ersten Bereich des Plasmas, in dem die Probe sehr schnell aufgeheizt, getrocknet, geschmolzen und atomisiert wird nennt man Vorheizzone. In der ersten Anregungszone werden die Atome dann zur Lichtemission angeregt. In der Normalen Analytischen Zone werden dann die lichtemittierenden Ionen beobachtet. In diesem Bereich sinkt die Temperatur wieder, da sie schon außerhalb des Kerns liegt. Im Nachschweif rekombinieren die Ionen und Elektronen wieder zu Atomen und Molekülen. Man bezeichnet den ganzen Bereich der vom Probenaaerosol durchströmt wird und das Plasma anders färbt Analytkanal.

Die Plasmatemperatur und ihre Konstanz hängt von mehreren Faktoren ab: der eingekoppelten Leistung, der Gasströme von Plasma-, Zerstäuber- und Hilfsgas, sowie der Probenezufuhr rate und der Beobachtungszone im Plasma. Damit hängt auch die Intensität der Emissionslinien von diesen Parametern ab. Den größten Einfluss auf die Empfindlichkeit der Messung haben die eingekoppelte Leistung und die Einstellung des Zerstäubergasstroms. Wichtig ist, dass man versucht, bei der Optimierung der Einstellungen eine Kompromissbedingung zu finden, da alle Emissionslinien unterschiedlich empfindlich auf diese Änderungen reagieren.

1.1.3.2.5 Plasmabeobachtung

Grundsätzlich kann das Plasma aus zwei Richtungen beobachtet werden: radial und axial (siehe Abb. 7). Lange Zeit wurden alle ICP-Emissionsspektrometer so gebaut, dass das Plasma aufrecht stand. Die technischen Voraussetzungen zur Umsetzung eines horizontal angeordneten Plasmas waren nämlich erst Mitte der 90er Jahre gegeben. Die Beobachtung erfolgte dabei immer radial.

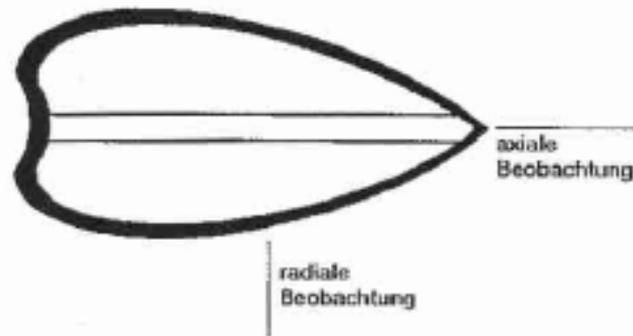


Abb. 7: Beobachtungsrichtungen des Plasmas radial und axial [7]

Bei radialer Beobachtung bietet sich der Vorteil, dass man eine bestimmte Beobachtungshöhe wählen kann. Damit kann man sich auf einen bestimmten Bereich des Analytkanals beschränken, der die ideale Temperatur für die Anregung einer Analysenwellenlänge hat. Es werden also abhängig von den analytischen Erfordernissen, unterschiedliche Bereiche des Plasmas beobachtet.

Bei axialer Beobachtung schaut man den Analytkanal entlang. [17] Meist trifft man diese Beobachtungsrichtung bei horizontal gebauten Plasmen an. Der Vorteil liegt bei der Verbesserung der Empfindlichkeit und der Erniedrigung der Nachweisgrenzen, die durch die Verlängerung der optischen Weglänge, also dem Signal/Rauschverhältnisses zustande kommt. Neben den Vorteilen, die die axiale Beobachtung gegenüber der radialen bietet, gibt es auch das Problem der Zunahme von Matrixeffekten, wenn man das Plasma entlang des Analytkanals beobachtet. [18] An der Plasmaspitze wirkt die Rekombinationszone wie eine Absorptionsschicht für das Licht. Außerdem ändert sich diese Schicht in Abhängigkeit von der Matrix. Aufgehoben kann dieser Effekt mit Hilfe eines Schergases werden, das die Spitze des Plasmas abschneidet.

1.1.3.3 Spektrometer und Auswertungseinheit (EDV)

Im Spektrometer wird das emittierte Licht in seine Wellenlängen zerlegt, da diese Emission der angeregten Atome und Ionen zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Elemente genutzt wird. Für die spektrale Zerlegung können entweder Beugungsgitter und/oder Prismen verwendet werden. Bei der Verwendung des Beugungsgitters wird das Licht an den feinen, im gleichen Abstand zueinander angeordneten Rillen eines Spiegels gebeugt und so aufgespaltet. Bei der Verwendung eines Prismas macht man sich die unterschiedlich starke Brechung des Lichts zu Nutze, wenn es von einem optischen Medium (z.B. Luft) in ein anderes optisches Medium (z.B. Glas) eintritt.

Die Auflösung des Spektrometers wird über die Wellenlänge des Analyten und dessen Abstand zu potentiellen Störlinien bestimmt. Je besser die Auflösung des Geräts umso geringer ist die Gefahr von spektralen Störungen. Erreicht werden kann eine gute Auflösung durch einen geringen Abstand der Rillen auf dem Beugungsgitter, was einer kleinen Gitterkonstante entspricht, durch kleine Ein- und Austrittsspalte und durch lange Brennweiten. Eine besonders gute Liniendicht und somit kleine Gitterkonstante weisen so genannte holographische Gitter auf, die mit Lasertechnik hergestellt werden. [19]

Unendlich optimieren lässt sich diese Technik aber schon aus fertigungstechnischen Gründen nicht und außerdem führt eine immer weitere Verkleinerung der Spaltbreiten zu drastisch verminderten Empfindlichkeiten.

Es gibt zwei Möglichkeiten der Erfassung der Emissionslinien, nämlich den simultanen Messbetrieb, bei dem ein Polychromator in Verbindung mit mehreren Detektoren mehrere Emissionslinien gleichzeitig messbar macht, und den sequentiellen Messbetrieb, bei dem mit einem Monochromator nur eine Emissionslinie nach der anderen erfasst werden kann.

Die meisten simultanen Spektrometer und auch einige sequentiellen Spektrometer haben eine so genannte Paschen-Runge Aufstellung. Die wichtigsten optischen Einheiten, nämlich Eintrittsspalt, Gitter und Detektor, sind hier kreisförmig angeordnet. Hier muss allerdings auf Grund der Geometrie der Anordnung, ein Kompromiss zwischen der Auflösung und dem erfassbaren Wellenlängenbereich gemacht werden.

Ein Beispiel für sequentielle Geräte stellt der Czerny-Turner Aufbau dar. Hier werden zwei getrennte Spiegel für den Ein- und Austrittsstrahl verwendet. Die Zerlegung der linearen Strahlung erfolgt durch ein drehbares Plangitter in der Mittelachse der Optik. Eine bis Faktor 10 verbesserte Auflösung erreicht man mit dem heute hauptsächlich eingesetzten Echelle-Spektrometer. [20] Durch mechanisches Ritzen kann ein Gitter mit 50 bis 100 Strichen pro mm erzeugt werden, das zu einer deutlich besseren Auflösung führt. [21]

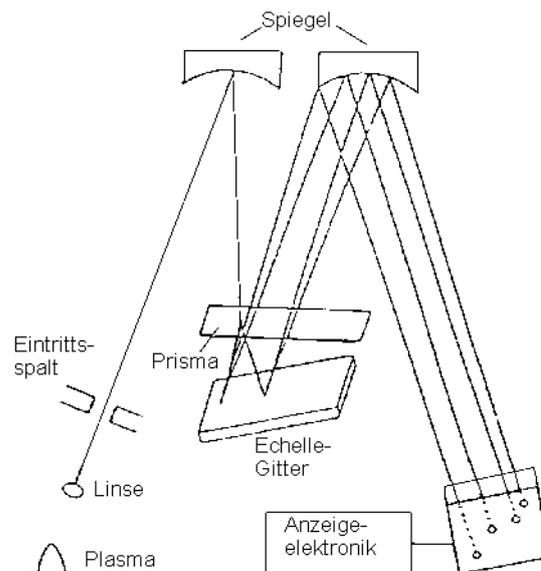


Abb. 8: Schematischer Aufbau eines Echelle-Spektrometers

Bei höheren optischen Ordnungen muss eine Überlagerung verhindert werden, was hier durch den Einsatz eines totalreflektierenden Gitters erreicht wird. Der Furchenwinkel ist hier exakt einstellbar, was bedeutet, dass auch in sehr hohen Ordnungen (bis zur 130. Ordnung), gemessen werden kann und ein guter Lichtdurchsatz erreicht wird. Ein Prisma oder ein zweites Gitter, das in optischer Richtung quer zur Wellenlängenaufspaltung liegt, trennt die optischen Ordnungen voneinander. Das aufgespaltete Licht wird anschließend auf den Detektor fokussiert.

Photomultiplier oder Halbleiterdetektoren sind heute die gebräuchlichsten Detektoren. Photomultiplier macht den breiten Einsatz der Spektrometrie in der instrumentellen Analytik möglich, da sie eine verbesserte Auswertbarkeit ermöglichen. [22] Im Photomultiplier werden Photonen auf Grund des photoelektrischen Effekts an einer Photokathode in Elektronen umgewandelt. Diese entstandenen Elektronen gelangen durch ein Vakuum an eine weitere Elektrode, die ein höheres Potential hat und werden dadurch beschleunigt, wodurch weitere Elektronen freigesetzt werden. [23] Es folgen weitere Dioden nach und so wird eine Elektronenlawine erzeugt, die anschließend als Signal benutzt wird. Allerdings können auch einige wenige thermische Elektronen freigesetzt werden, wenn gerade kein Licht auf den Detektor fällt, was zu dem so genannten Dunkelstrom des Detektors führt.

Dieser ist von der Temperatur abhängig und beeinflusst die Nachweisgrenzen in dem Fall, dass der Plasmauntergrund so klein ist, dass das Rauschen vom Detektorhintergrund alleine beeinflusst wird.

Während sich die Information bei einem Photomultiplier auf einen Punkt begrenzt, sind ortsauflösende Halbleiterdetektoren die bessere Alternative um die flächenhafte Abbildung, die die Echelle-Optik erzeugt abzubilden. Halbleiterdetektoren bestehen aus lichtempfindlichen Halbleitern, die entweder reihenförmig nebeneinander (PDA, Photodioden Array) oder flächig (CCD, Charge Coupled Device) angeordnet sind. Sie registrieren Wellenlängenbereiche, was zu einer viel höheren Ausbeute an spektralen Informationen führt. Da die Messung zeitgleich erfährt, gewinnt die Analyse an Geschwindigkeit und Präzision [24].

Im Falle des Optima 3000XL wird mit einem Echelle-Gitter, kombiniert mit zwei feststehenden Detektoren gearbeitet. Die beiden Detektoren werden für unterschiedliche Wellenlängenbereiche verwendet. Für den ultravioletten Bereich lenkt ein Schmidt-Kreuzdispersionsreflektor die Strahlung auf den Detektor, der sichtbare Wellenlängenbereich wird über ein Prisma noch einmal aufgespaltet und so auf den Detektor für den VIS-Bereich gelenkt. [25]

Als Detektoren werden segmentierte Ladungskoppler (SCD) verwendet, die auf kleine, lichtempfindliche Subarrays aufgebracht sind. Die spezielle Anordnung der Detektoren ermöglicht die gleichzeitige Messung des Analytsignals und des Signals das aus dem Untergrund stammt. Das wiederum verbessert das Signal/Rauschverhältnis.

1.2 Böden

1.2.1 Entstehung

Der Boden ist ein Naturkörper, dessen Bildung von mehreren Bodenbildenden Faktoren abhängt. Einer der wichtigsten dieser Faktoren ist das Ausgangsgestein, von dem sich später auch der Bodentyp ableitet. Weiters beeinflussen das Klima, das Relief, das Bodenwasser und die Lebewesen, diese speziell durch die Produktion und Einarbeitung von Humus, die Pedogenese (Bodenentwicklung) [60].

Der Boden wird von allen Sphären beeinflusst und wirkt auf diese zurück (Abb. 9).

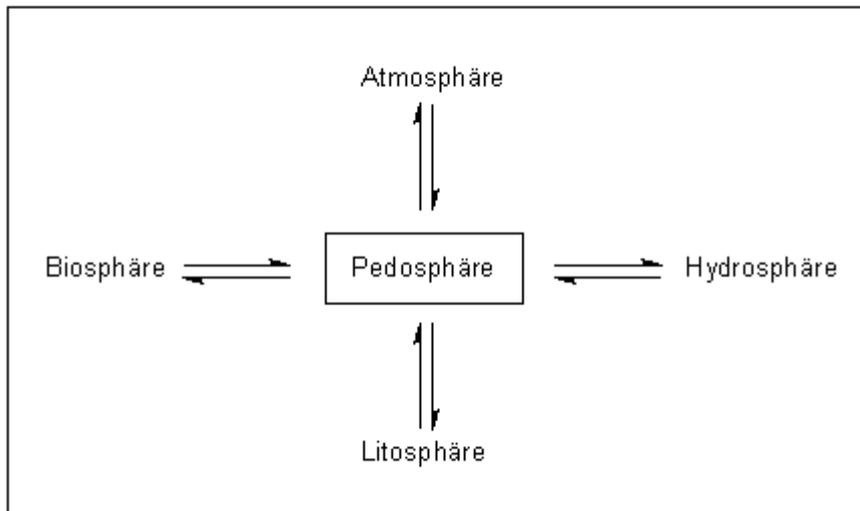


Abb. 9: Wechselbeziehungen zwischen den Sphären (frei nach [62])

Die obere Schicht des Bodens ist meist organisch beeinflusst und wird als Oberboden bezeichnet.

Durch all diese Bodenbildenden Faktoren werden die Bodenbildenden Prozesse in Gang gesetzt, nämlich Verwitterung, Humusbildung, Bodendurchmischung, Salzverlagerung, Verbraunung, Tonverlagerung und Vergleyung.

Die häufigsten Betrachtungen und Definitionen in der Bodenkunde werden in einem Bereich von 0,00m bis 1,50m angewandt. Darunter liegt meist nur noch zerkleinertes Gestein vor, dessen Zusammensetzung wenig Veränderung aufweist.

1.2.2 Einteilung und Charakterisierung:

1.2.2.1 Bodenprofil

Die Charakterisierung von Böden [63] erfolgt über die Auswertung des Bodenprofils. Als Bodenprofil bezeichnet man einen Schnitt durch den Boden von dessen Oberfläche bis zum Ausgangsgestein (Muttergestein). In diesem Raum spielen sich alle Prozesse der Bodenentwicklung ab, weshalb viele Bodeneigenschaften am Bodenprofil abgelesen werden können. Bei der Profiluntersuchung wird der Bodenaufbau beurteilt, die Horizonte, in die der Boden gegliedert ist, sowie das Muttergestein bestimmt. Aus den festgestellten Fakten wird der Bodentyp abgeleitet.

Das Ausgangsmaterial bestimmt weitgehend durch seine Konsistenz die Bodenbildung und Bodeneigenschaft: man unterscheidet zwischen festem, zum Teil aufgemürbten Gestein und durch Wind und Wasser transportiertes und abgelagertes Material, zu dem Sedimente und Lockermaterial gehören.

Weiters kann auch durch Erosion abgetragenes, verfrachtetes und andernorts wieder verfestigtes Gestein als Ausgangsmaterial für neuerliche Bodenentwicklung dienen.

Gestein, das den Boden unterlagert und daher nicht am Bodenbildenden Prozess teilnimmt nennt man Grundgestein.

1.2.2.2 Horizonte

Die Horizonte [63], die das Bodenprofil in deutlich unterscheidbare Zonen einteilen, sind das Ergebnis der schon oben erwähnten Bodenbildenden Prozesse, die von den unterschiedlich vorherrschenden Klimaverhältnissen abhängen und demnach unterschiedlich ablaufen.

1.2.2.3 Bodentyp

Alle Böden [63], deren Bodenprofil ähnliche lithogene (vom Muttergestein stammende) und pedogene (durch die Bildungsprozesse hervorgerufene) Eigenschaften aufweisen, fasst man unter dem Begriff Bodentyp zusammen. Mit dem Bodentyp, der durch Konventionen einen bestimmten Namen erhalten hat, ist demnach ein Komplex an Eigenschaften verbunden, die für die Bodencharakterisierung maßgebend sind.

Allerdings ist es nie möglich mit dem Bodentyp alle wesentlichen Eigenschaften anzugeben, da Merkmale wie Bodenart, Humusgehalt- und tiefe, Kalkgehalt und die Wassertiefe stark innerhalb eines Typs variieren können.

1.2.2.4 Bodenart

Der Begriff der Bodenart [63] unterteilt nun die Horizonte weiter nach der vorliegenden Korngröße und erlaubt damit eine genauere Einteilung. Viele physikalische, chemische und biologische Eigenschaften des Bodens hängen von der Korngrößenzusammensetzung der einzelnen Schichten ab. Diese wiederum hängt von den Anteilen an Schluff, Ton und Sand ab. Das Mischverhältnis bestimmt das Verhalten des Bodens gegenüber Wasser (Durchlässigkeit, Haltekraft, Stauung) und bei Erwärmung. Ebenso beeinflusst es seine Durchlüftung, sein Quellvermögen, seine Nährstofflieferung und seine Nährstofffixierung.

Tonböden sind dicht gelagert und daher sehr gut wasserspeichernd bis wasserstauend, kalt und wenig durchlüftet, trocknen sie jedoch aus, sind sie brüchig und verkrusten leicht. Es handelt sich um den nährstoffreichsten Boden der drei Gruppen.

Sandböden sind dagegen sehr gut durchlüftet, leicht erwärmbar und durch ihre starke Wasserdurchlässigkeit sehr leicht austrocknend. Das Bodenmaterial ist locker gelagert, aber nicht selten nährstoffarm und oft mit Schotter und Kies versetzt.

Schluffböden liegen mit ihren Eigenschaften genau zwischen den beiden Extremen der anderen Gruppen, allerdings vereinen sie eher ihre ungünstigen Eigenschaften: sie sind dicht gelagert, daher luftarm, leicht vernässend aber nährstoffarm und leicht erodierbar.

Reine Schluff- Ton- oder Sandböden liegen meist nicht vor. Durch die Mischung der drei Gruppen werden deren extreme Eigenschaften gemildert. Lehmböden, die einen großen Anteil aller drei Korngrößengruppen haben, kommen ebenfalls nicht in reiner Form vor.

1.2.2.5 Humus

Der Humusgehalt [61] des Bodens ist eine weitere wesentliche Bodeneigenschaft. Unter dem Begriff Humus versteht man alle organischen Stoffe im Boden, die durch Zersetzung postmortaler Biomasse meist durch mikrobielle Tätigkeit und durch katalytische Prozesse unter Mitwirkung anorganischer Bodenbestandteile entstehen. Für Humusstoffe typische Bestandteile sind die Huminsäuren. Sie sind äußerst kompliziert zusammengesetzte Gemische von wasserlöslichen, sauren Polymeren. Die Strukturen der Huminsäuren sind aufgrund ihrer Vielfalt nur wenig untersucht und bekannt. Typisch sind peptidartig verbundene Aminosäuren, über Etherbrücken kondensierte Aminosäuren, polycyclische und einfache Aromaten (vor allem Phenole aus dem Lignin) und Heterocyclen, welche über Ether- bzw. über CH_2 -Brücken verknüpft sind. Man findet aber auch polymere Carbonsäuren, die auf Zitronensäure oder 3-Ketoglutarinsäure zurückzuführen sind.

Bodentiere, Bakterien und Pilze sorgen für einen ständigen Abbau und Neuaufbau der Humusschicht. Diese organischen Stoffe sind mit mineralischen Bodenbestandteilen mehr oder minder innig vermischt. Man unterteilt sie in jene Substanzen, die noch nicht vollständig abgebaut sind und daher die Nahrung für die Kleinstlebewesen im Boden bilden (Nährhumus, Nichthuminstoffe) und jene, die stabil sind [64] (Huminstoffe, Dauerhumus).

Beeinflusst durch die Standortverhältnisse bilden sich verschiedene Humusformen aus und lassen so Rückschlüsse auf die Bodengenese und die Bodeneigenschaften zu.

Meist übt der Humus einen positiven Einfluss auf den Boden aus, da er seine physikalischen Eigenschaften, wie Wasserkapazität, Durchlüftung und Erwärmbarkeit verbessert.

Auch die chemischen Eigenschaften werden positiv beeinflusst: das Haltevermögen für Nährstoffe wird gesteigert und durch die Bildung von Ton- und Humuskomplexen kommt es zu einer Verbesserung der Nährstofflieferung und einer Herabsetzung der Nährstoffauswaschung.

1.2.2.6 Kalk

Ebenso wie der Humusgehalt, ist der Gehalt an Kalzium- und Magnesiumcarbonat, also der „Kalkgehalt“ [61], eine wichtige Bodeneigenschaft.

Dieser hängt zwar in erster Linie vom Muttergestein ab, er kann aber auch durch Auswaschung (Entkalkung), bei der es zu einer Lösung und anschließenden Verlagerung in die Tiefe kommt, stark herabgesetzt werden. Meist ist mit diesem Vorgang eine erhebliche Standortverschlechterung verbunden, denn Kalk wirkt im Boden stabilisierend. Bei der Anwesenheit von Kalk entsteht leichter eine gute Bodenstruktur und bei einem ausreichenden Kalkgehalt wird die Bildung guter Humusformen begünstigt.

Ein zu hoher Kalkgehalt kann allerdings ungünstige Auswirkungen haben, denn sehr kalkreiche Böden trocknen schneller aus und können durch die Bindung oder Blockierung bestimmter Stoffe die Pflanzenernährung stören. Fehlt der Kalk allerdings völlig, so versauert der Boden und durch den Mangel an Kalzium kommt es zu einer Wachstumsstörung bei Tieren und Pflanzen.

1.2.2.7 Bodenreaktion

Unter der Bodenreaktion [60] versteht man den pH-Wert des Bodens der das Ergebnis von Austausch- Umsetzungs- und Spaltungsvorgängen ist. Ein neutraler Boden-pH ist im Allgemeinen für die meisten Nutzpflanzen am günstigsten, obwohl manche Pflanzen auch einen ganz bestimmten Säuregrad bevorzugen. Der pH-Wert ist aber nicht nur für die Pflanzen von Bedeutung, er beeinflusst auch die Struktur und das Gefüge des Bodens, die Bereitschaft zur Tonverlagerung, das Bodenleben und damit die Umsetzung der organischen Substanz.

1.2.2.8 Struktur

Die Anordnung der bodenbildenden Teilchen, die den Luft- Wasser- und Nährstoffhaushalt sowie das Wurzelwachstum beeinflusst, wird als Struktur des Bodens bezeichnet. [63] Die Primärteilchen (Sand, Schluff, Ton, Humuspartikel) können entweder zusammenhanglos nebeneinander liegen oder miteinander ohne Gliederung verklebt sein. Weiters können sie Aggregate (Sekundärteilchen) erkennbarer Größe bilden.

Man unterscheidet Einzelkornstrukturen, Massivstrukturen und Aggregatstrukturen.

Liegen die Primärteilchen lose nebeneinander, enthält der Boden also kaum Kolloidsubstanzen, so spricht man von einer Einzelstruktur. Der Boden zerfällt oder zerrieselt.

Wenn die Primärteilchen so miteinander verklebt sind, dass sich eine zusammenhängende, allerdings ungegliederte Bodenmasse ergibt, so liegt eine Massivstruktur vor.

Bilden sich Sekundärkörper aus, die mit freiem Auge erkennbar sind, so bezeichnet man sie als Aggregatstruktur. Die günstigste Aggregatstruktur ist die Krümelstruktur, jene Form die der Boden aufgrund seiner biologischen Aktivität, seines ausreichenden Ton- und Kalkgehalts und seines guten Humuszustandes selbst aufbaut.

1.2.2.9 Gefüge

Die Mikrostruktur eines Bodens, auch Porosität [63] genannt, ist abhängig von den Hohlraumverhältnissen innerhalb und zwischen den Aggregaten. Sie umfasst somit die mit freiem Auge erkennbaren Aggregatzwischenräume, die Wurzel- und Wurmgänge und die nur mit der Lupe erkennbaren Poren. Diese können unterschiedliche Größen haben: Feinporen, die die wasserhaltende Kraft des Bodens beeinflussen und Grobporen, die das Sickerwasser ableiten. Aus der Bodenart, der Tonqualität, dem Humuszustand, der Struktur, dem Gefüge und den Wasserverhältnissen ergibt sich die Dichte des Bodens, auch Lagerung genannt. Durch äußere Einflüsse, wie Be- und Entwässerung oder landwirtschaftliche Nutzung, kann die Dichte des Bodens verändert werden und sich damit negativ auf die Bearbeitbarkeit, den Wasserhaushalt und die Durchwurzelbarkeit auswirken.

1.2.2.10 Gründigkeit

Untern der Gründigkeit [63] des Bodens versteht man die Größe jener Zone, die zwischen dem festen Gestein und der Bodenoberfläche liegt. Sie drückt aus, ob dem Wurzelwachstum viel oder wenig Raum zur Verfügung steht und ob der Speicherraum für Wasser und Nährstoffe groß oder klein ist.

1.2.2.11 Wasserverhältnisse

Die Wasserverhältnisse [61] geben an, ob ein Standort als trocken, gut versorgt, feucht oder nass bezeichnet werden kann. Dieser Faktor ist speziell für die Landwirtschaft von großer Bedeutung. Im Grünland kann man auch von der Beobachtung der Vegetationsverhältnisse auf die Wasserverhältnisse schließen. Jeder Boden weist im Laufe des Jahres Schwankungen in seiner Durchfeuchtung auf. Obwohl Überfeuchtungen aufgrund von Witterung nicht in die Beurteilung der Wasserverhältnisse einbezogen werden, so wird doch der Begriff „Wechselfeuchtigkeit“ verwendet um Böden zu beschreiben, die je nach Witterungsverhältnissen Trockenheit in einer Jahreszeit aufweisen und Tagwasserstau in einer anderen. Es bestimmt also nicht nur die Niederschlagsmenge und Niederschlagsverteilung des Standorts eine Rolle für den Wasserhaushalt des Bodens,

sondern vor allem dessen Durchlässigkeit und Speicherkraft, sowie der Grundwassereinfluss. Ebenso wichtig sind die Oberflächenverhältnisse des Standorts.

1.2.2.12 Bodenfarbe

Die färbenden Komponenten des Bodens sind vor allem Mangan- und Eisenverbindungen sowie Humus. Von der Bodenfarbe kann häufig auf das Muttergestein und die Bodenentwicklung rückgeschlossen werden.

1.2.2.13 Vergleyung

Veränderungen im Boden, wie die Umverteilung von Eisen und Mangan, die unter dem Einfluss von stehendem oder kaum bewegtem Wasser stattfinden, nennt man Vergleyung [63]. Durch oberflächennahes Grundwasser, das ein sauerstoffreiches Milieu im Boden bewirkt unter dessen anaeroben Bedingungen, Eisen als reduziertes Eisen (II) vorliegt, entsteht der Bodentyp der Gleye. Das leicht wasserlösliche Eisen (II) ist transportfähig und kann durch die Kapillarkräfte aufwärts in belüftete Zonen transportiert werden. Durch den Kontakt mit dem dort vorhandenen Sauerstoff wird das graue Eisen (II) zu orangem Eisen (III) oxidiert und fällt aus. Dadurch bildet sich das typische Marmorbild der Gleye, denn in den Feinporen, die als Transportwege wassergefüllt sind, findet man das graue Eisen (II) und in den Luft enthaltenden Grobporen liegt das orange Eisen (III) vor

1.2.2.14 Konkretionen

Durch Ausfällung von in der Bodenlösung gelösten Stoffen entstehen in manchen Bodentypen harte Körper verschiedener Größe. Konzentrisch aufgebaute Verhärtungen nennt man Konkretionen, Stoffe die an grobe Gemenganteile gebunden sind bezeichnet man als Krusten. Durch unterschiedliche Arten der Ausfällungen kommt es zu Eisen- Mangan- und Kalkkonkretionen, Lößkindl, Eisenschwarten und Kalkkrusten.

1.2.2.15 Durchwurzelung und Durchmischung

Für ein Bodenprofil ebenfalls charakteristisch ist die Durchwurzelung [61] der einzelnen Horizonte, denn das Wurzelwachstum kann durch Verdichtungen, Verhärtungen und Staunässe beeinflusst oder sogar verhindert werden, wodurch Schlüsse auf die allgemeinen Bodeneigenschaften gezogen werden können. Zur Durchmischung trägt auch die Grabung der Regenwürmer bei, deren Auftreten ebenfalls an der Profilwand abgelesen werden kann. Aber nicht nur die Tätigkeit der Regenwürmer, sondern die aller Bodentiere ist ausschlaggebend für eine gute Lockerung, Lüftung und Mischung des Bodens, sowie für die Humusbildung.

1.2.2.16 Lebewesen

Pro Hektar Boden sind ca. 25 t Lebewesen vorhanden, den pflanzlichen Bewuchs nicht mit eingeschlossen. Man findet unter anderem Eubakterien, Strahlen- und höhere Pilze, Algen und Mikrofauna, zu der Geißeltierchen und Wurzelfüßler zählen. Weiters leben neben höheren Tieren, wie Maulwürfen und kleine Nager, auch Regenwürmer, Fadenwürmer, Milben, Springschwänze und Spinnen im Boden. Diese Lebewesen sind maßgeblich für den ungestörten Ablauf aller mikrobiologischer Prozesse im Boden.

1.2.2.17 Bearbeitbarkeit

Unter dem Begriff „Bearbeitbarkeit“, fasst man alle Aussagen über die Hängigkeit, Dichtlagerung, Vernässung und den Steingehalt zusammen, die für die landwirtschaftliche Nutzung eines Bodens von Bedeutung sind.

1.2.2.18 Erosion

Der Bodenabtrag durch rinnendes Wasser beziehungsweise durch Wind wird als Erosion bezeichnet. Diese hat in jedem Fall negative Auswirkungen auf die Bodeneigenschaften, wobei die Gefährdung einer Fläche vor allem von der Flächenneigung, der Durchfeuchtung, der Boden- und Humusart, der Bodenstruktur und der Humusart abhängt.

1.2.3 Bodenchemie

Böden enthalten gasförmige, flüssige und feste Phasen. Die feste Phase besteht aus organischen Bodensubstanzen und amorphen oder kristallinen Mineralen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Mineralische und organische Bodenbestandteile sind oft eng miteinander verbunden und bilden organisch-mineralische Komplexe [60].

Man unterscheidet bei den im Boden vorkommenden Mineralen zwischen pedogenen (bodenbürtige, sekundäre) und petrogenen (gesteinsbürtige, primäre) Mineralen. Zu den wichtigsten pedogenen Mineralen gehören die Oxide und Hydroxide des Al (Gibbsit), des Fe (Ferrihydrit, Lepidokrokit, Hämatit, Maghemit) und des Mn.

Weitere bodenbürtige Neubildungen sind die Tonmineralien.

1.2.3.1 Tonmineralien

Die typischen Tonmineralien sind Schichtsilikate [67] (Abb. 10), die durch Verwitterung von Glimmer und Feldspäten entstehen. Die Grundbausteine sind SiO_4 -Tetraeder und $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaeder, die jeweils zu Schichten miteinander verknüpft sind. Man unterteilt diese Schichtsilikate je nach Abfolge der Schichten und in 1:1-, 2:1- und 2:1:1- Schichtsilikate.

In diese Schichtgitter lagern Tonmineralien relativ große Mengen Wasser ein, welches das Gitter ein wenig wasserdurchlässig macht. Aus diesem Grund können Tone auch Quellhorizonte bilden.

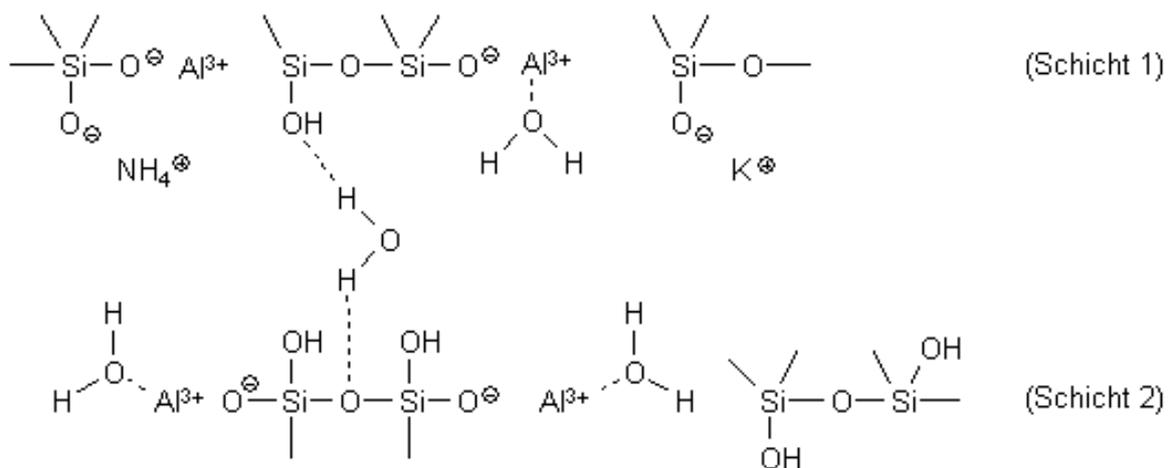


Abb. 10: Gitter von Tonmineralien [67]

In den SiO_4 -Tetraedern und $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaedern herrscht ein elektrisch neutraler Zustand, von dem es allerdings zu Abweichungen durch isomorphen Ersatz kommen kann. Dabei werden einzelne Zentralatome durch anderswertige ersetzt, wodurch es zu einem negativen Ladungsüberschuss kommt. Diese wirken meist von den Mineraloberflächen in die Bodenlösung und werden durch gebundene Kationen neutralisiert.

Typisch für Tonmineralien ist, dass das Si^{4+} -Atom durch ein Al^{3+} - oder ein Mg^{2+} -Ion ersetzt wird (Abb. 11). Positiv geladene mineralische Düngbestandteile können ebenfalls an den negativen Ladungsüberschuss gebunden werden.

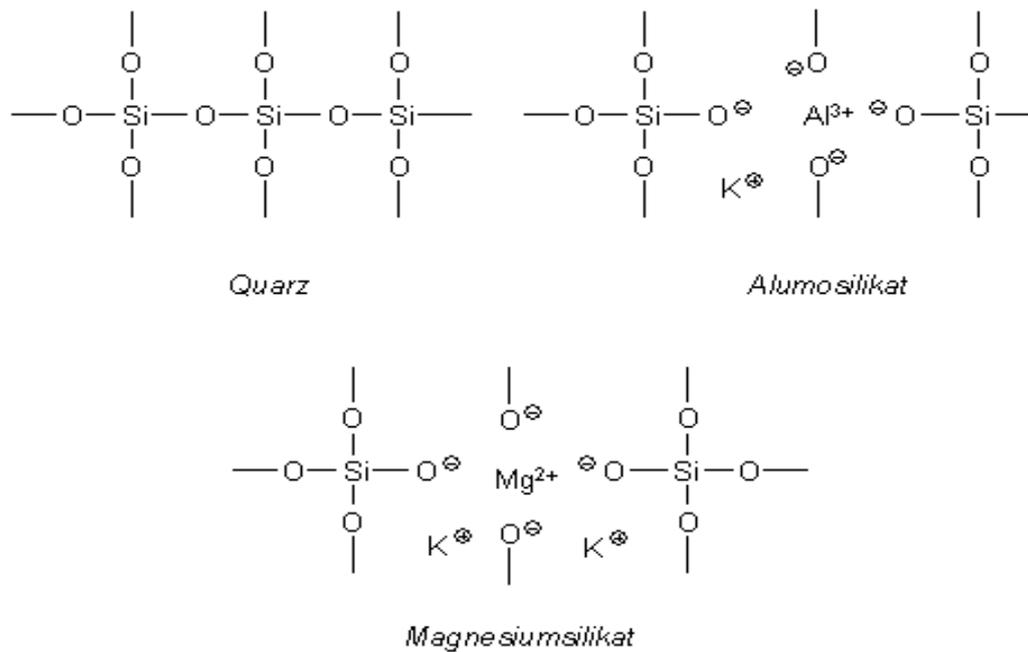


Abb. 11: Quarz und Silikate mit anderswertigen Zentralatomen [67]

1.2.3.2 Ionenaustausch, Adsorption

Gase mit gelösten Stoffen können von festen Bodenbestandteilen adsorbiert werden. Die Kationenadsorption ist dabei am wichtigsten. Die Ursache dafür sind die negativen Ladungen der Austauscher, die permanent (aus isomorphen Ersatz in Tonmineralien), oder variabel (aus Dissoziation von COOH-Gruppen der organischen Bodensubstanz) sein können. Der Kationenaustausch erfolgt nach der Selektivitätsreihe: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$

Das Maß für den Austausch ist die Kationenaustauschkapazität. [68] Sie wird durch die Anteile und Eigenschaften der wichtigsten Austauscher im Boden bestimmt: Schluff- < Tonfraktionen mit Zweischicht- < Dreischicht- Tonmineralen und nicht quellfähige < quellfähige < gebundene organische Bodensubstanzen < extrahierte Huminstoffe.

Ebenso steigt die Kationenaustauschkapazität mit zunehmenden Ton- und Schluffgehalten.

Auch Tonmineralien wirken als Ionenaustauscher (Abb. 12).

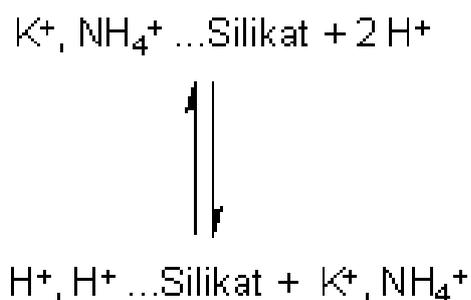


Abb. 12: Tonmineralien als Ionenaustauscher [67]

Tonböden sind umso nährstoffärmer, je saurer das Milieu ist. Durch stärkeren Säureeintrag, wie zum Beispiel Regen, kann die Grundstruktur der Tonminerale durch Herauslösen von Al^{3+} -Ionen zerstört werden. Außerdem verliert der Boden dadurch seine Fähigkeit Kationen zu binden und die herausgelösten Aluminium-Ionen können auf manche Pflanzen und Tiere toxisch wirken. Zusätzlich binden diese Kationen Phosphat, das dadurch der Pflanzenverfügbarkeit entzogen wird.

1.2.3.3 Bodenacidität, Pufferung

Die Bodenacidität beeinflusst nahezu alle Bodeneigenschaften, wie Nährstoffverfügbarkeit, Schadstoffbindungsvermögen und Gefügeeigenschaften [61]. Weithin beruht sie auf dem Gehalt des Bodens an dissoziationsfähigem Wasserstoff und austauschbarem Aluminium. Der dissoziationsfähige Wasserstoff stammt von funktionellen Säuregruppen der organischen ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) und mineralischer Austauscher. Die Säurestärke dieser funktioneller Gruppen und die Konzentration an H_3O^+ -Ionen, die bereits in der Lösung vorhanden sind (pH-Wert), bestimmen das Ausmaß der Dissoziation. Die austauschbaren Al-Ionen liegen in der Lösung hydratisiert vor oder sie können durch Hydrolyse H_3O^+ -Ionen abgeben und damit ihre Ladung von 3+ auf 2+ senken.

Das Maß für die Acidität des Bodens wird als pH-Wert angegeben. Saurer Regen und andere Umwelteinflüsse können sich negativ auf die pH-Bedingungen im Boden auswirken. Um diese zum Teil ausgleichen zu können hat der Boden mehrere Puffersysteme entwickelt, die die Zufuhr von H^+ und OH^- Ionen abfangen können.

Einer der wichtigsten Puffer ist der Carbonatpuffer. Er arbeitet in einem pH-Bereich zwischen 7-8. Dabei kommt es zu einem Verlust von CaCO_3 als $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Der dahinter stehende Bodenprozess ist die Entkalkung des Bodens. Der Carbonatpuffer weist eine besonders hohe Pufferrate auf ($2\text{kmolc}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ bei 200mm Versickerung und 3mbar CO_2).

Ein weiteres Puffersystem im Boden basiert auf der Silikatverwitterung. Es wirkt in einem pH-Bereich von 5-6,2. Dabei werden austauschbare Kationen freigesetzt, allerdings hat das System eine weitaus geringere Pufferrate als der Carbonatpuffer.

Tonminerale und Oxide können ebenfalls durch Austausch variabler Ladung eine puffernde Wirkung haben. Der Bereich der Pufferung liegt bei einem pH-Wert zwischen 4,2 und 5. Dabei kommt es zu einem Verlust an austauschbaren Kationen, aber die Pufferrate ist sehr hoch, was zu einer sehr schnellen Reaktion führt.

In einem pH-Bereich zwischen 3,2 und 4,2 wirkt der Aluminium-Puffer, der Al-organische Verbindungen dekomplexiert. Unter einem pH-Wert von 3,2 wirkt nur noch der Eisenpuffer. Je stärker die Puffersysteme allerdings in den sauren Bereich verschoben werden, umso stärker kommt es zu einer gleichzeitigen Zersetzung der puffernden Substanzen.

1.2.3.4 Redoxreaktionen, Redoxpotential

Das Redoxpotential [62] des Bodens ist ein Maß für die Aktivität der reduzierenden und oxidierenden Stoffe in der Bodenmasse. Aus dem Redoxstatus des Bodens können auch ebenso wichtige Parameter wie die Elektronenaktivität und der Wasserstoffionendruck abgeleitet werden. Das Redoxpotential ermöglicht die Diagnose der ablaufenden Bodenprozesse: Beispiel dafür sind die pH-Potential Stabilitätsdiagramme, aus denen das Vorhandensein verschiedener Eisen- und Manganoxide bei unterschiedlichen Redoxpotential- und pH-Werten abgeleitet werden kann. Insbesondere für Nähr- und Schadstoffe die eine starke Affinität zu pedogenen Oxiden haben, wirkt sich diese Potential-pH Beziehung auf deren Bindung und Mobilität aus.

Periodische und kontinuierliche Messungen zeigen die große Variabilität der Redoxbedingungen im Bodenprofil ebenso wie im zeitlichen Verlauf.

1.2.3.5 Pflanzennährstoffe

Unter Pflanzennährstoffen [61] versteht man jene Elemente die für das Wachstum und die normale Entwicklung der Pflanzen notwendig sind. Je nachdem welche Mengen aufgenommen werden, unterscheidet man zwischen Makro- (Hauptelemente: C, H, O, N, P, S, K, Ca, Mg) und Mikronährstoffe (Spurenelemente: Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, B).

Die allgemeine Bilanz der Nährstoffe im Boden wird von den Anteilen bzw. den Vorräten an gelösten Nährstoffen, nährstoffführenden Mineralen, schwerlöslichen Verbindungen, Nährstoffen in organischen Verbindungen, adsorbierten und desorbierbaren Nährstoffen und der Zufuhr durch die Atmosphäre und von Düngern bestimmt. Austräge mit Ernteprodukten, Erosion und Auswaschung führen zu einer Verminderung der verfügbaren Pflanzennährstoffe.

Stickstoff N gehört zu den wichtigsten Pflanzennährstoffen. Obwohl 78% N_2 in der Atmosphäre vorliegen, so ist dieser nicht so einfach für Pflanzen verfügbar. Erst die Oxidationsstufen +3 und +5 machen dieses Element für Pflanzen zugänglich. Stickstoff liegt im Boden in Mineralen, adsorbiert (NH_4^+) bzw. gelöst (NH_4^+ , NO_3^-) und in organischer Bindung (Humus, Biomasse) vor. Das Nitrat stammt aus atmosphärischen Vorgängen und

Ammonium wird bei der Stickstofffixierung gebildet. Aus allen Vorgängen ergibt sich die Stickstoffbilanz des Bodens (Abb. 13).

Die Steuerung des Stickstoffkreislaufs erweist sich als problematisch, aufgrund von fehlenden Kenntnissen über die chemische Zusammensetzung und der ökologischen Bedeutung der organischen Stickstoffverbindungen und die unsichere Vorhersagbarkeit der mikrobiologisch gesteuerten Stickstoffumsetzung. Zusätzlich bringen Dünger hohe Einträge an Stickstoff in den Boden und es führen diese Faktoren häufig zu unerwünschten N-Austrägen in Form von Gasen (N_2 , N_2O) und gelösten Ionen (NO_3^-).

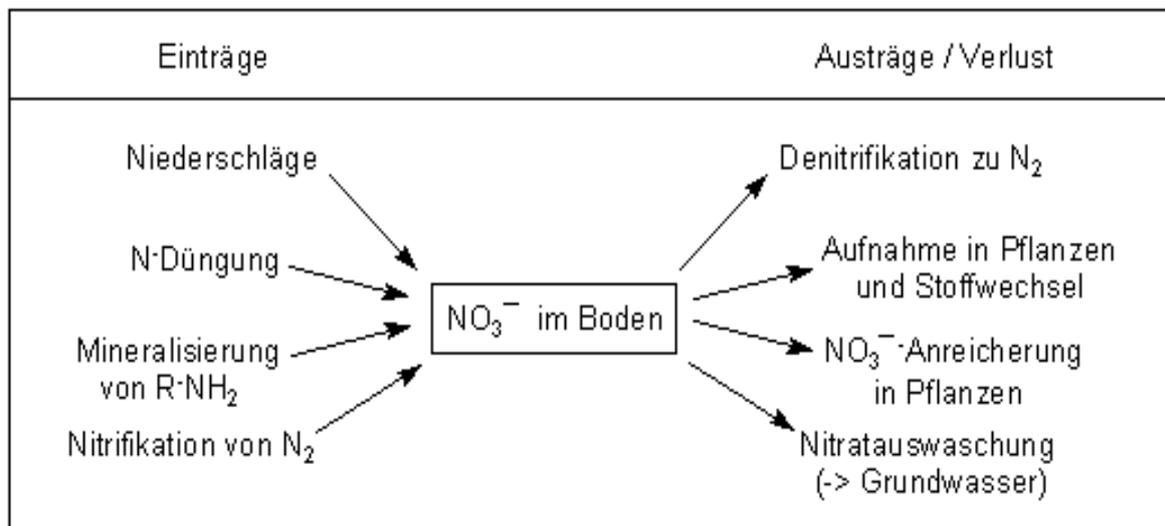


Abb. 13: Nitrathaushalt im Boden [67]

Schwefel S liegt im Boden in mineralischen und organischen Verbindungen (Ester, Peptide), sowie in gelöstem Zustand vor. Die Schwefelumsetzung kann biotisch oder abiotisch ablaufen und die Redoxbedingungen bestimmen die dabei entstehenden Reaktionsprodukte. Der Schwefeleintrag in den Boden erfolgt hauptsächlich über die Luft, aufgrund dessen es bei industriefernen Gebieten zu verminderten Schwefeleinträgen kommen kann. Für S-intensive Pflanzenkulturen kann es durch verminderten Schwefeleintrag und Schwefelauswaschung zu einer unzureichenden Schwefelversorgung kommen.

Phosphor P ist im Boden hauptsächlich adsorbiert, oder kommt in Form anorganischer und organischer Verbindungen vor. Wieviel gelöster Phosphor im Boden vorliegt hängt von der Art der vorhandenen Phosphorverbindungen, der biologischen Aktivität, dem pH-Wert und dem Redoxpotential ab. Phosphor-Übersorgung kommt vor allem in Regionen mit hoher Viehdichte vor, die zu einer beschleunigten Gewässereutrophierung führen kann.

Kalium K ist in der Bodenlösung enthalten oder an Glimmern, Tonmineralen und Feldspäten adsorbiert. Der Tongehalt und die Mineralzusammensetzung bestimmen die Kaliumdynamik. Freigesetzt wird Kalium durch Verwitterung von Schichtsilikaten. Überwiegen die oxidativen Bedingungen und nimmt die Konzentration an Ca, Na und Mg zu, so steigt die Freisetzung von Zwischenschicht-Kalium.

Calcium Ca kommt im Boden in Form von Ca-hältigen Mineralen vor. Diese sind meist leicht löslich und verwitterbar, weshalb das Calcium zum Großteil adsorbiert und austauschbar vorliegt. Der Ca-Gehalt wird weithin durch die Ca-Düngung beeinflusst. Die Ca^{2+} -Ionen wirken, nach Einstellung des optimalen pH-Werts, positiv auf die Koagulation der negativ geladenen Tonpartikel. Daraus resultiert eine Aggregation und Gefügeverbesserung, allerdings kann es auch sehr leicht zu einer Auswaschung von Calcium kommen.

Magnesium Mg enthalten vor allem die Minerale Olivin, Serpentin, Magnesit, Dolomit und Calcit, allerdings sind nur die wasserlöslichen und austauschbaren Magnesiumanteile pflanzenverfügbar. Die Magnesiumkonzentration ist besonders hoch in Salzböden, Marschen und Niedermooren sowie in Basaltböden, die sehr magnesiumreich sind.

1.3 Schwermetalle und Umwelt

1.3.1 Allgemein

Unterschiedlichste Formen der Landnutzung können zu einer Kontamination der Umwelt mit Schadstoffen, insbesondere mit Schwermetallen führen. Neben den landwirtschaftlichen Quellen, die durch Düngung und Pestizide Schadstoffe in den Boden einbringen, tragen auch die Energieerzeugung, der Erzbau, die metallverarbeitende Industrie, die Elektroindustrie, die Müllbeseitigung und der Verkehr dazu bei, dass Schwermetalle in den Boden und damit in den Ökokreislauf gelangen.

Schadstoffe haben bestimmte charakteristische Eigenschaften die bestimmen, wie sie sich nach ihrer Freisetzung auf die Umwelt auswirken [69].

Es gibt drei Möglichkeiten, wie sich freigesetzte Schadstoffe in der Umwelt verbreiten können, nämlich über die Luft, im Wasser und im Boden, wobei die Verbreitung im Boden am langsamsten stattfindet. Im Boden erfolgt der Transport der Schadstoffe über pedogene Prozesse. Sind die Schadstoffe einmal an den Bodenbestandteilen adsorbiert, so kommt es rasch zu sekundären Transportprozessen durch Wasser und Wind.

Durch den Adsorptionsprozess, der anorganische und organische Verbindungen an den Boden binden kann, kommt es zu einer Anreicherung der Schadstoffe im Boden. Man bezeichnet den Boden deshalb auch als Schadstoffsene, die verhindert, dass die Schadstoffe ins Grundwasser ausgewaschen werden, wodurch die Pflanzenverfügbarkeit herabsetzt wird.

1.3.2 Eigenschaften

Als „Schwermetalle“ werden definitionsgemäß alle Metalle bezeichnet, die eine Dichte von mehr als 6g/cm^3 aufweisen. Im Zusammenhang mit der Schadstoffkontamination der Umwelt verbindet man aber mit dem Begriff „Schwermetalle“ all jene, die durch ihre toxischen Eigenschaften negative Auswirkungen auf den Ökokreislauf haben [71].

Schwermetalle treten von Natur aus bei der Gesteinsbildung und in Erzmineralien auf, aufgrund dessen eine natürliche Hintergrundkonzentration in Böden und Sedimenten vorhanden ist.

Die Bioverfügbarkeit von Schwermetallen wird aber nicht nur von deren Konzentration im Boden bestimmt, sondern vor allem von deren Löslichkeit, deren Freisetzungsvermögen aus gesteinsbildenden Mineralen und den Adsorptions- und Ausfällungsreaktionen, die in Böden und Sedimenten stattfinden. Die Mobilität der Schwermetalle ist also ausschlaggebend dafür, welche Konzentrationen von Pflanzen aufgenommen werden können oder in den Ökokreislauf gelangen.

Viele Elemente dieser Gruppe sind außerdem in entscheidenden Konzentrationen für das normale Wachstum der Organismen notwendig. Diese Mikronährstoffe werden als essentielle Surenelemente bezeichnet, die aber ebenso in überhöhter Dosis toxisch wirken. Kupfer, Eisen, Mangan und Zink sind für Tiere und Pflanzen essentiell, Kobalt, Selen, Iod und Chrom nur für Tiere, so wie Bor und Molybdän für Pflanzen. Die meisten dieser Spurenelemente sind Bestandteile von Enzymen und somit an entscheidenden Stoffwechselkreisläufen beteiligt. Ein mangelndes Angebot an diesen Schwermetallen führt zu einer Verknappung der wichtigen Enzyme, dadurch wird der Stoffwechsel gestört und es kommt zu Dysfunktionen und Krankheiten [69].

Zu jenen Schwermetallen die keine essentielle Funktion haben, deshalb auch bei zu niedriger Konzentration keine Mangelerscheinungen hervorrufen und über der Toleranzkonzentration der Organismen toxisch wirken, gehören Arsen, Cadmium, Quecksilber, Blei, Plutonium, Antimon, Thallium und Uran.

Die toxischen Auswirkungen überkritischer Metallkonzentrationen sind die Konkurrenz um Bindungsstellen an essentiellen Stoffwechselprodukten, das Ersetzen essentieller Ionen, Reaktionen mit –SH-Gruppen, Schädigung der Zellmembranen und Reaktionen mit den Phosphatgruppen von ATP und ADP.

Lebewesen haben zwar die Möglichkeit über homöostatische Mechanismen geringe Schwankungen im Angebot der meisten Elemente auszugleichen, länger anhaltende Überdosierung übersteigt aber die Leistung dieser Schutzfunktionen und es kommt zur toxischen Wirkung. Im Extremfall führt dies zum Tod des Organismus.

Ein Beispiel für diese homöostatische Kontrolle überschüssiger Metalle ist die Fähigkeit mancher Tiere, Metallothioneine zu bilden, die –SH-Gruppen enthalten und die Cadmium und Zink binden können. Diese werden dann einfach ausgeschieden.

Bei Pflanzen übernehmen Chelatbildner (Phytochelatine) diese Aufgabe und binden Metalle wie Cadmium in physiologisch inaktive Formen.

1.3.3 Verhalten im Boden

Durch die starke Adsorption der Schwermetalle an die Humus- und Tonkolloide der Böden dauert eine Kontamination meist hunderte bis tausend Jahre an [71]. Organische Schadstoffe werden im Laufe der Zeit abgebaut und verlieren ihre toxische Wirkung, während Metalle als Metallatome vorhanden bleiben. Ihr Oxidationszustand und ihre Koordinationssphäre können sich zwar mit der Zeit verändern, weil sich die organischen Moleküle an die sie gebunden sind zersetzen oder sich die Bodenbedingungen ändern, sie bleiben dem System aber trotzdem in ihrer Konzentration erhalten.

Von den spezifischen Eigenschaften der Metallionen, wie ihr Oxidationszustand, ihrem Radius, ihrer Bindung mit Sauerstoff und dem Ausmaß ihrer Hydrathülle hängen das Maß der unspezifischen Adsorption und der Kationenaustausch ab. Ein weiteres wichtiges Kriterium für das Bindungsvermögen der Schwermetallionen ist der vorherrschende pH-Wert, die Redoxbedingungen, die Konzentrationen und Eigenschaften anderer vorhandener Metalle und dem Vorhandensein löslicher Liganden in den umgebenden Flüssigkeiten. Die Selektivität von Tonmineralien und Hydroxiden als Adsorptionsmittel in Böden und Sedimenten für zweiwertige Metalle folgt der Reihe $Pb > Cu > Zn > Ni > Cd$, die sich aber bei veränderten pH-Bedingungen ändern kann.

Bei Torfböden lautet die Selektivitätsreihe $Pb > Cu > Cd = Zn > Ca$. Blei und Kupfer wird im Vergleich aber in einem viel größeren Ausmaß gebunden als Cadmium und Zink, was zu einer weitaus geringeren Bioverfügbarkeit dieser Elemente führt.

Die Adsorption von Metallkolloiden wird meistens mittels Adsorptionsisothermen nach Langmuir oder Freundlich beschrieben. Dabei wird davon ausgegangen, dass keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Ionen stattfinden und die Verteilung der Bindungsstellen am Adsorptionsmittel gleichmäßig ist. Die Isotherme liefern keine Informationen über die Adsorptionsvorgänge.

Im Allgemeinen sind Metalle bei sauren pH-Bedingungen am besten löslich [71] und damit am ehesten bioverfügbar. Kommt es also zum Beispiel zu einer Verschmutzung durch Partikel von Sulfidminerale erhöht die Verwitterung der Sulfide die Löslichkeit der adsorbierten Schwermetallionen, indem sie den pH ins saure Milieu verschiebt. Durch Kalkdüngung kann diesem Problem Abhilfe geschaffen werden.

Durch die Wirkung von Enzymen, die von Mikroorganismen abgegeben werden, können einige Schwermetalle wie As, Hg, Co, Se, Te, Pb und Tl methyliert werden. Eine Methylierung kann aber auch durch abiotische Reaktionen hervorgerufen werden und unter Umständen können auch Cd, In, Sb und Bi methyliert werden.

Die dafür verantwortlichen Bakterien findet man in Sedimenten von Flüssen, Seen und Küstengewässern, im Verdauungstrakt von Menschen und Tieren und im Boden.

Diese Methylierung beeinflusst das Verhalten der Schwermetalle in der Umwelt radikal. Ihre Bioverfügbarkeit kann stark angehoben werden genau wie ihre Toxizität. Monomethyliertes Quecksilber zum Beispiel ist lipophil und reichert sich so im Fettgewebe an. Damit ist es das einzige Schwermetall das sich in der Nahrungskette biologisch anreichern kann.

Um die relativen Unterschiede in der biologischen Verfügbarkeit von Metallen für Pflanzen quantifizieren zu können, definiert man Austauschkoeffizienten [69]. Sie geben die Konzentration des Metalls im oberirdischen Anteil der Pflanzen im Verhältnis zur Gesamtkonzentration im Boden wieder. Von Kloke et al. (1984) wurden normierte Austauschkoeffizienten für Böden und Pflanzen ermittelt. Daraus geht hervor, dass beispielsweise Cadmium, Zink und Thallium relativ hohe Austauschkoeffizienten aufweisen und somit sehr leicht von Pflanzen aufgenommen werden können. Sie zeigen eine geringe Adsorption an die Bodenpartikel. Im Gegensatz dazu haben Schwermetalle wie Kupfer, Blei, Kobalt und Chrom eher geringe Austauschkoeffizienten, weil sie in der Regel sehr stark an die Bodenkolloide gebunden sind.

Man muss allerdings berücksichtigen, dass die Aufnahme von Metallen auch vom pH-Wert des Bodens, dem organischen Bodenmaterial und dem Genotyp der Pflanzen abhängt. Die Austauschkoeffizienten beziehen sich auf die Aufnahme von Schwermetallen über die Wurzeln, man muss aber auch bedenken, dass Pflanzen relativ große Mengen von Metallen mittels Adsorption atmosphärischer Ablagerungen über die Blätter aufnehmen können.

1.3.4 Toxische Wirkung

Generelles kann man über die Toxizität von Schwermetallen nicht sagen, denn die Empfindlichkeit von Organismen gegenüber Schwermetallvergiftungen variiert stark [69]. Je nach Tier- oder Pflanzenart und nach dem Genotyp innerhalb einer Art (beispielsweise Zuchtsorten oder Nutzpflanzen) kann sich die Reaktion auf die toxische Metalldosis verändern. Manche Organismen sind genetisch daran angepasst, überhöhte Konzentrationen bestimmter Metalle zu tolerieren. Im Falle der homöostatischen Mechanismen von Tieren wirken Metallothioneine, die Metalle binden und dadurch unwirksam machen, bevor sie ausgeschieden werden.

Die giftigsten Metalle für höhere Pflanzen und einige Mikroorganismen sind Hg, Cu, Ni, Pb, Co, Cd und möglicherweise Ag, Be und Sn. Bei der Aufnahme der Schwermetalle über die Nahrung gelten Arsen, Kupfer und Quecksilber als die toxischsten.

1.3.5 Relevante Schwermetalle [71]

1.3.5.1 Blei

Blei ist als Schadstoff in vielen Umweltmedien vorhanden. Es ist ein nichtessentielles Element, das als Nervengift wirkt. Als Hauptquellen für die Umweltverschmutzung mit Blei gelten verbleite Kraftstoffe, Partikel in Autoabgasen, Partikel aus der Verbrennung von Benzin und anderen fossilen Brennstoffen, Bestandteile von Lötmetallen und Lacken, Pestizide und Bleileitungen für Wasser. Einen großen Beitrag zur Verschmutzung mit Blei leistet auch die metallverarbeitende Industrie, durch den Abbau und die Verhüttung von Erzen. Dazu gehören saure Grubenwässer mit löslichem Blei, Erzabfälle aus der Erzaufbereitung, die Verwitterung und das Freisetzen löslichen Bleis sowie Hüttenrauch-Bleiaerosole.

Obwohl Blei im Vergleich zu anderen Schwermetallen bei weitem nicht so toxisch ist und durch seinen geringen Austauschkoeffizienten sehr stark an den Bodenkolloiden gebunden

bleibt, so ist es doch in der Umwelt allgegenwärtig und wirkt im Körper von Säugetieren als kumulatives Gift. Es kann sich im Rückenmark anreichern, wo die Bildung der roten Blutkörperchen stattfindet. Das eingelagerte Blei kann mindestens fünf Stadien der Synthese des Häm-Anteils vom Hämoglobin beeinflussen. Es werden hauptsächlich die beiden Enzyme Ferrochelatase und δ -Aminolaevulindehydratase gehemmt. Durch diese Hemmung der Häm-Synthese kommt es zu einer Anämie. Auch Nierenschäden sind eine Folge der Exposition von Blei.

Wie Quecksilber ist Blei ein starkes Nervengift, aufgrund dessen es im Zusammenhang mit einer akuten Vergiftung zu pathologischen Zuständen wie einem Hirnödem kommen kann. Allerdings ist eine akute Intoxikation relativ selten, da Blei eine geringe Resorption über den Magen-Darm Trakt aufweist. Die Symptome sind Erbrechen, Untertemperatur, Darmkoliken, und Blutdruckabfall.

Reicht die Menge an aufgenommenem Blei nicht aus um zu einer akuten Vergiftung zu führen, kann es zu Verhaltensstörungen wie Konzentrationsmangel und vermehrter Gewaltbereitschaft kommen. Als kritische Konzentration für den Gehalt von Blei im Blut werden 35 $\mu\text{g}/\text{dl}$ angegeben.

1.3.5.2 Cadmium

Cadmium ist eines der toxischsten Schwermetalle. Erstmals wurden chronische Vergiftungen mit Cadmium in Japan 1947 in Form der „Itai-itai-Krankheit“ in der Literatur beschrieben. Cadmium lagert sich in den Nieren von Säugetieren an und führt zu Nierenfehlfunktionen, die beim Menschen durch das Auftreten von Mikroglobulin zu erkennen sind. Erhitzt man cadmiumhaltige Metallmischungen wird das Element leicht flüchtig und verbreitet sich als Aerosol. Werden Cadmiumaerosole in größeren Mengen eingeatmet, können Emphyseme und ähnliche Lungenerkrankungen auftreten.

In den letzten Jahren wurde Cadmium häufig zum Schutz vor Korrosion, in der Elektroindustrie, zur Stabilisierung von Polymeren und bei Farbstoffen verwendet. Anhand der Adsorptionskoeffizienten kann man erkennen, dass Cadmium schlecht an den Bodenkolloiden adsorbiert wird und somit leichter in den Ökokreislauf und damit in die Nahrungskette gelangt.

Durch Aufbringung von Klärschlamm kommt es auch in Nutzpflanzen zu erhöhten Cadmiumkonzentrationen, doch wird der Eintrag des Schwermetalls durch Phosphatdüngung und Industrieemission als Hauptgrund für die Verunreinigung beschrieben.

Zu akuten Vergiftungen kommt es hauptsächlich durch das Einatmen von Cadmium-Staub oder -Dampf im Konzentrationsbereich von 200-500 µg/m³. Zuerst kommt es zu einer Reizung der Atemwege, danach treten nach einer Latenzzeit von 3-36 Stunden grippeähnliche Symptome auf, wie Übelkeit, Schwächegefühl, Kopfschmerzen, Fieber und Schüttelfrost. Danach bildet sich in den meisten Fällen ein Lungenödem, das nach kurzer Zeit letale Folgen hat.

Akute Vergiftungen durch Cadmiumaufnahme über die Nahrung sind wegen der geringen Cd-Resorption eher unwahrscheinlich. Unter einer Dosis von 3mg kann bei einem Erwachsenen kein Befund festgestellt werden. Selbst eine Konzentration in Saft von bis zu 16mg/L führt lediglich zu Übelkeit und heftigem Erbrechen. Langfristige Symptome sind meist nicht zu erwarten.

Bei einer chronischen Belastung über die Atemwege kann es zu einer Bildung von Schleimhautgeschwüren und chronischer Bronchitis kommen.

Cadmium wirkt außerdem mutagen, da es DNA-Strangbrüche verursachen kann.

1.3.5.3 Zink

Zink zählt zu den essentiellen Spurenelementen und wirkt auch in höheren Konzentrationen wenig toxisch auf Menschen und Tiere. Problematischer ist eher der Zinkmangel der bei Menschen in extremen Fällen zu Kleinwuchs und verzögerter Geschlechtsreife führen kann. Bei Pflanzen kommt es bei überhöhter Zinkaufnahme zu Vergiftungserscheinungen. Zink kommt sehr häufig mit Cadmiumverunreinigungen vor, weshalb es bei der Verschmutzung mit Zinkpartikel eher zu einer Cadmiumvergiftung kommt.

1.3.5.4 Nickel

Nickel ist ebenfalls ein essentielles Spurenelement. Der tägliche Bedarf eines Erwachsenen liegt bei 0,3-0,5mg. Für hellhäutige Menschen hat Nickel ein hohes Sensibilisierungspotential.

Kommt es zu einem längeren Kontakt, tritt Nickeldermatitis auf.

Bei chronischer Inhalation kann die Krankheit Asthma bronchiale auftreten, die zu akuter Atemnot aufgrund von Atemwegsverengung führt. Weitere Symptome sind chronischer Schnupfen und Nasennebenhöhlenentzündungen.

Zweiwertiges Nickel kann außerdem eine mutagene Wirkung zeigen, indem es Strangbrüche der DNA verursacht. Die Latenzzeit beträgt zwischen 10 und 40 Jahren, danach können Lungen- Nasen- und Nasennebenhöhlenkrebs auftreten.

1.3.5.5 Kupfer

Kupfer gehört ebenso zu den essentiellen Spurenelementen. Sowohl bei Mangelercheinungen, als auch bei überhöhter Aufnahme kann es für Menschen, Tiere und Pflanzen zu Problemen kommen. Ist Kupfer in Ackerböden unzureichend vorhanden, kann das zu starken Ernteverlusten, insbesondere bei Getreide führen.

Im Gegensatz dazu können bei Nutztieren, die Pflanzen mit zu hoher Kupferkonzentration fressen, Toxizitätserscheinungen auftreten. Schafe sind gegenüber einer Kupfervergiftung am meisten gefährdet.

Verschmutzungen mit Kupfer können aus dem Abbau und der Verhüttung dieses Metalls herrühren, wie auch aus der Messingherstellung, aus Galvanisierungsbetrieben und von der übertriebenen Nutzung kupferhaltiger Chemikalien in der Landwirtschaft (Bordeaux-Brühe). In Zierteichen wird Kupfersulfat häufig als Algizid verwendet, ebenso in Wasserreservoirien die mit den Blüten der toxischen Cyanobakterien der Blaugrünalge verseucht sind.

In Häusern wird Kupfer oft für Wasserleitungen verwendet, doch auch wenn die Konzentration in weichem Wasser erhöht ist, so kommt es erst bei einer pH-Wert Verschiebung in den sauren Bereich zu einer gefährlichen Erhöhung der Kupferkonzentration.

1.3.5.6 Chrom

Chrom ist genau wie Kupfer und Nickel ein essentielles Spurenelement. Es spielt vor allem beim Kohlenhydratstoffwechsel von Tieren eine wichtige Rolle. Ablagerungen chromhaltiger Abfälle aus Gerbereien und Galvanisierbetrieben führen am häufigsten zu Bodenverunreinigungen, ebenso wie die Entsorgung von Klärschlamm durch Ausbringung auf das Land.

Im Gegensatz zu anderen Schwermetallen kann Chrom sowohl dreiwertig als auch sechswertig auftreten, wobei Chrom (VI) weitaus toxischer wirkt als Chrom (III). Bereits eine Konzentration von 0,5µg/mL des gut löslichen Chromats können eine toxische Wirkung hervorrufen. Wassergesättigte Böden in denen reduzierende Bedingungen vorherrschen enthalten definitionsgemäß das weniger problematische Chrom (III). Dies ist auch in vielen gut durchlüfteten und entwässerten Böden der Fall, in denen das organische Bodenmaterial die Reduktion von Chrom (VI) zu Chrom (III) verursacht.

Eine umgekehrte Reaktion zeigen Fische, für die Chrom (III) toxischer ist, als Chrom (IV). In kommunalen Abwässern ist die Konzentration an Chrom (VI) weitaus größer, was für viele Arten von Wirbeltieren, Mikroorganismen und Algen ernsthafte Konsequenzen hat.

Ist dagegen viel organisches Material vorhanden, wird das Chrom (IV) zwar reduziert, was durch die folgende Erhöhung der Chrom (III)-Konzentration aber wiederum für Fische giftige Auswirkungen haben kann.

Für Menschen wirkt Chrom carcinogen und bei chronischer Einatmung chromhaltiger Stäube kann es zu Krebserkrankungen der Atemwege kommen.

1.4 Deponie

1.4.1 Definition und Entwicklung

Unter einer Deponie versteht man eine Beseitigungsanlage zur Ablagerung von Abfällen oberhalb der Erdoberfläche. Mit der Industrialisierung kam es in Österreich erstmals zu vermehrtem Handlungsbedarf bezüglich der wachsenden Abfallmenge vor allem in den Ballungszentren [73].

Das Problem der Städteverschmutzung wurde immer größer und so sah man sich gezwungen, von Seiten des Staates für eine geregelte Müllentsorgung zu sorgen.

Zwischen 1945-1972 sind erstmals ungeordnete Deponien entstanden, die allerdings als so genannte „wilde Kippen“ in meist unbrauchbarem Gelände und ohne jegliche Barrieren gegenüber der Umwelt angelegt wurden. Dabei handelte es sich meistens um Siedlungs- und Industrieabfälle.

Auch die Müllabfuhr wurde in weiterer Folge systematisiert und der Staat sorgte für eine Zentralisierung der Deponierung. In diesem Zusammenhang schloss die Gemeinde Wien beispielsweise einen Vertrag mit der Ziegelfabrik „Wienerberger“, der es der Gemeinde ermöglichte, ein Grundstück am Wienerberg als Mülldeponie zu nützen. In diesem Vertrag wurde außerdem erstmalig detailliert beschrieben, welche Abfälle deponiert werden durften, was einen weiteren Schritt in Richtung Ausformung der Aufgabenbereiche der Abfallwirtschaft darstellte.

Schon bald wurde allerdings deutlich, dass das wachsende Müllproblem nicht allein mit der Eröffnung neuer Deponien gelöst werden konnte. Die bestehenden Deponien waren bald überfüllt und der Ankauf neuer Grundstücke im Stadtgebiet konnte von staatlicher Seite nicht mehr finanziert werden. Daraufhin musste nach einer anderen Lösung als der Deponierung des gesamten Mülls gesucht werden und so wurden Verfahren zur Verwertung des Mülls entwickelt, die gleichzeitig mit einer verbesserten Mülltrennung Hand in Hand gingen.

1960 verfügte Wien dann über die erste österreichische Müllverbrennungsanlage [72]. Dabei handelte es sich um die umstrittene MVA Flötzersteig.

In den darauffolgenden Jahren wurde in Österreich auf Bundesebene darum gekämpft, ein einheitliches Abfallwirtschaftsgesetz zu verabschieden und so die Müllentsorgung aller Länder per Gesetz zu harmonisieren. Dabei wurde gesetzlich festgelegt, was in der Einzelhaushalts-Mülltonne entsorgt werden darf, was unter dem Begriff Sondermüll gesondert entsorgt werden muss, sowie die Höhe der zu entrichtenden Gebühr für die Abfallentsorgung.

Trotzdem handelte es sich auch bei den staatlich angelegten Deponien meist immer noch um unorganisierte Deponien, die für die Umwelt und das Grundwasser eine große Verschmutzungsgefahr durch Sickerwasser darstellten.

Ein weiteres Problem für die Umwelt stellten die Müllkompostierungsanlagen des Landes dar. Durch die Verwendung des entstandenen Komposts im Garten oder in der Landwirtschaft kam es zu einem 1:1 Eintrag der enthaltenen Schadstoffe in den Boden. In den 80er Jahren kam es dann auch in Österreich zu einem vermehrten Umweltbewusstsein und nicht nur die Abfallwirtschaft sondern auch der Umwelt- und Gewässerschutz im Allgemeinen wurden zum politischen Thema. 1987 wurden im Zuge dessen auch die „Leitlinien zur Abfallwirtschaft“ nach Schweizer Vorbild im Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie ausgearbeitet. Darin wird gefordert, dass innerhalb der nächsten 10-15 Jahre eine für die Umwelt möglichst wenig belastende Gesamtlösung für den Bereich der Abfallwirtschaft gefunden wird. So sollten auch die Entsorgungsmaßnahmen möglichst so umgestaltet werden, dass alle Anlagen innerhalb der Abfallwirtschaft einer Umweltverträglichkeitsprüfung standhalten könnten. Auch die Produkte dieser Anlagen müssten bis hin zum Endlager in diese Prüfung miteinbezogen werden. Ziel sollte es sein, nur mehr zwei Arten von Stoffklassen vorliegen zu haben, nämlich verwertbare Stoffe und deponierbare, endlagerfähige Reststoffe.

Im Abfallwirtschaftsgesetz (AWG) 1990 wurden folgende Ziele definiert: Die Verhinderung nachteiliger Beeinträchtigungen von Menschen, Tieren, Pflanzen und deren natürlicher Umwelt, Schonung der Reserven an Rohstoffen und Energie, möglichst geringer Verbrauch an Deponievolumen und die Ablagerung nur solcher Stoffe, die keine Gefährdung für die Zukunft darstellen.

Fazit ist, dass in den letzten Jahren die Zahl der deponierten Abfallmengen deutlich zurückgegangen ist. Problematisch bleiben die Rückstände aus den österreichischen Müllverbrennungsanlagen, auch wenn der zu deponierende Restbestand aus der Verbrennung durch verbesserte Technologien bereits reduziert werden konnte.

Dabei stellt die thermische Verwertung und Erfassung der Schadstoffe eine gute Möglichkeit dar, umweltbelastende Stoffe nicht durch Deponierung in den Boden einzubringen, doch so lange es nicht gelingt nur mehr erdkrustenähnliche Abfälle zu deponieren, wird immer eine Gefahr für die Umwelt durch die Abfallentsorgung bestehen.

1.4.2 Begriffsbestimmungen

Deponieklasse I, dazu gehören all jene Deponien, in denen Abfälle gelagert werden können, die einen sehr geringen organischen Anteil enthalten und bei denen eine sehr geringe Schadstofffreisetzung im Auslaugungsversuch stattfindet. Das entspricht einer Mineralstoffdeponie [74].

Deponieklasse II, dazu gehören Deponien, in denen Abfälle gelagert werden können, die einen höheren organischen Anteil enthalten als die, die auf einer Deponie der Klasse I gelagert werden dürfen und bei denen auch die Schadstofffreisetzung größer ist. Zum Ausgleich sind die Anforderungen an den Standort und die Deponieabdichtung weitaus höher. Das entspricht einer Siedlungsabfalldeponie [74].

1.4.3 Standortbedingungen

Es gibt einige Einschränkungen, wo Deponien nicht errichtet werden dürfen, nämlich in Karstgebieten und Gebieten mit stark klüftigem, besonders wasserwegsamem Untergrund, innerhalb von festgesetzten, vorläufig sichergestellten oder behördlich geplanten Trinkwasser- oder Heilquellenschutzgebieten und innerhalb eines festgesetzten Überschwemmungsgebietes. Weiters in Gruben, aus denen die Ableitung von Sickerwasser im freien Gefälle zu außerhalb des Ablagerungsbereiches liegenden Entwässerungsschächten nicht möglich ist und im Bereich von ausgewiesenen Naturschutzgebieten [74].

Ebenso ausgenommen sind erdbebengefährdete Gebiete und tektonisch aktive Störungszonen.

Um zu bestimmen, ob ein Standort für die Anlegung einer Deponie geeignet ist, müssen mehrere Kriterien geprüft werden. Der Schutzabstand zur Wohnbebauung muss mindestens 300m betragen, die geologischen, hydrogeologischen, bodenkundlichen und geotechnischen Verhältnisse am Deponiestandort und im Grundwasserabstrombereich müssen bestimmt werden und die geologische Barriere muss vorhanden sein.

Darunter versteht man den unter und im weiteren Umfeld der Deponie befindlichen natürlichen Untergrund, der durch seine Eigenschaften und Abmessungen die Schadstoffausbreitung maßgeblich verhindern kann. Grundsätzlich besteht die geologische Barriere aus natürlichem, schwach durchlässigem Locker- bzw. Festgestein mit mehreren Metern Tiefe und hohem Schadstoffrückhaltepotential.

Bezüglich des Grundwasserspiegels muss darauf geachtet werden, dass nach Abklingen der Untergrundsetzung unter der Auflast der Deponie mindestens ein Meter Abstand über der höchsten zu erwartenden Grundwasseroberfläche verbleibt.

1.4.4 Basisabdichtungssystem

Um das Durchsickern von schadstoffhaltigem Material zu verhindern, wurden Abdichtungssysteme entwickelt. Im Falle einer Deponie der Klasse I beinhalten diese eine Entwässerungsschicht mit einem Sickerrohr von etwa 30cm Tiefe, worauf eine mindestens zweilagige mineralische Dichtungsschicht mit einem Durchmesser von nicht weniger als 50cm folgt. Darunter befindet sich dann nur noch die geologische Barriere.

Bei einer Deponie der Klasse II wird zwischen Entwässerungsschicht und mineralischer Dichtungsschicht eine zusätzliche Schutzschicht mit einer Kunststoffdichtungsbahn eingebracht [74].

Die Aufgaben der Basisabdichtung sind der dauerhafte Schutz des Untergrundes und des Grundwassers vor dem Sickerwasser aus dem Deponiekörper, die Minimierung der Durchströmungsvorgänge und der Diffusion, die Schwermetalladsorption, die Setzungsempfindlichkeit und das Selbstheilungsvermögen.

Weiters soll sie Durchströmungsvorgänge unterbinden, eine Chemikalien-Langzeitbeständigkeit aufweisen und durch die Kunststoffdichtungsbahn die Diffusionsvorgänge minimieren. Die Schutzschicht schützt die Kunststoffdichtungsbahn vor Beschädigung und die Flächendrainage sammelt das Deponiesickerwasser und leitet es zu den Sickerwasserleitungen.

Die Funktion der mineralischen Dichtungsschicht [66] ist die zweite Dichtung nach der Kunststoffdichtungsbahn gegenüber eindringendem Niederschlagswasser und sie sollte ebenfalls über die Möglichkeit der „Selbstheilung“ durch ihre Tonbestandteile verfügen, die bei Wasserzutritt eine Quellwirkung aufweisen. Weiters sollte diese Dichtungsschicht dauerhaft wirksam sein, auch über die Lebensdauer der Kunststoffdichtungsbahn hinaus und sie darf entsprechend ihrer Materialeigenschaften keine Zersetzungserscheinungen aufweisen.

Die Kunststoffdichtungsbahn verhindert die Konvektion von Gas und Wasser und sie schützt die mineralische Dichtungsschicht vor Austrocknung und Durchwurzelung. Meist ist sie nur 2,5mm dick und ihre Lebensdauer und Schutzwirkung ist zeitlich begrenzt, da im Laufe der Zeit die Versprödung und Rissbildung zunimmt.

Die Entwässerungsschicht gewährt den lateralen Abfluss von versickertem Niederschlagswasser und verhindert einen Wasserstau oberhalb der Dichtungsschicht. Außerdem vermeidet sie den kapillaren Wasseraufstieg aus der mineralischen Dichtungsschicht. Weiters bietet sie der Dichtung Schutz vor Durchwurzelung und der Wühltätigkeit von Nagetieren und sie muss filterstabil gegenüber der Rekultivierungsschicht sein.

1.4.5 Oberflächenabdichtungssystem

Auch die Oberfläche einer Deponie muss gegenüber dem darunter liegenden Abfall durch ein Oberflächenabdichtungssystem geschützt werden. Es hat den gleichen Aufbau wie das unter dem Müll gelegene und bereits beschriebene Basisdichtungssystem nur in umgekehrter Reihenfolge. Über dem Abfall befindet sich demnach die mineralische Dichtungsschicht, dann folgt die Kunststoffdichtungsbahn, danach die Schutzschicht und die Entwässerungsschicht [74].

Dann bildet allerdings eine Rekultivierungsschicht den Abschluss des Deponiekörpers gegenüber der Umwelt. Sie hat etwa 1m Dicke und schützt die Dichtungsschichten vor Austrocknung, Durchwurzelung, Temperaturschwankungen, Frost und Wühltieren.

Die Oberflächenabdichtungssysteme weisen aber auch gewisse Probleme durch ihre begrenzte Haltbarkeit auf. Eine weitere Schwierigkeit stellt die Einkapselung des Abfallkörpers dar und die Tatsache, dass der Zutritt von Niederschlagswasser verhindert wird. Das Schadstoff- und Gefährdungspotential bleibt erhalten, was zur Folge hat, dass die Deponie nie aus der Nachsorge entlassen werden kann.

1.4.6 Einbau der Abfälle

Der Deponiekörper muss so aufgebaut werden, dass es unter den Abfällen, oder mit dem Sickerwasser, zu keinen nachteiligen Reaktionen kommt. Wenn es erforderlich ist, müssen getrennt entwässerte Bereiche für die verschiedenen Abfallarten vorhanden sein [74].

Grundsätzlich sollte darauf geachtet werden, dass der Deponiekörper abschnittsweise so aufgebaut wird, dass eine möglichst zügige Verfüllung der einzelnen Abschnitte vorgenommen werden kann und somit das Oberflächenabdichtungssystem so schnell wie möglich angebracht werden kann.

Der Einbau sollte so erfolgen, dass langfristig nur geringe Setzungen des Deponiekörpers zu erwarten sind. Deshalb sollten die auf dem Deponiegelände tätigen Maschinen eine unverzügliche Ablagerung und einen verdichteten Einbau, ohne verbleibende Hohlräume, der angelieferten Abfälle gewährleisten.

Weiters darf die Funktion der Deponiebasis nicht durch den Einbau von Abfällen beeinträchtigt werden, die in Verbindung mit Wasser oder mit anderen Abfällen eine exotherme Reaktion eingehen können.

1.5 Elektronikschrott

Elektrogeräte wurden schon früh als bedeutende Abfallfraktion erkannt, da sie einerseits einen vergleichsweise hohen Schadstoffgehalt aufweisen und andererseits als besonders ressourcenintensiv identifiziert wurden [26]

Die Bedeutung des Elektroschrotts in der Abfallwirtschaft führte zu zwei europäischen Richtlinien über Elektro- und Elektronik-Altgeräte (EAG).

Mit diesen Richtlinien wurden eine Reihe von Vorgaben zu dem Einsatz von potenziell gefährlichen Stoffen als auch zur Rückgabe und Verwertung dieser Gerätegruppen gemacht. Vorrangiges Ziel dieser Verordnung ist es, Abfälle im Bereich der Elektro- und Elektronikgeräte zu vermeiden, bzw. die Abfallmengen durch Sammlung, Verwertung und Recycling zu reduzieren. Weiters wird eine Abnahme des Schadstoffgehalts der Geräte angestrebt, denn durch das Verbot bestimmter gefährlicher Stoffe bei der Produktion von Neugeräten soll von vornherein die Belastung der Umwelt vermieden werden und das Entsorgungsproblem erst gar nicht entstehen [76].

Allerdings lässt sich der Einsatz von umweltgefährlichen Substanzen nicht immer vermeiden und so müssen gewisse Bauteile wie externe elektrische Leitungen, Elektrolytkondensatoren, quecksilberhaltige Bauteile und vor allem Leiterplatten, deren Oberfläche größer als zehn Quadratzentimeter sind, von den Entsorgern entfernt werden.

Neben den bekannten toxischen Schwermetallen wie Cadmium, Chrom und Quecksilber wurde in der Vergangenheit ein immer größeres Augenmerk auf Blei und Bleiverbindungen in Elektrogeräten gelegt.

Blei wird in der Elektrotechnik in vielfältiger Weise eingesetzt, überwiegend aber für Bleiakkumulatoren und in Legierungen. Diese Bleilegierungen findet man vorwiegend im so genannten Lötzinn (Lot), der zur Befestigung von Bauteilen auf Leiterplatten und als leitende Verbindung verwendet wird. Das übliche Mischungsverhältnis für Lote liegt bei 60% Zinn und

40% Blei. Die Verwendung dieses bleihaltigen Lötzinns war am stärksten von den neuen Richtlinien betroffen, da ab diesem Zeitpunkt nur noch die alternativen bleifreien Legierungen verwendet werden durften.

Der Verzicht auf Blei als Legierungsbestandteil beim Löten stellt allerdings eine „Revolution in der Elektroindustrie“ dar [76].

Bleifreie Legierungen besitzen höhere Schmelzpunkte als herkömmliche Zinn-Blei-Legierungen, aufgrund dessen die Löttemperatur des LötKolbens deutlich erhöht werden muss. Das hat zur Folge, dass alle Bauteile so konstruiert werden müssen, dass sie den höheren Temperaturen widerstehen können und auch das Problem der Entzündbarkeit während des Arbeitsvorganges wird kritischer. Die Forschung hat viele alternative Möglichkeiten zum bleihaltigen Lötzinns bereitgestellt und es ist nicht nur notwendig das geeignete Lotmaterial auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften auszuwählen, es muss auch untersucht werden, welche Bestandteile aus den bleifreien Lotmaterialien herausgelöst werden können und ob diese eine Umweltgefährlichkeit aufweisen [27]

3 Experimenteller Teil

1.6 ICP Methodenentwicklung

1.6.1 Linienselektion

Ein wichtiger Teil bei der Methodenentwicklung ist die Linienselektion. [28] Dabei werden jene Analysenlinien ausgewählt, die anschließend zur Quantifizierung der gemessenen Elemente herangezogen werden. Bei der Auswahl spielen die spektralen Interferenzen eine maßgebliche Rolle, denn es sind nur solche Linien geeignet, die möglichst störungsfrei gemessen werden können. Natürlich beeinflussen auch die Auflösung des Spektrometers und dessen nutzbarer Wellenlängenbereich die Auswahl der Wellenlängen.

Durch die Festlegung des Maximums und die Untergrundkorrektur kann bestimmt werden, wie das Signal des Analyten in die analytische Information umgewandelt werden soll.

Spektrale Interferenzen treten auf, wenn das Signal des Analyten von dem Signal anderer Elemente überlagert wird. Durch die energiereiche Anregung im Plasma kommt es vermehrt zu spektralen Störungen, da sie zu einem linienreichen Emissionsspektrum führt. Dadurch ist es umso wichtiger die geeigneten Linien auszuwählen um diese Störungen so gering wie möglich zu halten. [29]

Für die Linienselektion wurden die von der Geräte Software empfohlenen, stärksten Linien der zu bestimmenden Elemente herangezogen und auf ihre spektrale Interferenzfreiheit hin getestet. Die Empfindlichkeiten nehmen von links nach rechts ab.

Mögliche Emissionslinien für die Linienselektion				
Element	ICP Emissionslinien λ [nm]			
Pb	220,355	216,999	283,306	
Cu	324,759	219,958	213,598	
Ag	338,291	328,069	243,779	
Ni	341,481	221,65	232,003	
Sn	283,999	242,175	235,486	189,929
Mo	203,844	281,615		
Cr	357,869	267,716	283,563	
Co	230,786	238,892	228,616	
Fe	273,955	234,349	239,562	
Mn	294,92	260,569	257,61	
Sb	231,147	217,581	206,833	
Mg	279,079	285,213	279,553	280,27
Al	396,152	394,401	309,271	308,215
Zn	330,259	213,856	206,191	202,548
Cd	361,061	228,802	226,502	214,438

Abb. 14: Mögliche Emissionslinien für die Linienselektion

Dazu wurden folgende Standardreihen für die Messung verwendet:

gemessene Standards für die Linienselektion	
Calib.blanc	H2O bidest.
Sn_100	Sn 100ppm, Cu 10ppm, Ni 10ppm
Ag_10	Pb 50ppm, Ag 10ppm
M5	Cd, Zn, Al, Mg, Sb, Mn, Fe, Co, Cr, Mo 5ppm

Abb. 15: gemessene Standardlösungen für die Linienselektion

Im Folgenden wurden alle vorselektierten Emissionslinien mit den angegebenen Standards gemessen und für jedes Element die geeignetsten Linien ausgewählt.

Wichtig bei der Methodenentwicklung ist außerdem die Untergrundkorrektur [30]. Durch die Rekombination der Argon-Ionen mit Elektronen und auch durch die Bremsstrahlung der Elektronen kommt es zu einem Anstieg der Intensität des Untergrundes. Auch Matrixeffekte der Probe tragen dazu bei, dass der Untergrund angehoben werden kann [31].

Um diese Untergrundanhebung zu korrigieren setzt man zwei Punkte, den Lower Background Correction (LBGC) Punkt links und den Upper Background Correction (UBGC) Punkt rechts des Peaks (siehe Abb. 16) und legt eine Gerade durch. Der Abstand zwischen

den Korrekturpunkten sollte in etwa zwei Halbwertsbreiten des Analytsignals betragen. Die Software des Optima 3000XL berechnet nun den Punkt unterhalb des Maximums, was die Intensität des Untergrunds ergibt. Nun zieht der Computer die Untergrundintensität von der Bruttointensität des Analyten ab und berechnet so die Nettointensität. [32]

Es folgen Beispiele für alle Elemente von Interesse, für die eine Linienselektion inklusive Untergrundkorrektur durchgeführt wurde:

1.6.1.1 Blei

Die Pb 220,353 Linie weist auch in der Vergrößerung keine spektralen Störungen auf und wurde somit für die weiteren Messungen ausgewählt

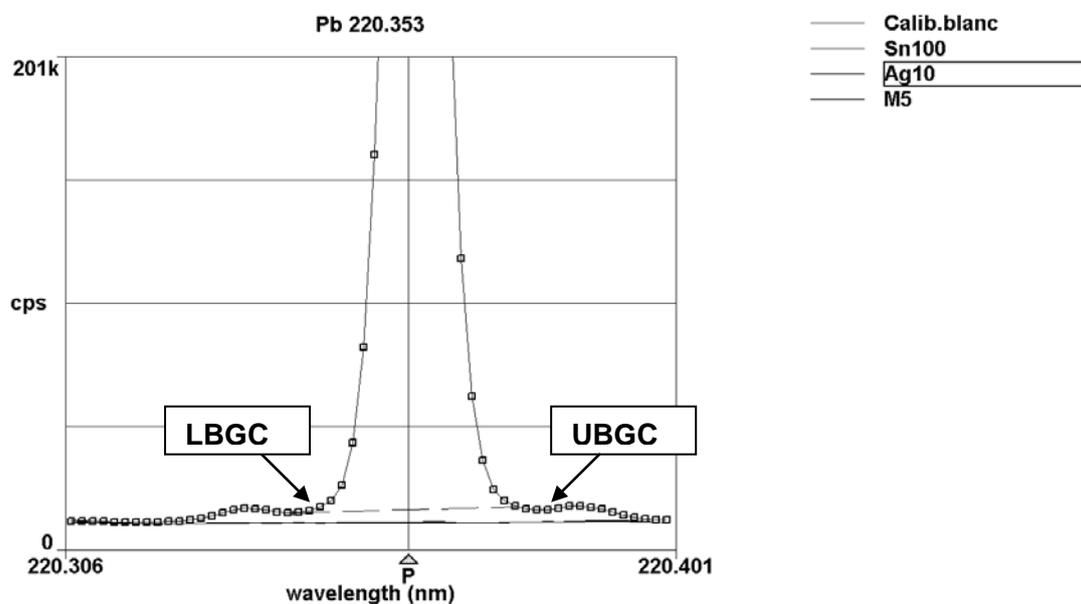


Abb. 16: Störungsfreie Pb 220,353 Linie vergrößert mit Untergrundkorrektur für 50ppm Pb

1.6.1.2 Kupfer

Die folgenden zwei Abbildungen (Abb. 17, Abb. 18) zeigen eine störungsfreie Cu Linie (324,754nm), die somit auch ausgewählt werden konnte.

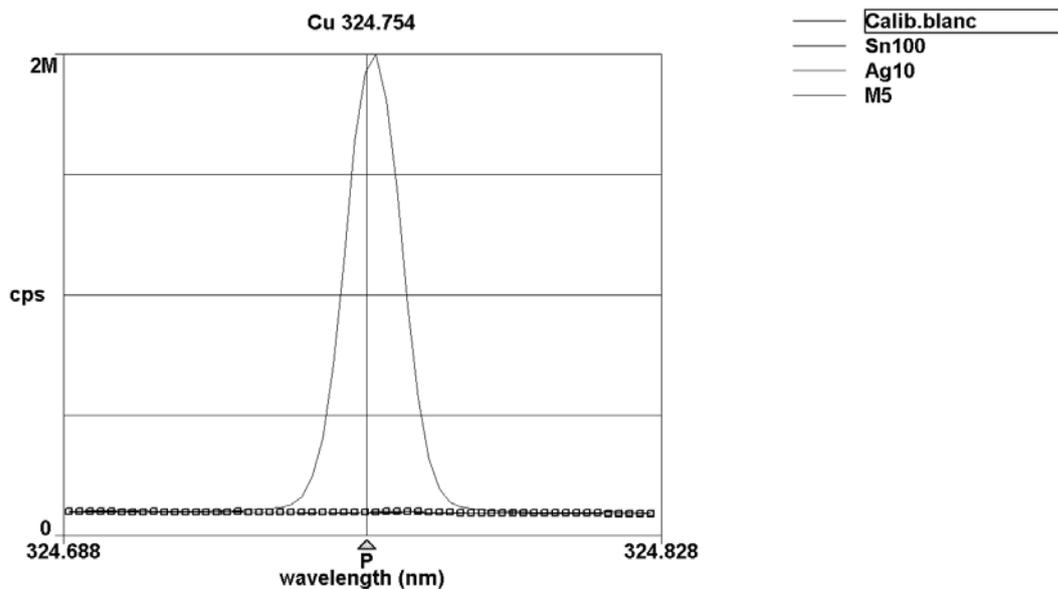


Abb. 17: Störungsfreie, gewählte Cu 324,754 Linie für 10ppm Cu

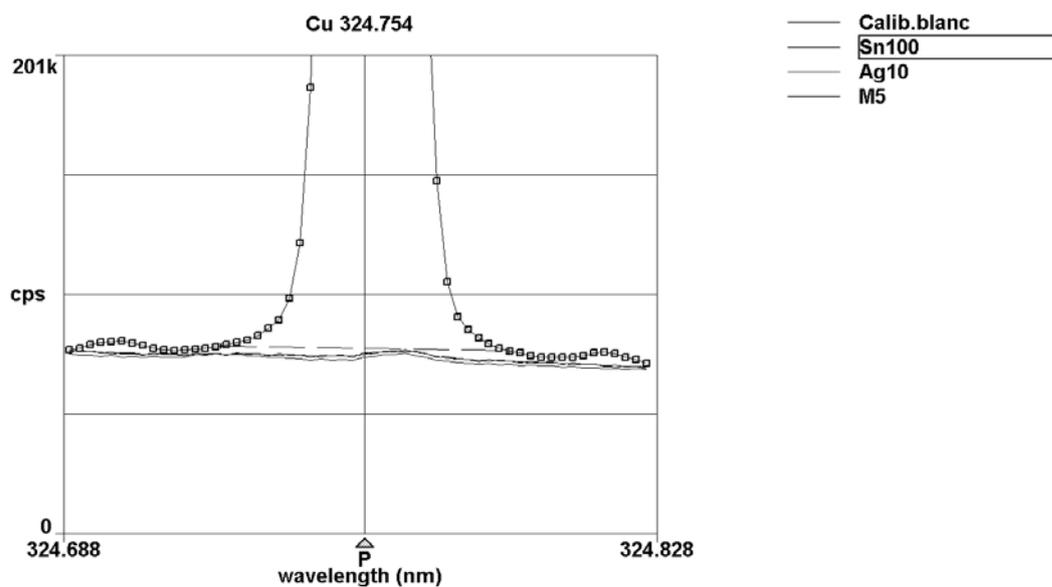


Abb. 18: Vergrößerung der gewählten, störungsfreien Cu 324,754 Linie für 10ppm Cu

1.6.1.3 Silber

Die Ag 338,289 Linie zeigt eine leichte Überlagerung mit einer Tb Linie, wie man besonders in der Vergrößerung (Abb. 20) gut sehen kann.

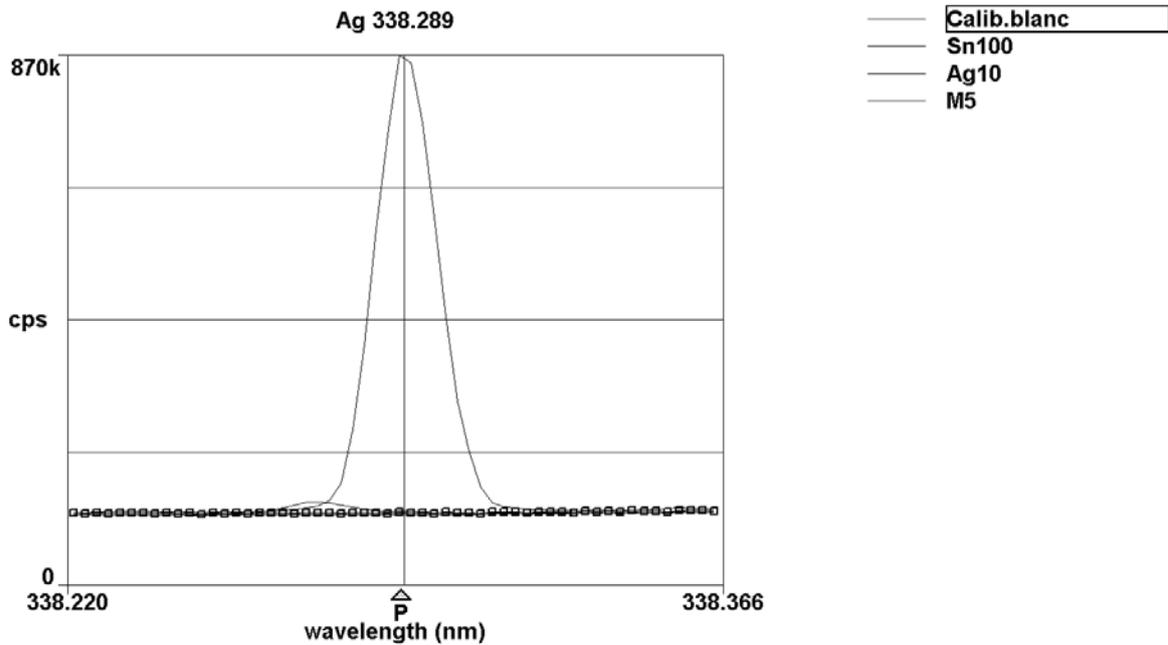


Abb. 19: leicht gestörte Ag 338,289 Linie für 10ppm Ag durch einen Tb Peak links

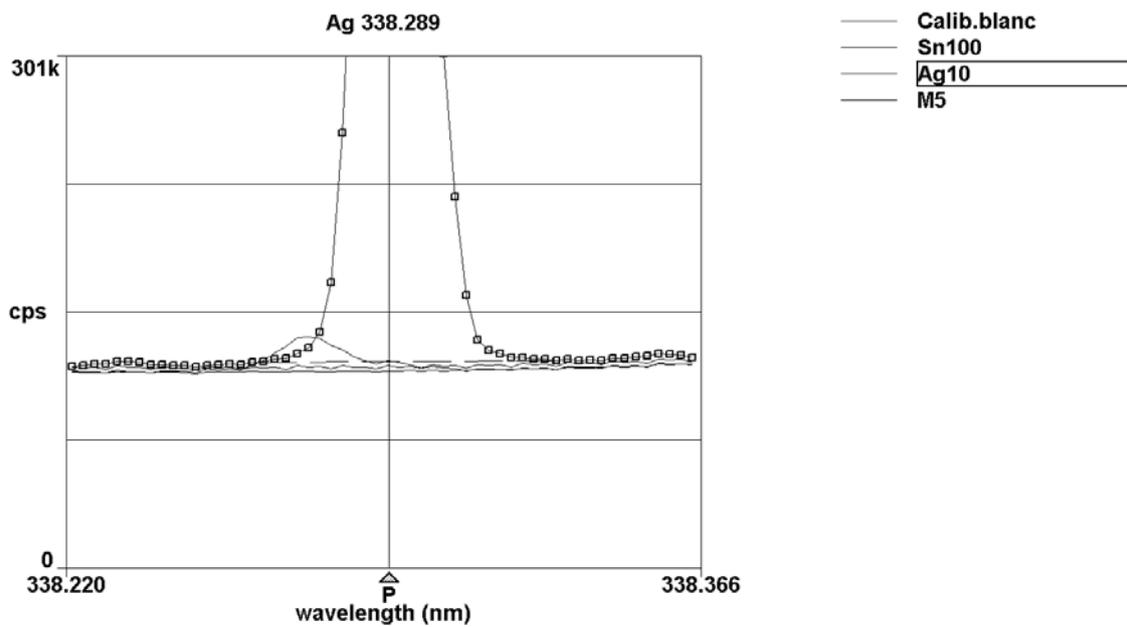


Abb. 20: Vergrößerung einer leicht gestörten Ag 338,289 Linie für 10ppm Ag durch einen Tb Peak links

Die Ag 328,068 Linie ist störungsfrei und konnte bei der Linienselektion ausgewählt werden.

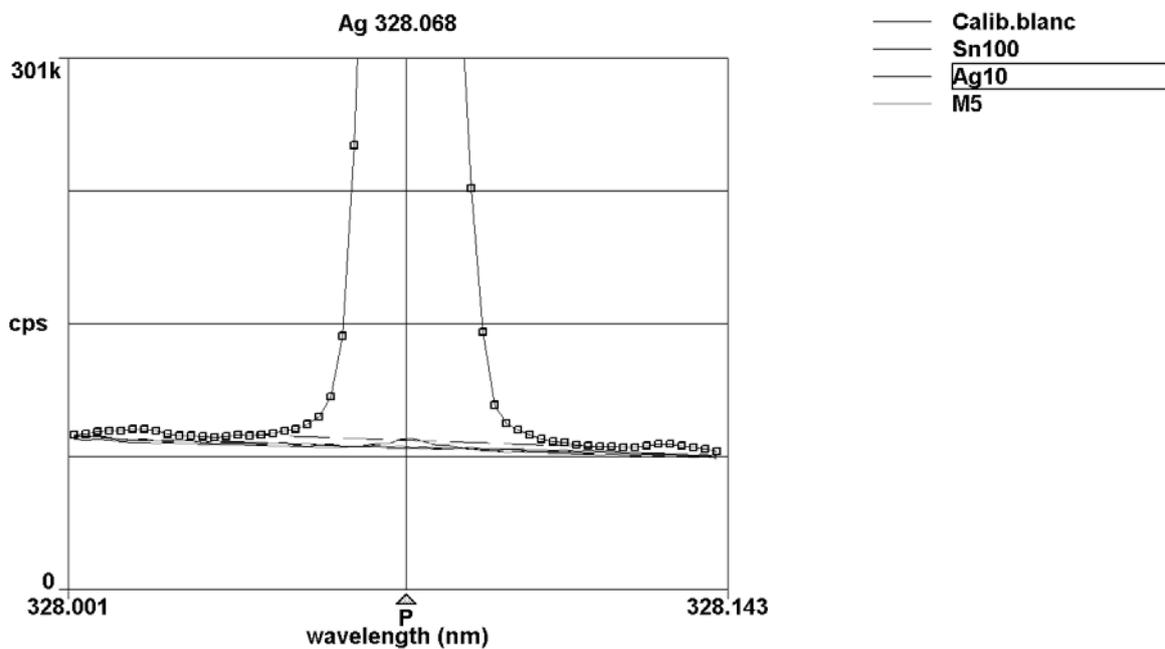


Abb. 21: störungsfreie gewählte Ag 328,068 Linie für 10ppm Ag

1.6.1.4 Nickel

In Abb. 22 ist die störungsfreie Ni 221,647 Linie gezeigt, die bei der Linienselektion ausgewählt wurde.

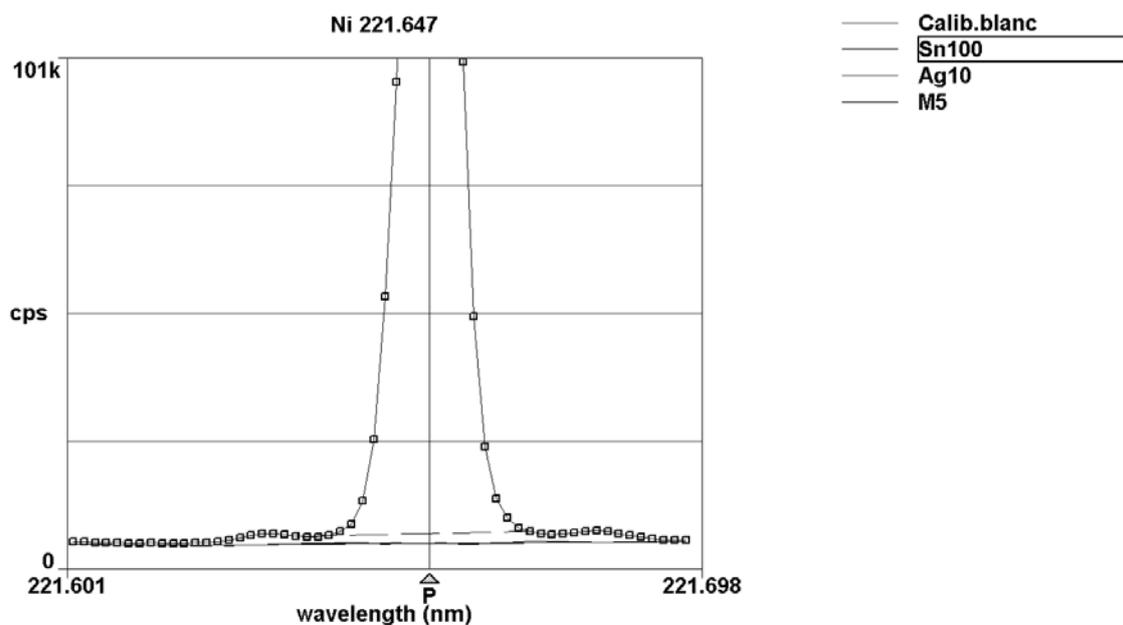


Abb. 22: Vergrößerung der störungsfreien Ni221,647 Linie für 10ppm Ni

1.6.1.5 Zinn

In Abb. 23 sieht man eine Sn Linie, die sich zwar an der Basis nicht gleichmäßig absenkt, aber da man keine Störungspeaks aus dem Calibration Blank, oder den anderen Standards erkennen kann, trotzdem gewählt werden könnte. Bei den Sn 189,933 und Sn 283,999 Linien (Abb. 23, Abb. 24) kann man in beiden Spektren einen kleinen Cr-Störungspeak erkennen. Da Chrom bei den Messungen nur als Spurenelement zu erwarten ist, und man außerdem deutlich erkennen kann, dass man den Peak sowohl im Blank als auch im Mischstandard in gleich hoher Konzentration findet, können die Linien für die Quantifizierung von Zinn doch herangezogen werden.

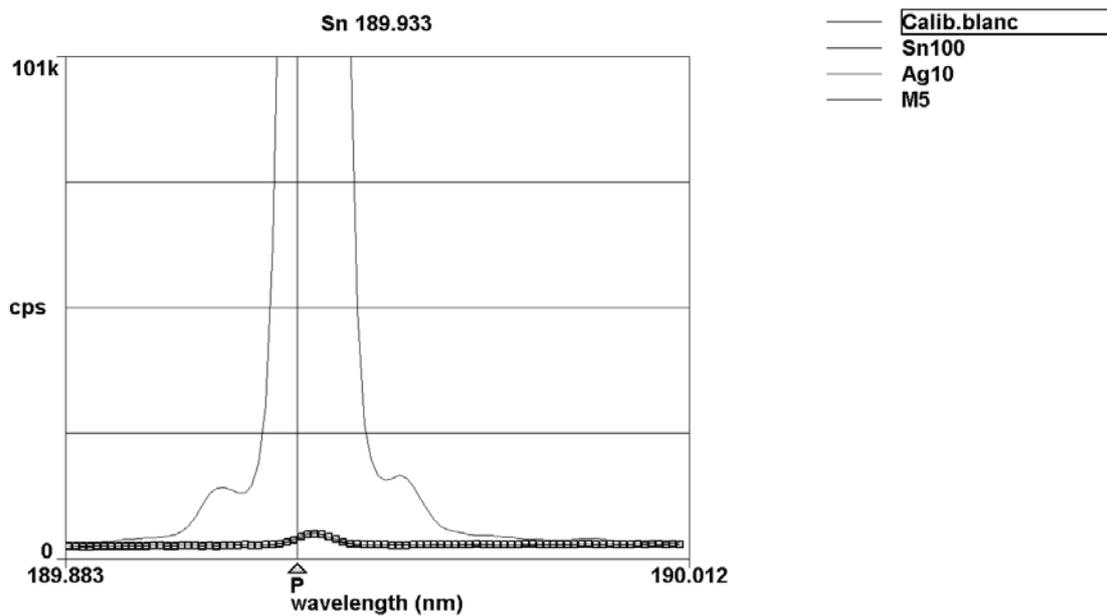


Abb. 23: Sn 189,929 Linie für 100ppm Sn

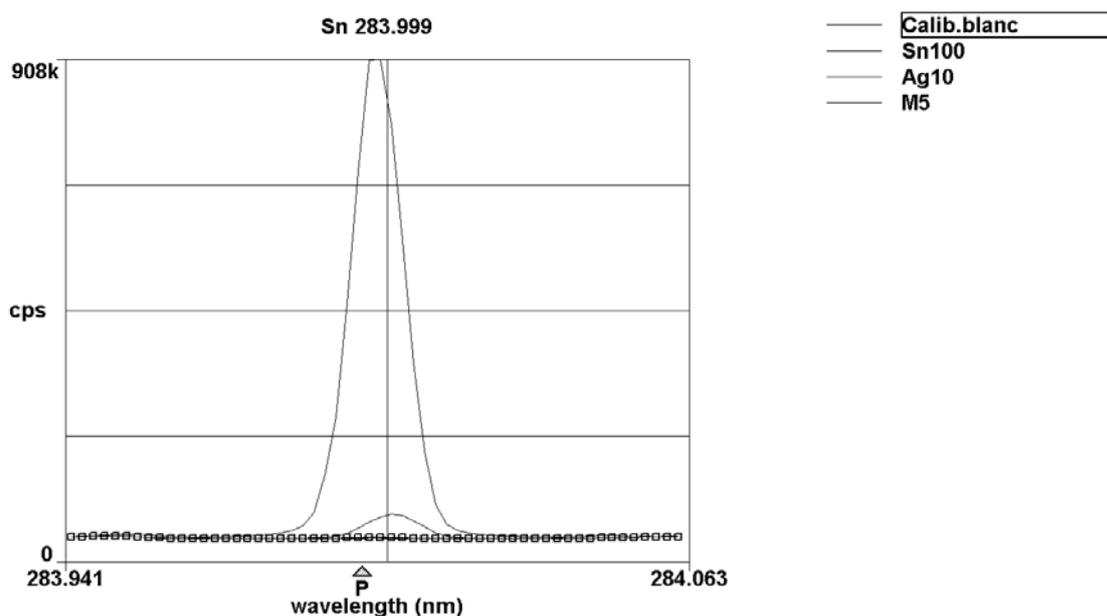


Abb. 24: Sn 283,999 Linie, leicht gestört durch einen Chrom Peak für 100ppm Sn

In Abb. 25 sieht man eine hingegen eine störungsfreie Sn 242,170 Linie

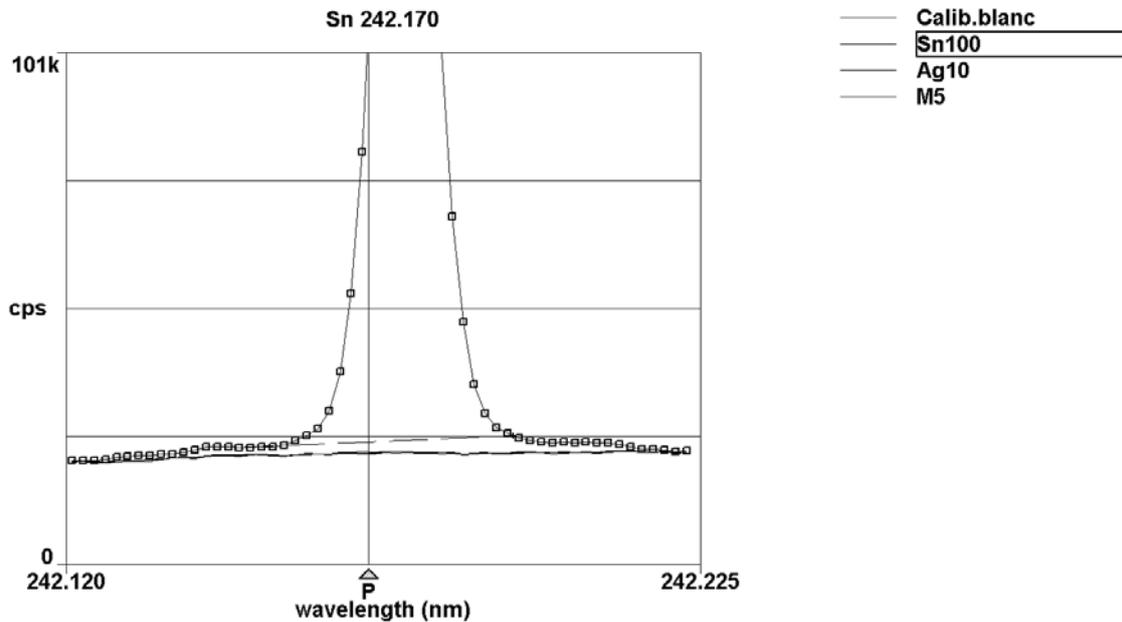


Abb. 25: störungsfreie Sn 242,170 Linie für 100ppm Sn

1.6.1.6 Molybdän

Abb. 26 zeigt die Mo 281,615 Linie, die durch einen unregelmäßigen Untergrund gestört ist und deshalb nicht ausgewählt wurde. Stattdessen wurde die Mo 203,844 Linie selektiert, da man hier keine Störungen erkennen kann.

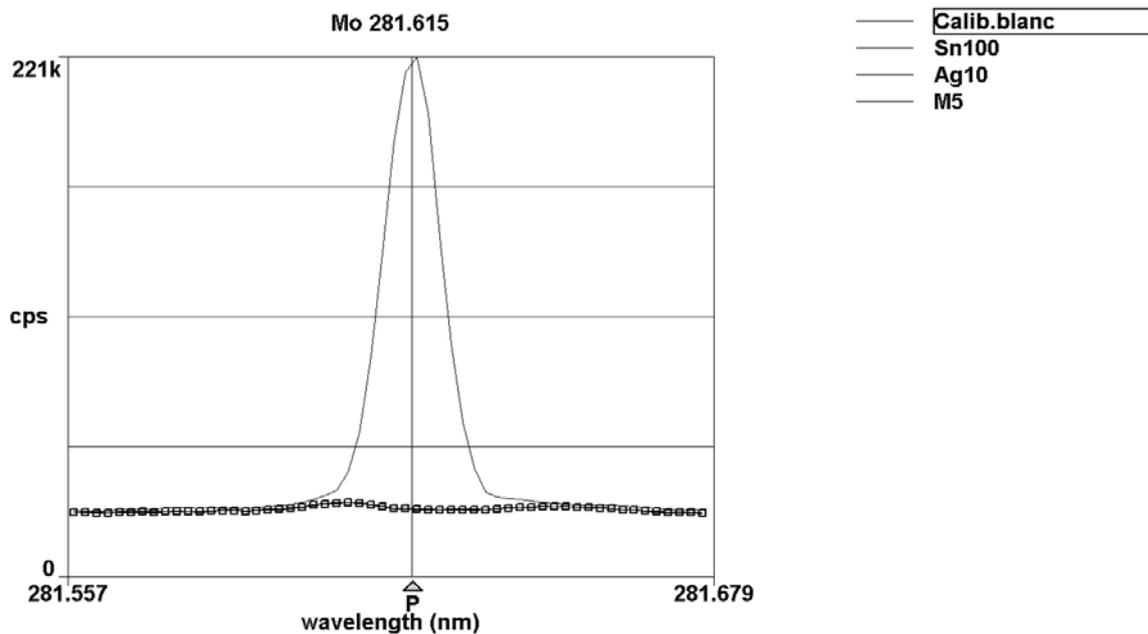


Abb. 26: gestörte Mo 281,615 Linie durch unregelmäßigen Untergrund für 5ppm Mo

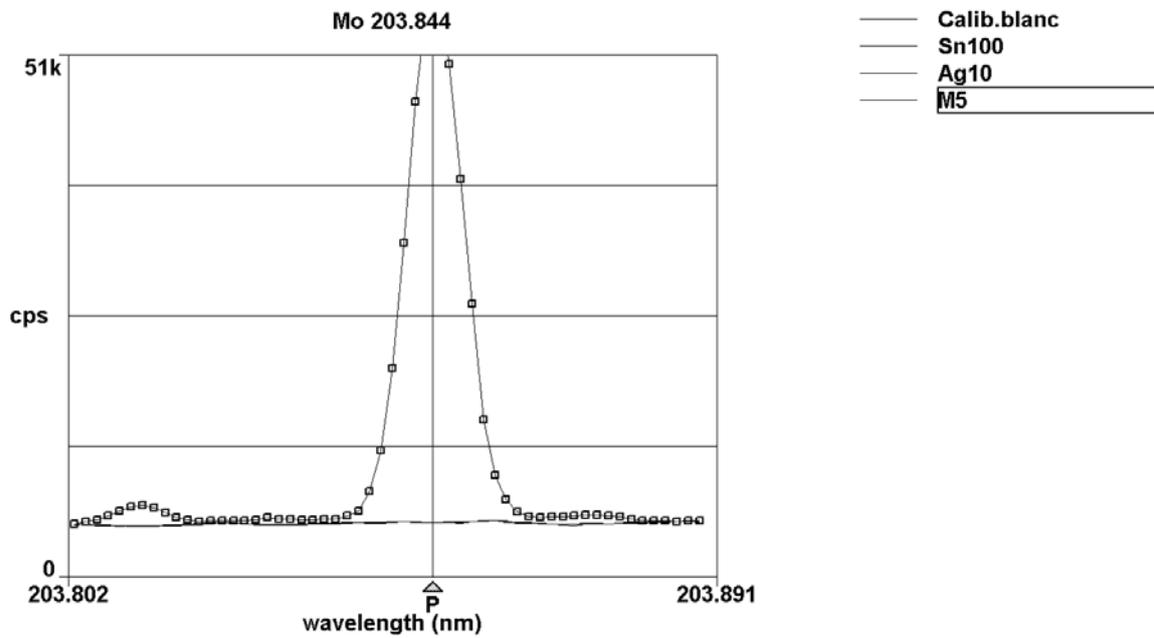


Abb. 27: störungsfreie Mo 203,844 Linie für 5ppm Mo

1.6.1.7 Chrom

Abb. 28 ist ein Beispiel für eine stark gestörte Linie, die ein sehr hohes Untergrundsignal aufweist. Stattdessen wurde die störungsfreie Cr 267,716 Linie ausgewählt.

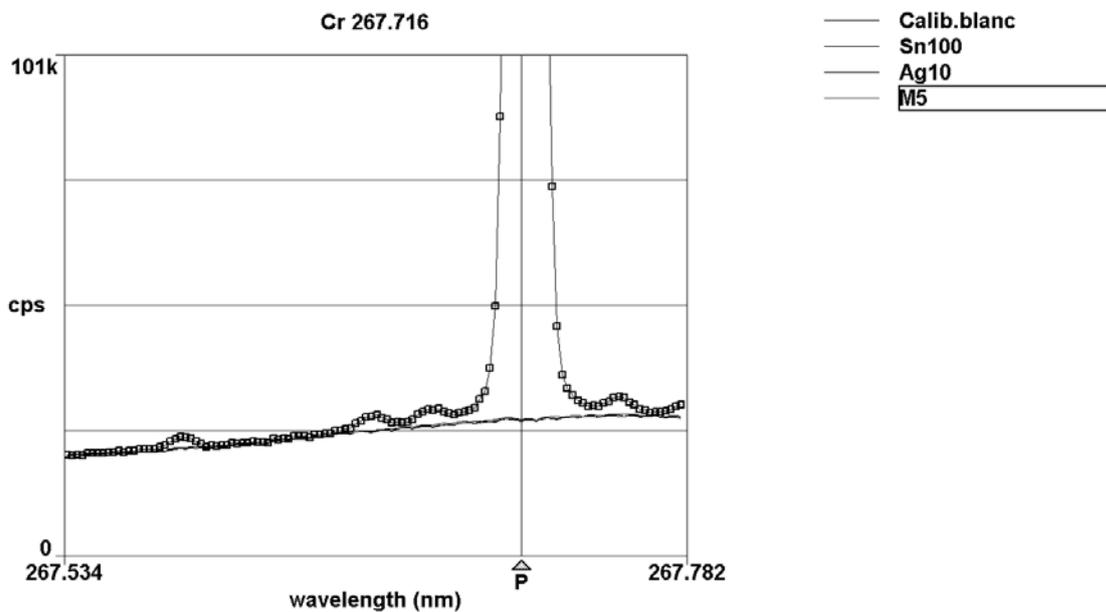


Abb. 28: stark gestörte Cr 267,716 Linie für 5ppm Cr

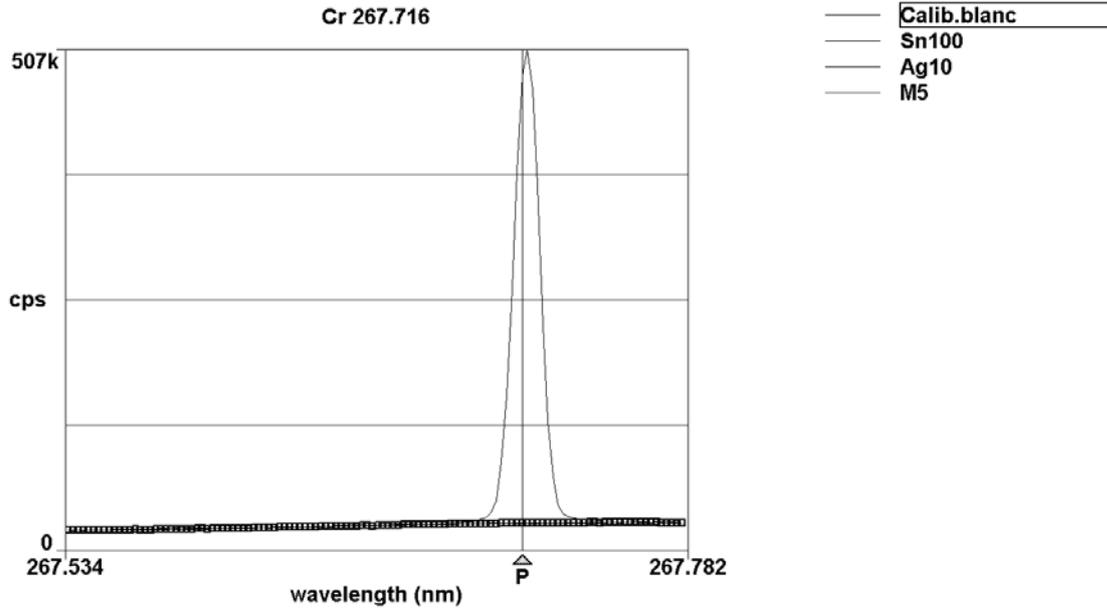


Abb. 29: störungsfreie Cr 267,716 Linie für 5ppm Cr

1.6.1.8 Kobalt

Bei der Selektion der Co Linien wurden die störungsfreien Co 228,616 und Co 230,786 Linien (Abb. 30, Abb. 31) ausgewählt, während die Linie Co 281,615 (Abb. 32, Abb. 33) auf Grund starker Störungen gestrichen werden musste.

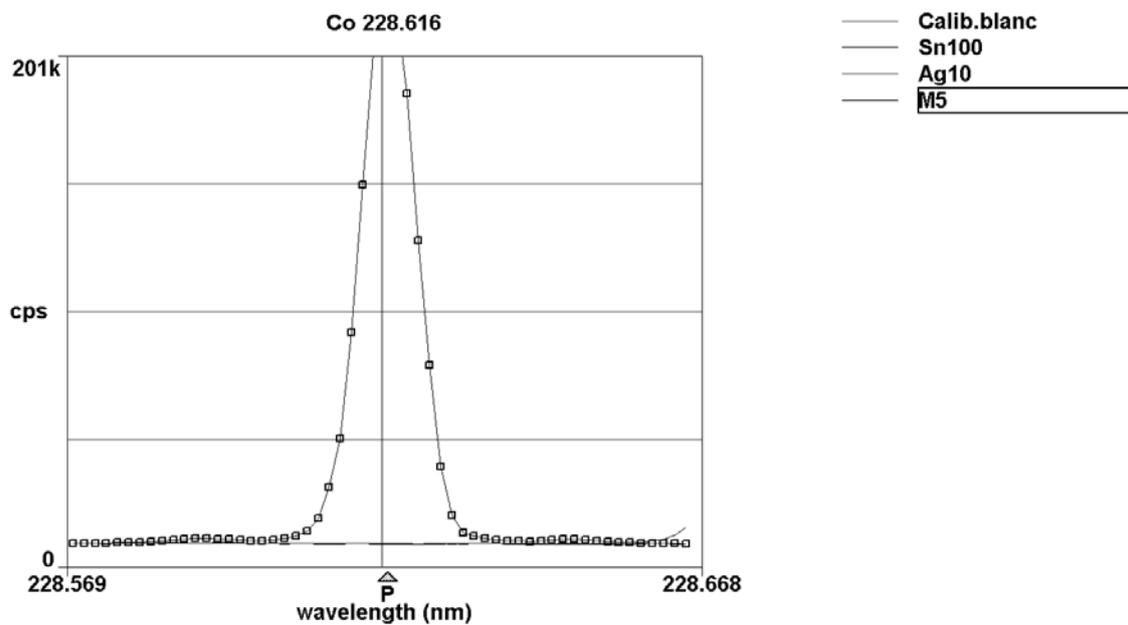


Abb. 30: störungsfreie Co 228,616 Linie für 5ppm Co

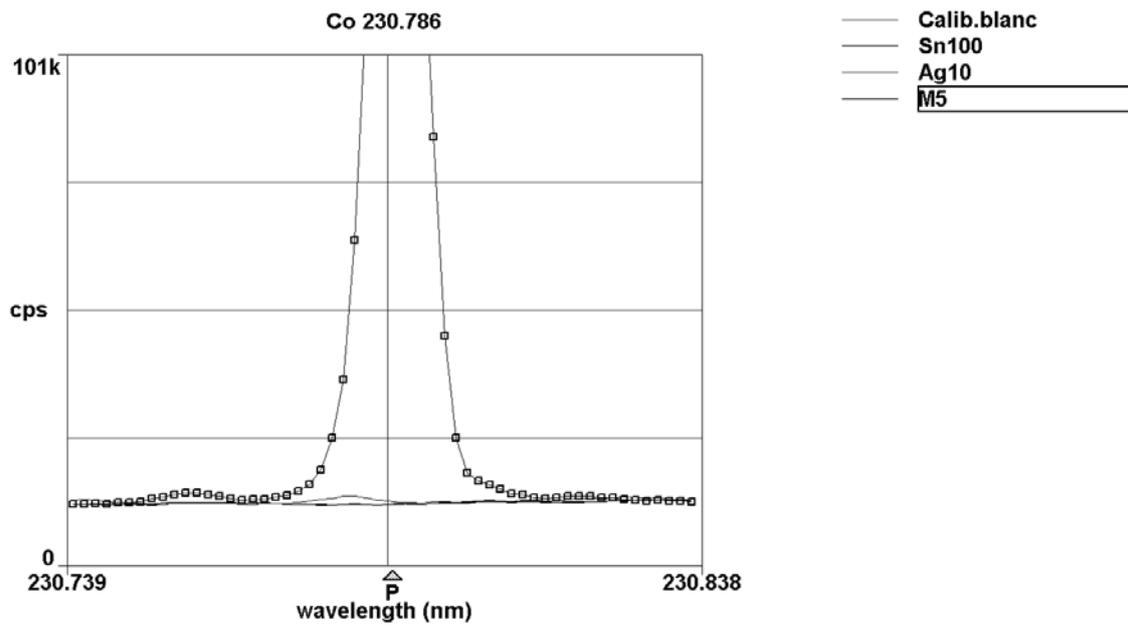


Abb. 31: störungsfreie Co 230,786 Linie für 5ppm Co

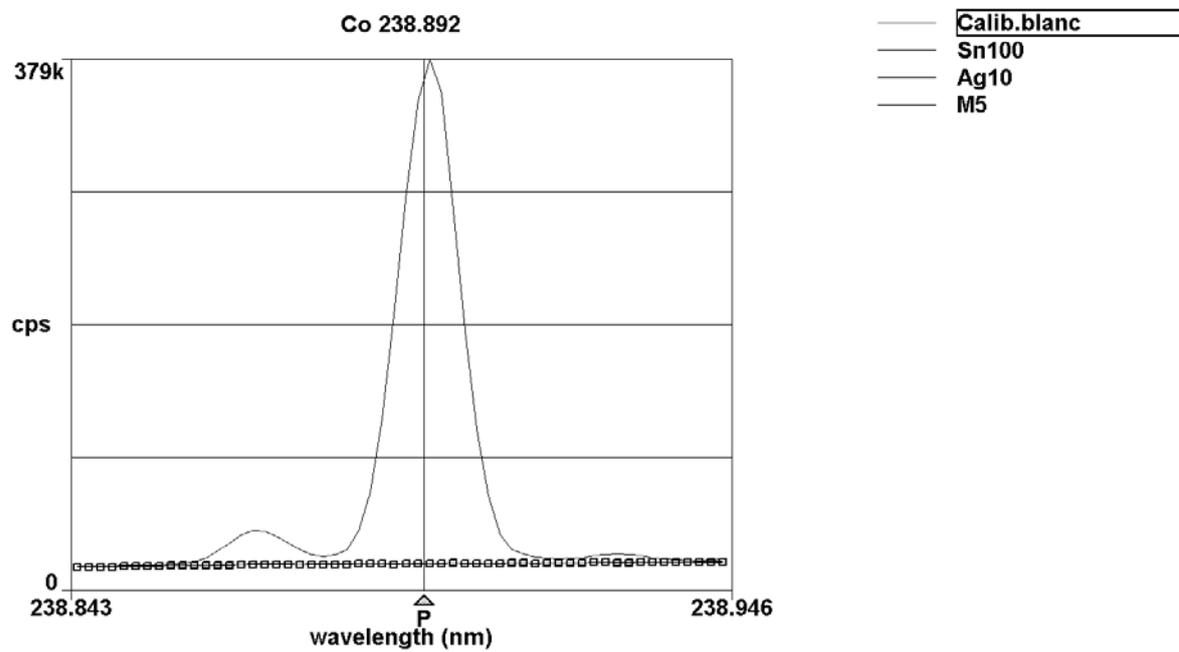


Abb. 32: gestörte Co 238,892 Linie für 5ppm Co

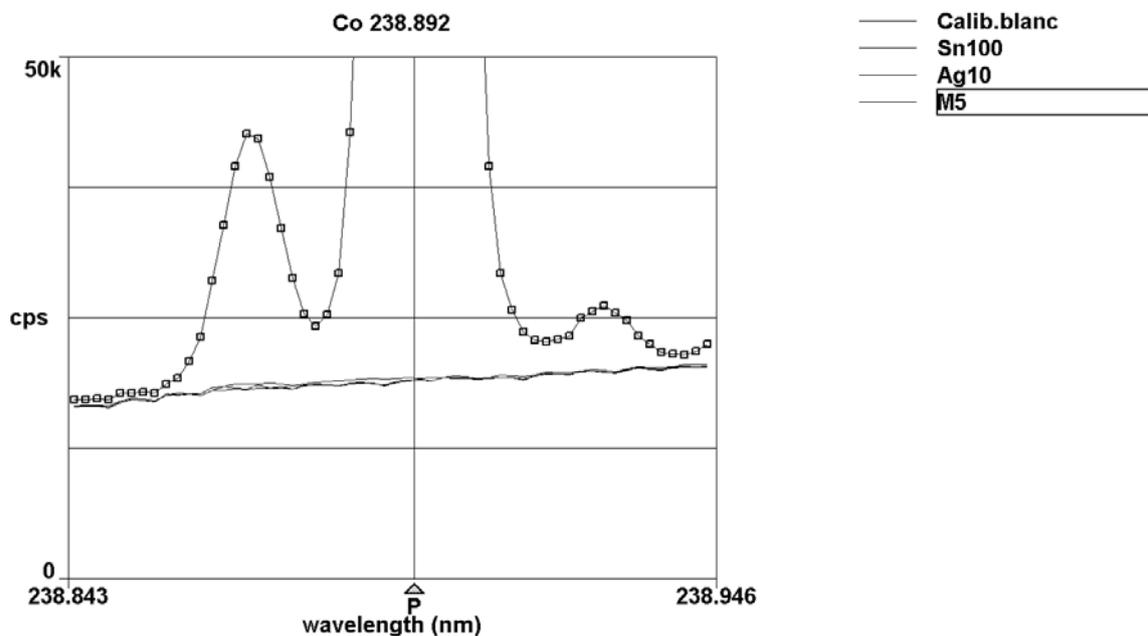


Abb. 33: Vergrößerung der gestörten Co 238,892 Linie für 5ppm Co

1.6.1.9 Eisen

Für die Quantifizierung von Eisen wurde die Linie Fe 259,940 (Abb. 34) ausgewählt.

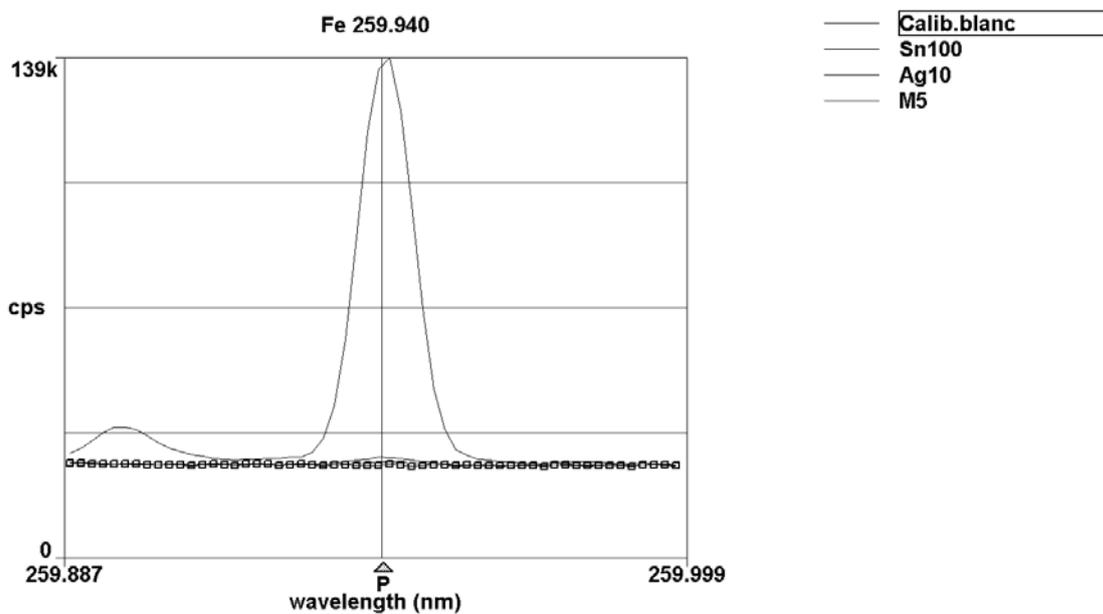


Abb. 34: störungsfreie Fe 259,940 Linie für 5ppm Fe

1.6.1.10 Mangan

Für die Bestimmung der Mangankonzentration in den gemessenen Proben wurde unter anderem die störungsfreie Mn 294,920 Linie (Abb. 35) herangezogen.

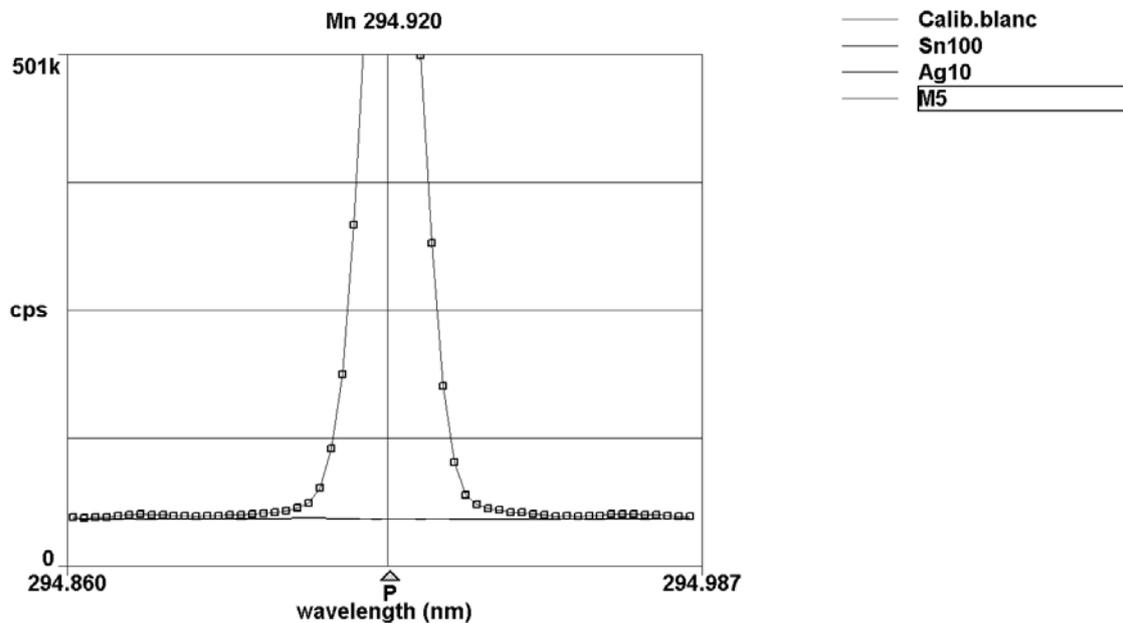


Abb. 35: störungsfreie Mn 294,920 Linie für 5ppm Mn

1.6.1.11 Antimon

Abb. 36 zeigt eine Antimon Linie die durch die daneben sitzende Kobalt Linie zu stark gestört ist, als dass sie für die Quantifizierung von Antimon herangezogen werden könnte. Darum wurde die Sb 206,833 Linie (Abb. 37) gewählt, die zwar ebenfalls durch eine benachbarte Linie gestört ist, da es sich aber um Germanium handelt, dass kaum in den Proben zu erwarten ist, kann die Linie dennoch ausgewählt werden.

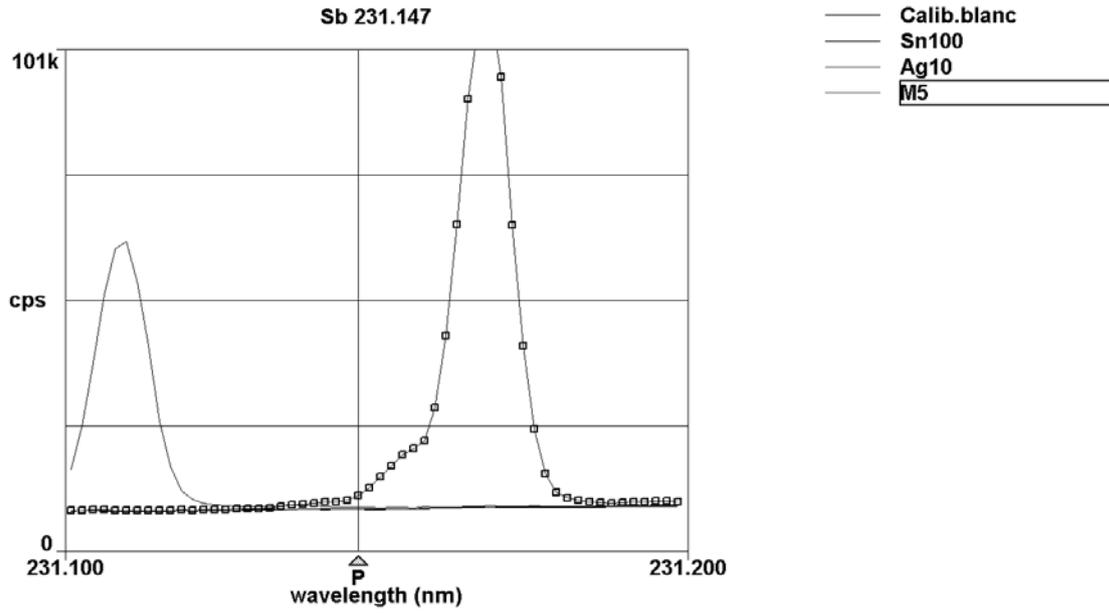


Abb. 36: stark gestörte Sb 231,147 Linie für 5ppm Sb

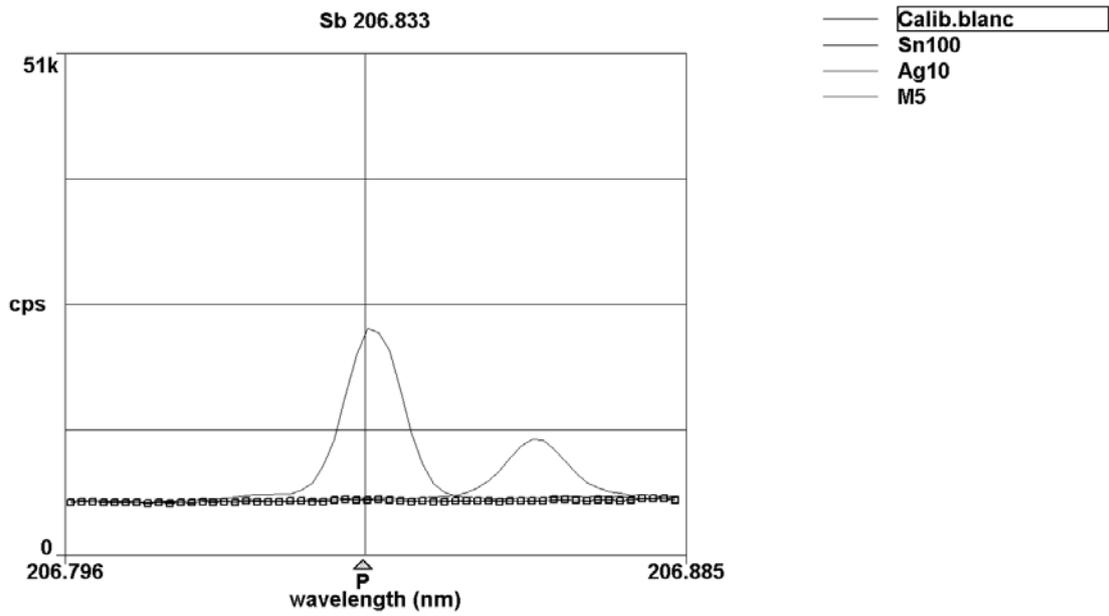


Abb. 37: ausgewählte Sb 206,833 Linie für 5ppm Sb

1.6.1.12 Magnesium

Abb. 38 zeigt eine ungestörte Mg Linie die zur Quantifizierung herangezogen werden kann.

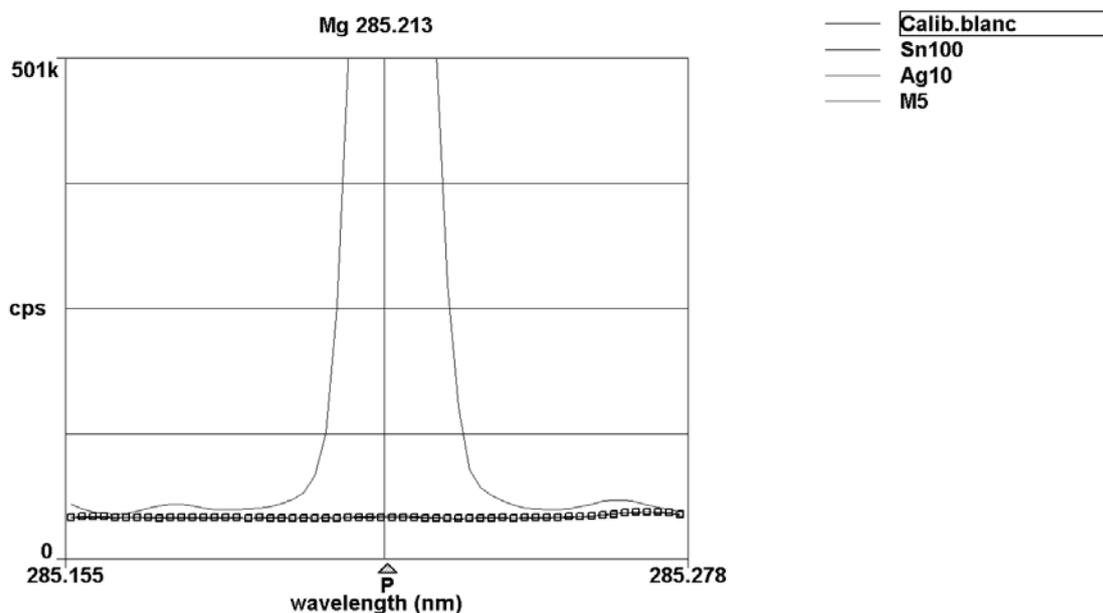


Abb. 38: ungestörte Mg 285,213 Linie für 5ppm Mg

1.6.1.13 Aluminium

Abb. 39 zeigt die gewählte Al 308,215 Linie, die zwar einen kleinen Störungspeak aufweist, da sich dieser Peak aber in allen Proben wiederfindet, kommt das Signal höchstwahrscheinlich aus dem Blank und die Linie kann trotzdem ausgewählt werden.

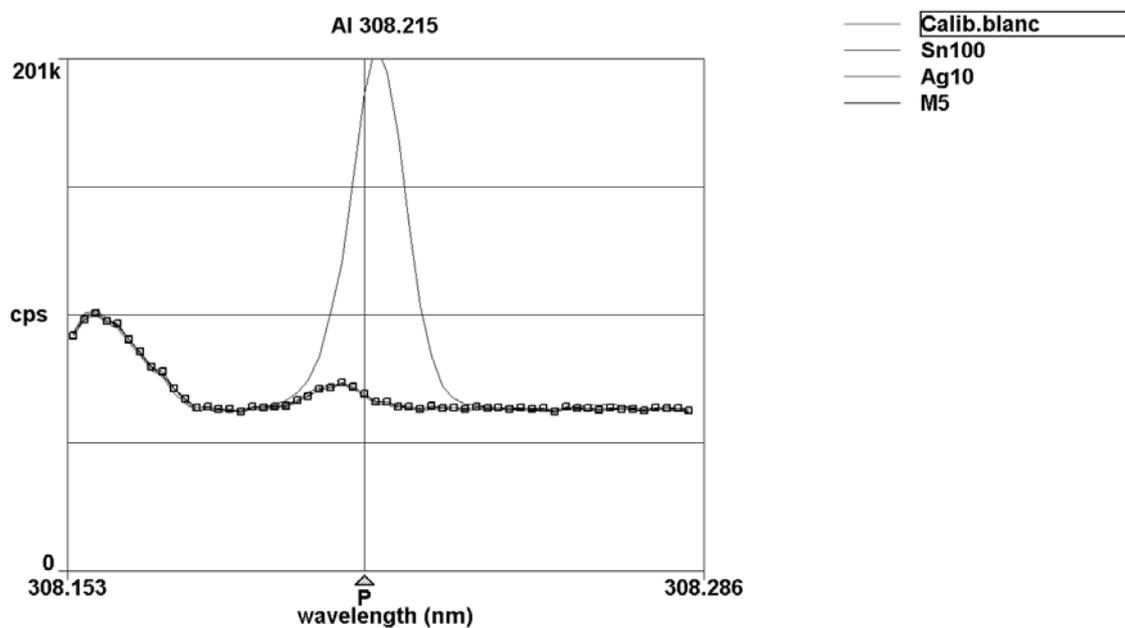


Abb. 39: gewählte Al 308,215 Linie für 5ppm Al

1.6.1.14 Zink

Abb. 40 zeigt die störungsfreie Zn 213,856 Linie, die zur Bestimmung der Zink Konzentration in den Proben verwendet wurde.

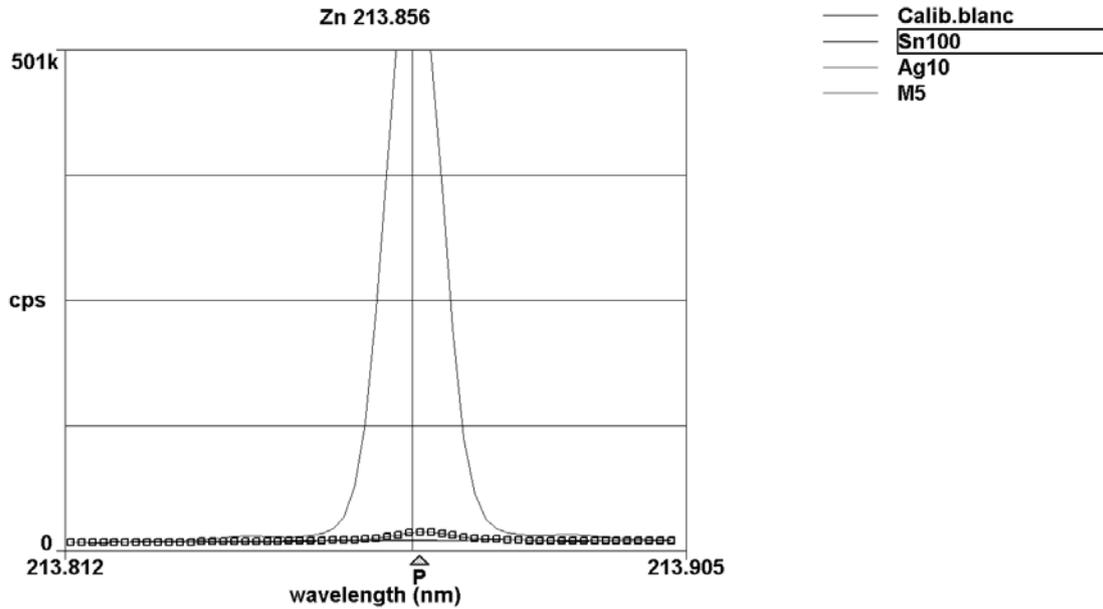


Abb. 40: störungsfreie Zn 213,856 Linie für 5ppm Zn

1.6.1.15 Cadmium

Abb. 41 zeigt die störungsfreie Cd 214,438 Linie die bei der Linienselektion ausgewählt wurde.

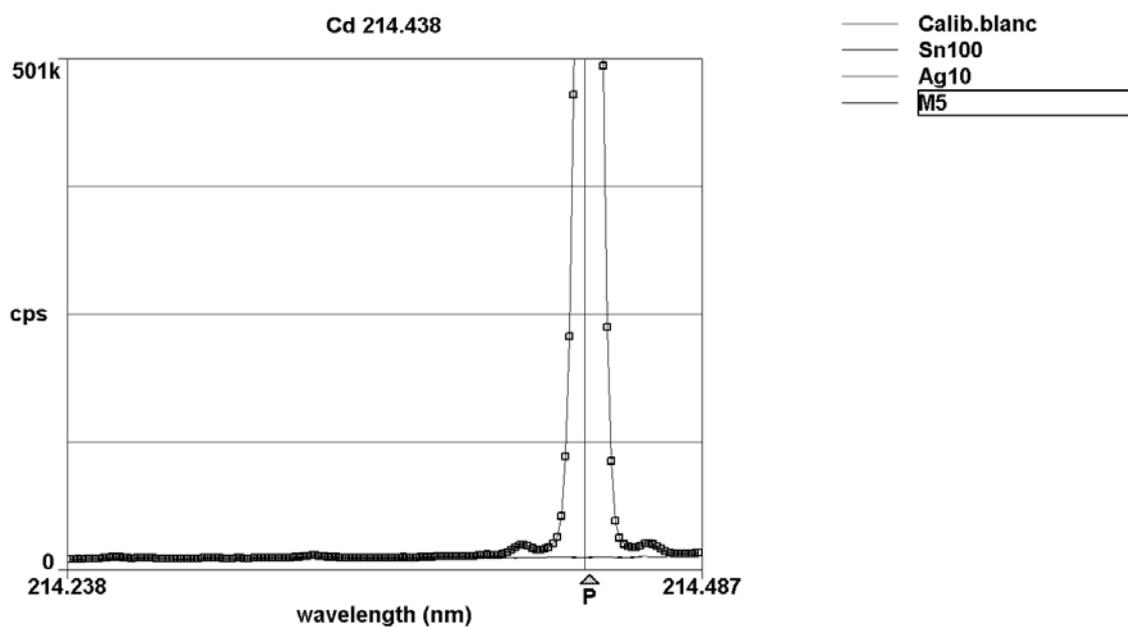


Abb. 41: störungsfreie Cd 214,438 Linie für 5ppm Cd

Zusammenfassung der selektierten Linien:

Selektierte Emissionslinien inkl. Background Correction (BGC) Werte						
Element	ICP Emissionslinien λ [nm]					
	Linie [nm]	LBGC	UBGC	Linie [nm]	LBGC	UBGC
Pb	220,355	-0,018	0,017			
Cu	324,759	-0,027	0,034			
Ag	338,291	-0,029	0,031	328,069	-0,030	0,03
Ni	341,481	-0,025	0,024	221,65	-0,020	0,015
Sn	283,999	-0,026	0,026	242,175	-0,025	0,018
Mo	203,844	-0,019	0,019			
Cr	357,869	-0,033	0,033	267,716	-0,025	0,025
Co	230,786	-0,021	0,021	228,616	-0,021	0,021
Fe	273,955	-0,025	0,025	234,349	-0,022	0,022
Mn	294,92	-0,027	0,027	260,569	-0,024	0,024
Mn	257,61	-0,023	0,023			
Sb	217,581	-0,021	0,021	206,833	-0,019	0,019
Mg	285,213	-0,026	0,026	279,553	-0,026	0,026
Al	309,271	-0,028	0,028	308,215	-0,028	0,028
Zn	202,548	-0,019	0,019	213,856	-0,020	0,02
Cd	226,502	-0,021	0,021	214,438	-0,020	0,02

Abb. 42: Zusammenfassung der selektierten Linien inkl. Background Correction (BGC) Werte

1.6.2 Optima 3000XL – Geräteparameter

Ist die Linienselektion abgeschlossen, müssen noch die Geräteparameter des ICP-OES festgelegt werden.

Dazu gehören auch die Einstellung der Wiederholungen der Messungen einer Probe, die Messzeiten und anschließenden Spülzeiten. Da besonders bei den konzentrierten Proben, die gemessen werden sollen, hohe Matrixkonzentrationen zu erwarten sind und somit mit Memory Effekten zu rechnen ist, müssen die Spülzeiten entsprechend lange gewählt werden.

Über die Wiederholungen der Messungen zeigt sich die Kurzzeitpräzision der Methode. In diesem Fall wurden die Wiederholungen auf die üblichen 3 Replikationen festgesetzt. Die Kurzzeitpräzision kann somit mit der relativen Standardabweichung (RSD) der drei Wiederholungsmessungen angegeben werden. Beeinflusst wird sie besonders durch die gleichmäßige Leistung des Hochfrequenzgenerators, der Stabilität der Gasströme und der gleichmäßigen Tröpfchenverteilung im Aerosol über die gesamte Messung hinweg.

Weiters müssen die Anregungsbedingungen optimal gewählt werden, da diese im Plasma einen großen Einfluss auf die Intensitäten der einzelnen Linien haben. Dazu gehören die Einstellungen der Gasströme, besonders die des Plasmagases.

Die wiederum ist abhängig von der Matrix der zu messenden Probe. Hohe Matrixkonzentrationen können zu nicht spektralen Störungen im Plasma führen, da durch die Trocknung, Ionisierung und Atomisierung der Matrixelemente ein Temperaturabfall im Plasma stattfinden kann.

Ein Maß für das Fernbleiben von Anregungsstörungen ist die Robustheit des Plasmas. Bestimmt wird es über das Verhältnis der Magnesium Atomlinie bei 285,213nm und der der Magnesium Ionenlinie bei 280,271nm. Ist das Verhältnis größer als 10 so kann das Plasma als robust angesehen werden [33]

Eine Besonderheit des Optima 3000XL ist es, dass man bei der Berechnung der Robustheit des Plasmas noch einen Korrekturfaktor von 1,8 in das Verhältnis mit einberechnen muss, da die Echelle Optik die Magnesium Linien in unterschiedlichen optischen Ordnungen misst. [34]

Folgende Geräteeinstellungen wurden unter diesen Gesichtspunkten gewählt:

Perkin Elmer Optima 3000XL

Probeneinführungssystem:

- Autosampler AS 90
- Peristaltische Pumpe von Perkin Elmer
- Cross Flow Zerstäuber
- Zyklonzerstäuber kammer

Anregungsbedingungen:

- Generatorleistung 1,3kW
- Plasmagas 15L/min
- Hilfsgas 0,5L/min
- Zerstäubergas 0,6L/min
- Probenfluss 1,5mL/min
- Spülfluss 1,6mL/min
- Zwischenspülzeit 40s
- Beobachtungshöhe 15mm

Detektion:

- Echelle Anordnung
- SCD Detektor
- Wiederholungen der Messung 3

Nichtspektrale Störungen

Während spektrale Störungen aus Emissionen der dem Analytsignal benachbarten Peaks von Probenbestandteilen und aus Emissionen der Partikel des spektralen Untergrundes stammen, treten nicht spektrale Interferenzen auf, wenn sich die physikalischen Eigenschaften der Probe verändern, die Anregungsbedingungen im Plasma nicht konstant sind, oder die Tröpfchenverteilung des Aerosols nicht gleichmäßig ist. Dadurch kommt es zu einer veränderten Elektronendichte im Plasma, oder auch bei gleicher Leistung zu einer Temperaturänderung im Plasma. [35]. Diese Anregungsstörungen können zumindest zum Teil durch eine höhere Leistungseinkopplung kompensiert werden. [36]

Nicht spektrale Störungen bewirken eine Änderung in der Empfindlichkeit, anders als spektrale Störungen, die additiv auf die Intensität wirken. Das bedeutet, dass sich bei spektralen Interferenzen die Kalibrationsgerade parallel verschiebt und bei nicht spektralen Interferenzen die Steigung der Kalibrationsgeraden zunimmt.

Um diese nicht spektralen Interferenzen auszugleichen gibt es zwei Möglichkeiten der sogenannten Matrixanpassung, nämlich die des Internen Standards und die der Standardaddition. [37]

Die Methode des Internen Standards wird wohl am häufigsten angewandt, funktioniert aber nur dann als Korrekturmaßnahme einwandfrei, wenn sich die nicht spektralen Interferenzen auf alle Elemente und deren Analysenlinien in gleichem Maße auswirken. Dies ist vor allem bei Viskositätsunterschieden der Probelösungen oder unterschiedlichen Tröpfchenverteilungen im Aerosol der Fall. Wichtig bei der Verwendung des Internen Standards zur Korrektur der Störeinflüsse ist es, dass garantiert ist, dass dieser in den Probelösungen gänzlich fehlt [38]. Außerdem muss das gewählte Element in den Proben und Bezugslösungen löslich sein und mit guter Messstatistik bestimmbar sein.

1.6.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Nachweisgrenzen (LOD, Limit of detection) definieren jene Analytkonzentration, die ein Signal erzeugt, das mindestens der dreifachen Standardabweichung des Blindwertauschens entspricht. Das bedeutet, dass mit 99,7%iger Wahrscheinlichkeit garantiert werden kann, dass das Signal tatsächlich vorhanden ist. [39]

$$\text{LOD} = 3 * (\sigma_{\text{Blindwert}} / [S * c])$$

$\sigma_{\text{Blindwert}}$Standardabweichung des Blindwertsignals bei 11-fach wiederholter Messung

S.....Steigung (Empfindlichkeit) der Kalibrationsfunktion

c.....Konzentration des Analyten

Da die Nachweisgrenzen ein Maß für die Leistungsfähigkeit der gesamten ICP-OES Methode sind, sind sie wohl eine der wichtigsten Kenngröße in der ICP-OES Analytik.

Abhängig sind sie vor allem von:

- der Art des Plasmas
- der Art der Beobachtung (radial oder axial)
- der Art des Zerstäubersystems
- der Optik des Spektrometers (Lichtdurchsatz und Auflösung der Optik [40])
- der Empfindlichkeit des Detektors
- der HF Generatorleistung
- den Gasflussgeschwindigkeiten
- der Probenansaugrate
- der selektierten Analyselinien
- bei radialer Beobachtung von der Beobachtungshöhe

Weiters ist der Wellenlängenbereich in dem gearbeitet wird entscheidend, denn bei niedrigen Wellenlängen hat das Kontinuum, das vom Argonplasma emittiert wird eine relativ geringe Intensität. Zur Erreichung guter Nachweisgrenzen ist deshalb in diesem Bereich der Lichtdurchsatz der Optik bedeutend.

Im Gegensatz dazu bestimmen bei hohen Wellenlängen eher die Schwankungen des Untergrundes die Nachweisgrenzen.

Praktisch wurde in der vorliegenden Arbeit die Bestimmung der Nachweisgrenzen mit der sogenannten Leerwertmethode [41] durchgeführt.

Dabei wird die Blindwertlösung 11mal hintereinander gemessen, außerdem erfolgt eine 11-fache Messung von Probelösungen mit bekannter Analysenkonzentration, woraus dann mit obiger Gleichung das LOD berechnet werden kann.

Abb. 43 zeigt die LOD Werte aller Emissionslinien, die bei der Linienselektion ausgewählt wurden.

LOD Werte in H ₂ O				
Element	Linie [nm]	LOD [ppb]	Linie [nm]	LOD [ppb]
Pb	220,355	0,38654		
Cu	324,759	0,44187		
Ag	338,291	0,09982		
Ni	341,481	8,02863	221,65	0,23385
Sn	283,999	0,04530	242,175	0,04167
Mo	203,844	0,25727		0,00000
Cr	357,869	0,47105	267,716	0,10592
Co	230,786	0,13142	228,616	0,21925
Fe	273,955	11,30762	234,349	0,72466
Mn	294,92	0,02099	260,569	0,01460
Mn	257,61	0,01147		0,00000
Sb	217,581	32,00353	206,833	1,85272
Mg	285,213	0,01932	279,553	1,67162
Al	309,271	0,00815	308,215	0,02111
Zn	202,548	0,05878	213,856	0,00660
Cd	226,502	0,06885	214,438	0,01560

Abb. 43: Nachweisgrenzen LOD der selektierten Emissionslinien

Die Bestimmungsgrenzen (LOQ, Limit of quantification) stellen die untere Grenze des Arbeitsbereiches dar und sind folgendermaßen abhängig von den Nachweisgrenzen:

$$\text{LOQ} = 3 \cdot \text{LOD}$$

Oberhalb der Bestimmungsgrenze kann die Konzentration des Analyten mit einer statistischen Sicherheit von 95% bestimmt werden. Das ergibt bei einer einmaligen Messung ein Fehlerrisiko von <5%.

Der Bereich zwischen der Nachweisgrenze und der Bestimmungsgrenze kann zwar dafür herangezogen werden, um einen Analyten qualitativ zu identifizieren, allerdings ist seine Quantifizierung erst ab der Bestimmungsgrenze statistisch abgesichert.

1.7 Methodvalidierung

Die Methodvalidierung erfolgt nach dem Abschluss der Methodenentwicklung und dient dazu folgende Parameter festzulegen:

- Grenzen des Messbereiches
- Richtigkeit und Spezifität
- Präzision und Robustheit der Methode

1.7.1 Grenzen des Messbereichs

Der Arbeitsbereich umfasst den Konzentrationsbereich des Analyten zwischen der Bestimmungsgrenze als untere Grenze und bei gegebener Linearität der Konzentration des höchsten Standards. In Abb. 44 ist der Arbeitsbereich unter Angabe der LOQs und die höchsten Standards pro gemessenem Elements angegeben.

Messbereich in H ₂ O						
Element	Linie [nm]	MIN=LOQ [ppm]	MAX=höchster Standard [ppm]	Linie [nm]	MIN=LOQ [ppm]	MAX=höchster Standard [ppm]
Pb	220,355	0,00116	50			
Cu	324,759	0,00133	10			
Ag	338,291	0,00030	10			
Ni	341,481	0,02409	10	221,65	0,00070	10
Sn	283,999	0,00014	100	242,175	0,00013	100
Mo	203,844	0,00077	5			
Cr	357,869	0,00141	5	267,716	0,00032	5
Co	230,786	0,00039	5	228,616	0,00066	5
Fe	273,955	0,03392	5	234,349	0,00217	5
Mn	294,92	0,00006	5	260,569	0,00004	5
Mn	257,61	0,00003	5			5
Sb	217,581	0,09601	5	206,833	0,00556	5
Mg	285,213	0,00006	5	279,553	0,00501	5
Al	309,271	0,00002	5	308,215	0,00006	5
Zn	202,548	0,00018	5	213,856	0,00002	5
Cd	226,502	0,00021	5	214,438	0,00005	5

Abb. 44: Messbereich zwischen LOQ und höchstem Standard

1.7.2 Richtigkeit und Spezifität

Welche Richtigkeit eine Methode aufweist kann man daraus erkennen, dass die zufälligen Fehler gering bleiben und die systematischen so gut wie nicht vorhanden sind, bzw. zu kontrollieren sind. [42]

Die Richtigkeit der Methode ist bei der ICP-Atomemissionsspektrometrie sehr eng mit der Spezifität verbunden. Dies ist dadurch begründet, dass die Identifikation der Elemente über ihre Emissionswellenlänge gemacht wird, was bedeutet, dass jede spektrale Störlinie negative Auswirkungen auf die Spezifität der Messung hat. Darum ist es besonders wichtig eine geeignete Linienselektion zu machen um die unspezifischen Signale von vorn herein auszuschließen.

Die Richtigkeit der Methode ist natürlich auch davon abhängig, dass keine nicht spektralen Störungen auftreten bzw. diese erfolgreich korrigiert werden können.

Um die Richtigkeit der Methode abzusichern, sollte man zertifizierte Referenzmaterialien zum Vergleich messen und durch Angabe der Wiederfindungsrate zeigen, dass die Methode in der Lage ist, die erwarteten Konzentrationen zu bestimmen. Der Ausschluss von systematischen Fehlern erfolgt durch die schrittweise Entwicklung der Methode.

1.7.3 Präzision und Richtigkeit der Methode:

Die Präzision einer Methode unterteilt sich grundsätzlich in die Kurzzeitpräzision und die Langzeitpräzision. Allgemein versteht man unter der Präzision das Maß für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei wiederholter Durchführung ein und derselben Methode unter denselben Ausgangsbedingungen.

Die Kurzzeitpräzision kann anhand der relativen Standardabweichung dreier unmittelbar aufeinanderfolgenden Messungen derselben Probe festgestellt werden. Beeinflusst wird sie von zwei Faktoren [43]:

- Flicker Noise (Unregelmäßigkeiten im Probeneinführungssystem und im Plasma)
- Shot Noise (Rauschen des Detektors)

Die Langzeitpräzision einer Methode wird auch Robustheit genannt und entspricht im Wesentlichen der relativen Standardabweichung von Messergebnissen einer Probe, die über einen längeren Zeitraum ermittelt wurden. Meist misst man über 24 Stunden verteilt. Die Stabilität des ganzen Geräts über einen längeren Zeitraum beeinflusst die Langzeitpräzision genauso, wie die Umgebungsparameter, wie Luftfeuchtigkeit und Umgebungstemperatur. Zur Kontrolle dieser Einflüsse wird eine Standardprobe mit gleichbleibender Konzentration immer wieder dazwischengeschaltet.

Bemerkt man im Laufe der Zeit eine Signalabweichung von über 5% sollte man eine Rekalibration durchführen.

Mit den eben beschriebenen Mitteln konnte in der vorliegenden Arbeit eine geeignete Methode zur Bestimmung der interessanten Haupt- und Spurenelemente der zu untersuchenden Lotmaterialien und Bodenproben entwickelt werden.

1.8 Aufschlussverfahren

Um feste Proben so vorzubereiten, dass man sie anschließend möglichst störungsfrei mit einem ICP-OES vermessen kann, gibt es mehrere Möglichkeiten. Jedenfalls ist es für die vorliegende Methode nötig, die festen Proben, entweder vollständig, in eine gelöste Form zu bringen [44], oder die Schwermetalle vollständig zu extrahieren. Die häufigsten, im Fall von Bodenproben bevorzugt verwendeten, sind Aufschlüsse mit Säuren mit, oder ohne Unterstützung eines Mikrowellenveraschungsgeräts. Welche Säuren dabei angewendet werden, hängt von der Matrix der aufzuschließenden Probe ab und natürlich auch von den Elementen, die bestimmt werden sollen. [45]

Der reine Säureaufschluss hat allerdings auch Nachteile, da der Reagenzienverbrauch einerseits sehr hoch ist, andererseits die Dauer des Aufschlusses und die Gefahr, in dem offenen System Probenbestandteile zu verlieren, oder Verunreinigungen einzubringen, hoch ist. Dagegen sind die Vorteile des Mikrowellen-unterstützten Aufschlusses einerseits die Zeitersparnis [46] andererseits die Verringerung des Risikos, Probenbestandteile zu verlieren. [47]. Außerdem erzielt man mit einem Mikrowellen-Totalaufschluss eine meist noch bessere Freisetzung der zu analysierenden Schwermetalle [48]

Dennoch ist das Verfahren der Königswasserextraktion bei der Analytik von Bodenproben eine weit verbreitete Praxis, da sie einfach zu handhaben und somit für die Routineanalytik besser einsetzbar ist [49]. Meist lässt sich auch eine größere Anzahl an Proben gleichzeitig bearbeiten, als bei dem Mikrowellen-unterstützten Totalaufschluss. Außerdem verringert das Aufschlussverfahren im offenen System die negativen Einflüsse von zu hohen Säurekonzentrationen in den Analyselösungen, da die Säuren hier zur Trockene gedampft werden können. [50]

Für die Königswasserextraktion kann eine normierte ISO Methode 11466 als Grundlage herangezogen werden, die die Bestimmung der Qualität von Bodenproben, mittels Extraktion von Übergangsmetallen mit Königswasser, beschreibt [51].

Für die den Mikrowellen-unterstützten Totalaufschluss muss einerseits das geeignete Temperaturprogramm des Geräts ermittelt werden, andererseits muss man die geeignete Kombination aus Säuren, angepasst an die Probenmatrix, wählen. Proben mit geringem organischen Materialgehalt und geringer Carbonatkonzentration werden meist nur mit HNO_3 und HF vorgelöst, wobei Proben mit hohem organischen Materialgehalt und hoher Carbonatkonzentration noch zusätzlich mit H_2O_2 voroxidiert werden.

Die Flusssäure garantiert den Aufschluss der sonst kaum löslichen Silikatbestandteile der Bodenproben, während die ebenfalls eingesetzte Perchlorsäure und Salpetersäure zur Oxidation verwendet wird. [52].

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Königswasserextraktion zur Bestimmung der Schwermetallkonzentration in den Bodenproben durchgeführt, ebenso wie ein Mikrowellen-unterstützter Totalaufschluss der Bodenproben.

1.9 Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)

Da sich die vorliegende Arbeit auch mit der Frage beschäftigt, was mit Lotmaterialien aus Elektroschrott passiert, wenn sie durch Deponierung in den Ökokreislauf gelangen, muss auch ein geeignetes Verfahren angewendet werden um zu untersuchen, was überhaupt aus Lotmaterial unter verschiedenen Bedingungen herausgelöst werden kann. Es gibt bereits Untersuchungen, die zeigen, welche Elemente man mit Leachingtests aus Elektroschrott herauslösen kann und es hat sich gezeigt, dass natürlich je intakter ein elektrisches Gerät mit seiner Ummantelung noch ist, umso weniger Metallbestandteile gelöst werden können. Trotzdem konnten Konzentrationen von Kupfer, Eisen, Blei, Nickel und Zink nachgewiesen werden und das macht die Frage umso interessanter, was passiert, wenn die Lotbestandteile in den Boden eingebracht werden. [53].

Es gibt verschiedene Methoden wie diese Leachingtests durchgeführt werden können. Beispielsweise kann durch den Einsatz von Säuren saurer Regen simuliert werden. Man kann natürlich auch entscheiden, ob man die Löseversuche mit wenig aggressiven Extraktionsmitteln durchführen möchte, zum Beispiel mit destilliertem Wasser um den Eintrag von Schadstoffen in das Trinkwasser zu untersuchen, oder ob man die härtesten Umweltbedingungen wählt um das Löseverhalten von Schadstoffen zu bestimmen. Für alle Materialien, die durch Abfallwirtschaft oder andere Vorgänge in die Umwelt eingebracht werden könnten, wurde ein eigenes Verfahren entwickelt um ihre Toxizität für die Umwelt zu untersuchen [27].

Dieses TCLP Verfahren verwendet als Extraktionsmittel gepufferte Essigsäure, um die hauptsächlich vorkommenden organischen Säuren im Deponiesickerwasser zu simulieren. Bei dem sogenannten STLC Test (Soluble Threshold Leaching Concentration test) wird zusätzlich untersucht, welche Einflüsse die mit-entsorgten Nahrungsmittel und Haushaltsabfälle auf das Löseverhalten von Schadstoffen haben. Dies wird durch Zugabe von Zitronensäure simuliert. Um Vergleichswerte zu erhalten, welche maximalen Konzentrationen erwartet werden können und welche Konzentrationen tatsächlich herausgelöst werden können, werden oft Totalaufschlüsse und Leachingtests kombiniert. [54]

1.10 Experimentelle Durchführung

1.10.1 Material

- Einweg- Proberöhrchen PP, Fa. VWR
- Eppendorf Research Pipetten 100 μ L, 200 μ L, 1000 μ L
- Messkolben Fa. Blaubrand, Duran Glas, Normschliff 1-50mL
- Probenlöffel PP, Fa. VWR

1.10.2 Reagenzien

Da bei allen Versuchen eine Spurenanalyse mittels ICP-OES durchgeführt wurde, wurden ausschließlich Reagenzien mit mindestens p.a. Qualität verwendet, die eingesetzten Säuren hatten die Qualität suprapur.

Die Elementstandardlösungen wurden ausgehend von Einzel- oder Multielementstammlösungen mit der Konzentration 1000mg/L der Firma Merck hergestellt.

Das verwendete bidestillierte Wasser wurde in der Instituts-Destille hergestellt.

Reagenzien		Firma	Qualität
Salzsäure 30%	HCl	Merck	suprapur
Salpetersäure 65%	HNO ₃	Merck	suprapur
Perchlorsäure 65%	HClO ₄	Merck	suprapur
Flusssäure 38%	HF	Merck	suprapur
Wasserstoffperoxid 30%	H ₂ O ₂	Merck	p.a.
Säuregemisch	65%HNO ₃ 30% HCl 5%(CH(OH)) ₂ - (COOH) ₂	Merck	suprapur
Multielementstandard- Stammlösung 1000ppm	Fe, Mg, Cr, Co, Sb, Cd, Mo, Al, Mn, Zn,	Merck	Titrisol
Stammlösung 1000ppm	Pb	Merck	Titrisol
Stammlösung 1000ppm	Sn	Merck	Titrisol
Stammlösung 1000ppm	Cu	Merck	Titrisol
Stammlösung 1000ppm	Ni	Merck	Titrisol
Stammlösung 1000ppm	Ag	Merck	Titrisol
TCLP Extractionfluid I	0,57% Essigsäure in H ₂ O, pH:4.03 gepuffert	Fisher Scientific	p.a
TCLP Extractionfluid II	0,57% Essigsäure in H ₂ O, pH:2,88	Fisher Scientific	p.a .
Trispuffer pH 7,2	25mM C ₄ H ₁₁ NO ₃ 150mMNaCl	Merck	p.a

Abb. 45: verwendete Reagenzien

Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor Benutzung mit halbkonzentrierter Salpetersäure ausgekocht, anschließend mit halbkonzentrierter Salpetersäure ausgewaschen und gründlich mit bidestilliertem Wasser nachgespült. Zur Vermeidung weiterer Kontaminationen mussten alle verwendeten Gefäße stets verschlossen verwahrt werden.

1.10.3 Bodenprobenahme

Verwendetes Material:

- Plastiklöffel Fa. VWR (in 2% w/w HNO₃ 24h eingelegt)
- Probenahmegefäß PP 500mL Fa. VWR
- Seil zur Abgrenzung
- Einstichelektrode zur Redoxpotentialmessung

- pH-Meter
- Handschuhe
- Bidest. Wasser

Um das Verhalten von Lotmaterialien in Böden zu untersuchen, wurden 4 verschiedene Bodenproben (im Folgenden als Boden A, B, S, U bezeichnet) gezogen, die nach Trocknung für die beschriebenen Experimente benutzt wurden. Die Bodenproben wurden am Rande von Wien gezogen, innerhalb eines statistischen Probenahmemusters [55]. Die Auswahl der Standorte erfolgte unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Bodentypen im Raum Wien. In den Randbezirken von Wien findet man hauptsächlich Schwarzerdeböden (siehe Abb. 46).

Es wurden 2 Probenahmestellen südlich von Wien (Vösendorf, Böden A und B) und 2 Probenahmestellen nordöstlich in Breitenlee (Böden S und U) ausgewählt, um die unterschiedliche Schadstoffbelastung der Böden zu berücksichtigen. 10 Bodenproben wurden innerhalb eines 1mx1m Quadraters entlang der Diagonale in gleichmäßigen Abständen gezogen. Dazu wurde jeweils das obere Pflanzengeflecht abgetragen und von den ersten 5cm der Erdschicht eine Vergleichsprobe genommen. Das Material der 10 Probenahmepunkte wurde homogenisiert und die physikalischen Parameter bestimmt. Mit einer Einstichelektrode wurde das Redoxpotential bestimmt, das dem Verhältnis zwischen Elektronenauf- und -abnahme entspricht. Es wird die Potentialdifferenz in Millivolt [mV] angegeben.[65]

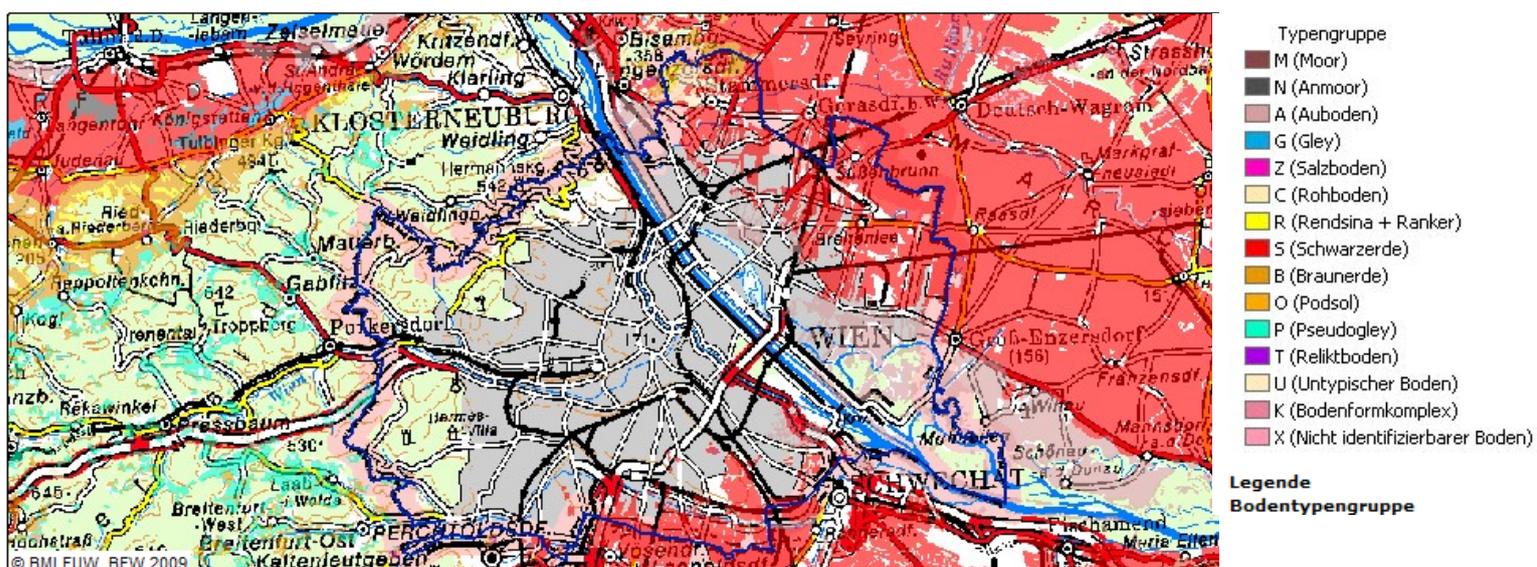


Abb. 46: Bodentypenkarte Stadt Wien und Umgebung [56]

Physikalische Parameter der Böden:

	Redoxpotential [mV]	pH-Wert	Wassergehalt [%]
Boden S	278	8,02	22,18
Boden U	43	8,44	24,43
Boden A	226	8,35	24,78
Boden B	247	8,29	24,53

Abb. 47: physikalische Parameter der Böden A, B, S, U

1.10.4 Bestimmung der Konzentrationen aller in den Böden enthaltenen Schwermetalle

Um die Konzentration aller Schwermetalle die in den Bodenproben enthalten sind zu bestimmen, müssen geeignete Aufschlussverfahren gewählt werden. Für beispielsweise öl- und fettkontaminierte Böden [57] muss ein Aufschlussverfahren mit HNO_3 und HClO_4 gewählt werden, da das übliche Aufschlussreagenz $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ durch die heftige Reaktion des Wasserstoffperoxids mit den fettigen Bestandteilen, zu Probenverlusten führen würde. Für die vorliegenden Bodenproben wurde einerseits ein Mikrowellenaufschluss mit HF , HClO_4 und HNO_3 gewählt, und im Vergleich dazu ein Säureauszug mit Königswasser ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ /3:1) durchgeführt. Der Mikrowellenaufschluss mit den beschriebenen Reagenzien ist besonders geeignet um die schwer löslichen Silikate der Bodenproben aufzuschließen.

1.10.4.1 Mikrowellentotalaufschluss der Bodenproben A, B, S, U

Programme:

Programm 15		
5min	200W	200°C
5min	0W	200°C
30min	800W	220°C
30min	vent	
Programm 17		
10min	120W	100°C
15min	300W	170°C
7min	450W	190°C

Abb. 48: Programme des Mikrowellenveraschungsgeräts

100mg des Bodenmaterials A, B, S, U, wurden jeweils in den Teflonbehältern des Mikrowellenveraschungsgeräts mit 1mL Perchlorsäure und 5mL HF versetzt und mit Programm 15 aufgeschlossen. Danach wurde die Flusssäure auf der Heizplatte abgedampft und der Rückstand mit 2mL Salpetersäure und 0,5mL Wasserstoffperoxid versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wurde zur Trockene gedampft und der Rückstand abermals mit 2mL Salpetersäure und 0,5mL Wasserstoffperoxid aufgenommen. Mit Programm 17 wurde ein zweiter Aufschluss-Schritt durchgeführt. Der verbliebene Rückstand wurde mit 5mL halbkonzentrierter Salpetersäure aufgenommen, und in 25mL Messkolben überführt. Nachdem mit bidest. Wasser auf Volumen aufgefüllt wurde, konnten die Schwermetallkonzentrationen im IPC-OES bestimmt werden. Es wurden die mg Schwermetall pro g Boden ermittelt.

Standardreihen:

Standardreihen für Mikrowellentotalaufschluss					
Standard	Ni, Cr, Mg, Zn [ppm]	Cu, Pb [ppm]	Fe, Al [ppm]	Mn [ppm]	
1	0,1	0,1		1	0,05
2	0,3	0,2		2	0,1
3	0,625	0,4		4	0,2
4	1	0,6		6	0,4
5	2	0,8		8	0,6
6	5	1		10	0,8

Abb. 49: Standardreihen für Mikrowellentotalaufschluss der Bodenproben

1.10.4.2 Säureauszug der Bodenproben A, B, S, U

2,5g des Bodenmaterials A, B, S, U, wurden jeweils in Teflonbehältern mit 12mL Königswasser (HCl: HNO₃ /3:1) versetzt und unverschlossen über Nacht stengelassen. Danach wurden die Behälter verschlossen und 2h bei 120°C im Trockenschrank gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das gesamte Reaktionsgemisch in 50mL Messkolben überführt und mit bidest. Wasser auf Volumen aufgefüllt. Nachdem sich die ungelösten Bestandteile abgesetzt hatten, wurde der Überstand abgezogen, abzentrifugiert und im ICP-OES vermessen. Zur besseren Nachweisbarkeit der hochkonzentrierten Schwermetalle wurde aus dem Überstand zusätzlich eine 1:100 Verdünnung hergestellt und ebenfalls gemessen. Es wurden die mg Schwermetall pro g Boden ermittelt.

Standardreihen:

Standardreihen für Säureauszug					
Standard	Ni, Cr, Mg, Zn [ppm]	Cu, Pb [ppm]	Fe, Al [ppm]	Mn [ppm]	
1	0,1	0,1		1	0,05
2	0,3	0,2		2	0,1
3	0,625	0,4		4	0,2
4	1	0,6		6	0,4
5	2	0,8		8	0,6
6	5	1		10	0,8

Abb. 50: Standardreihen für Säureauszug der Bodenproben

1.10.5 Bestimmung der Konzentration aller im Lotmaterial enthaltenen Schwermetalle

Um bei den durchgeführten Leachingtests bestimmen zu können, welche Ausgangskonzentrationen an Schwermetallen in den Lotmaterialien berücksichtigt werden müssen, wurde ein Totalaufschluss der verwendeten Lotproben durchgeführt. In Abb. 51 sind alle Lotproben und ihre, vom Hersteller angegebene, Zusammensetzung zusammengefasst.

Lotproben	Zusammensetzung der Lotproben				
	Pb [%]	Sn [%]	Cu [%]	Ni [%]	Ag [%]
Probe 1	37	63			
Probe 5		98	1	1	
Probe 10		95,5	0,7		3,8
Probe Sn/Cu3		97	3		
Probe U		96,5			3,5

Abb. 51: Zusammensetzung der verwendeten Lotproben

1.10.5.1 Totalaufschluss der Lotproben 1, 5, 10, SnCu3 und U:

Von Proben 1 und U wurden 50-60 mg des Lotmaterials in Bechergläser, von den restlichen drei Lotproben wurden 50-60 mg in 25mLMesskolben eingewogen. Die Proben wurden mit 4mL verschiedenen Säuren und Säuregemischen (siehe Abb. 52) versetzt und auf der Heizplatte 4h gekocht. Nach Abkühlung wurden Proben U und 1 quantitativ in 25mL Messkolben überführt und alle Probengemische wurden mit halbkonzentrierter HNO₃ auf Volumen aufgefüllt.

Um auch für die hochkonzentrierten Bestandteile eine präzise Messung zu gewährleisten wurden die Aufschlüsse noch mit halbkonzentrierter HNO₃ 1:10 und 1:100 verdünnt. Die Probelösungen wurden am ICP-OES vermessen und die Konzentrationen der enthaltenen Schwermetalle bestimmt.

Probe1	Probe10	Probe Sn/Cu3	Probe5	Probe U
HNO ₃ Säuregemisch HCl Königswasser	HNO ₃ Säuregemisch Königswasser	Säuregemisch HCl	Säuregemisch HCl	HNO ₃ Säuregemisch Königswasser

Abb. 52: Übersicht eingesetzter Säuren für den Totalaufschluss der Lotproben

Standardreihen

Standardreihen für Totalaufschluss der Lotproben				
Standard	Cd, Zn, Al, Mg, Sb, Mn, Fe, Co, Cr, Mo		Sn, Cu, Ni	Pb, Ag
	[ppm]		[ppm]	[ppm]
1	0,1		5	0,5
2	0,2		10	1
3	0,3		15	1,5
4	0,4		20	
5	0,5		25	

Abb. 53: Standardreihe für Totalaufschluss der Lotproben

1.10.6 Leachingversuche

Nachdem nun die Schwermetallkonzentrationen der verwendeten Bodenproben und Lotproben ermittelt wurden, wurden Leachingversuche durchgeführt um zu untersuchen, ob und in welchen Mengen sich Schwermetalle mit verschiedenen Elutionsmitteln aus Bodenmaterial herauslösen lassen.

1.10.6.1 Leachingtest mit den Lotproben 1, 5, 10, SnCu3 und U:

Zunächst sollte ermittelt werden, was man aus den Lotproben 1, 5, 10, SnCu3 und U alleine herauslösen kann. Dazu wurde ein Trispuffer verwendet mit pH-Wert 7,2, der die Puffereigenschaften des Bodens darstellen sollte. 50mg Lotmaterial wurde in Proberöhrchen eingewogen, mit 5mL Trispuffer versetzt und 24h auf einem Kreisschüttler mit Stufe 2 geschüttelt.

Nach 4h und nach 24 h wurden jeweils 1mL Aliquote entnommen und einmal mit HNO₃ und einmal mit HCl in 10mL Messkolben auf Volumen aufgefüllt. Anschließend wurden die Probelösungen am ICP-OES vermessen um die Konzentrationen der herausgelösten Schwermetalle zu bestimmen.

Standardreihen:

Für die Festlegung der Standardkonzentrationen (Abb. 54) für den Leachingversuch der Lotproben mit Trispuffer wurden Vergleichswerte eines früheren Leachingversuchs herangezogen.

Standardreihen für Leachingtest mit den Lotproben					
Standard	Sn [ppm]	Pb [ppm]	Ag [ppm]	Cu, Ni [ppm]	
1	5	2,5	0,5	0,5	
2	10	5	1	1	
3	15	7,5	1,5	1,5	
4	20	10	2	2	
5		12,5	2,5		

Abb. 54: Standardreihen für den Leachingversuch der Lotproben mit Trispuffer

1.10.6.2 Leachingtest mit der Bodenprobe U und den Lotproben 1, 5, 10, SnCu3 und U

Der folgende Versuch soll zeigen, ob Schwermetalle, die in Form von Lotmaterial in Böden eingebracht wurden, mit Wasser herausgelöst werden können. Dazu wurde 1g Bodenmaterial der Bodenprobe U mit 100mg Lotproben 1, 5, 10, SnCu3 und U in ein Proberöhrchen eingewogen, mit 5mL bidest. H₂O versetzt und 24h geschüttelt. Danach wurde 1mL des Überstandes abgezogen, mit 4mL HNO₃ versetzt und am ICP-OES vermessen.

Standardreihen:

Standardreihen für Leachingtest mit den Lotproben und Boden U					
Standard	Sn [ppm]	Pb [ppm]	Ag [ppm]	Cu, Ni [ppm]	
1	0,01	0,01	0,002	0,001	
2	0,05	0,05	0,01	0,005	
3	0,1	0,1	0,02	0,01	
4	0,5	0,5	0,1	0,05	
5	5	1	0,2	0,1	
6	10	5	1	0,5	
7	20	10	2	1	
8				2	

Abb. 55: Standardreihen für Leachingtest mit den Lotproben und Boden U

1.10.6.3 Leachingtest mit Boden A, Lotprobe SnCu3 und TCLP Extraktionsmittel I&II:

In diesem Versuch soll untersucht werden, was aus Lotprobe SnCu3 mit und ohne Bodenmaterial herausgelöst werden kann. Dazu wurden die zwei TCLP Extraktionsmittel I und II verwendet, die besonders zur Untersuchung der Mobilität von anorganischen und organischen Bodenmaterialien geeignet sind. [58]

100mg Lotprobe SnCu3 wurde in 10mL Proberöhrchen eingewogen und mit 5mL Extraktionsmittel I bzw. II versetzt. Es wurden jeweils 3 Vergleichsproben hergestellt. Weiters wurden 100mg Lotprobe SnCu3 mit 1 g Bodenprobe A in 10mL Proberöhrchen eingewogen und ebenfalls mit Extraktionsmittel I bzw. II versetzt. Auch hier wurden jeweils 3 Vergleichsproben hergestellt. Alle Proben wurden 24h geschüttelt, anschließend 1mL des Überstandes mit 2mL HCl versetzt und am ICP-OES vermessen.

Standardreihen:

Standardreihen für Leachingtest Lotprobe SnCu3, Boden A, TCLP Ex.I&II						
Standard	Cd, Zn, Al, Mg, Sb, Mn, Fe, Co, Cr, Mo [ppm]	Sn [ppm]	Pb [ppm]	Ag [ppm]	Cu, Ni [ppm]	
1	0,05	0,01	0,01	0,002	0,001	
2	0,1	0,05	0,05	0,01	0,005	
3	0,5	0,1	0,1	0,02	0,01	
4	1	0,5	0,5	0,1	0,05	
5	2,5	5	1	0,2	0,1	
6	5	10	5	1	0,5	
7		20	10	2	1	
8					2	

Abb. 56: Standardreihen für Leachingtest Lotprobe SnCu3, Boden A, TCLP Ex.I&II

1.10.6.4 Säulen-Leachingtest mit Bodenproben A und B, Lotprobe 1 und TCLP Extraktionsmittel Ex II

Für diesen Leachingtest wurden Boden A und B herangezogen, da diese bezüglich ihrer physikalischen Parameter am ähnlichsten sind. Außerdem wurde Lotprobe 1 (Sn/Pb) verwendet, da nun der Frage nachgegangen werden soll, was mit einem bleihaltigen Lot, dessen Einsatz als umweltbedenklich gilt, bei Eintrag in den Boden passiert. Das Säulenverfahren wurde deshalb gewählt, weil es die Vorgänge im Boden besser widerspiegelt als das Schüttelverfahren. Es soll das Durchsickern des Wassers durch die Bodenmatrix simuliert werden.

Dazu wurden Elutionssäulen mit jeweils 2g Bodenprobe A und B befüllt und mit jeweils 20mg, 50mg und 100mg Lotprobe 1 vermischt. 6mL TCLP Extraktionsmittel Ex.II wurde auf Säule aufgebracht und eluiert. Nach 4h wurde die erste Fraktion genommen und im Kühlschrank aufbewahrt. Weitere 2mL TCLP Extraktionsmittel Ex.II wurden aufgebracht. Und nach 22h wurde die zweite Fraktion genommen. Beide Fraktionen wurden am ICP-OES vermessen.

Standardreihen:

Standardreihen für Leachingtest Lotprobe 1 (Sn/Pb), Boden A & B, TCLP Ex.II						
Standard	Cd, Zn, Al, Mg, Sb, Mn, Fe, Co, Cr, Mo [ppm]	Sn [ppm]	Pb [ppm]	Ag [ppm]	Cu, Ni	
					[ppm]	[ppm]
1	0,05	0,01	0,01	0,002	0,001	
2	0,1	0,05	0,05	0,01	0,005	
3	0,5	0,1	0,1	0,02	0,01	
4	1	0,5	0,5	0,1	0,05	
5	2,5	5	1	0,2	0,1	
6	5	10	5	1	0,5	
7			10	2	1	
8					2	

Abb. 57: Standardreihen für Leachingtest Lotprobe 1, Boden A & B, TCLP Ex.II

1.10.6.5 Leachingtest mit Standardlösungen Sn/Pb/Cu/Ni/Ag und Bodenproben A und B

Da man die vorangegangenen Leachingversuche mit den eingebrachten Lotproben in die Bodenproben dahingehend interpretieren kann, dass Böden in der Lage sind, Schwermetalle die aus eingelagerten Lotmaterialien gelöst werden, wieder zu binden, soll nun gezeigt werden in welchem Ausmaß dies möglich ist. Dazu wurde jeweils 1g von Bodenprobe A und B mit je 5mL Standardlösungen von Sn/Cu/Ni und Pb/Ag (siehe Abb. 58) versetzt und 24h geschüttelt. Danach wurden die Überstände abgezogen und am ICP-OES vermessen.

Standardreihen:

Standardreihen für Leachingtest Boden A & B mit Standardlösungen					
Standard	Sn [ppm]	Pb [ppm]	Ag [ppm]	Cu, Ni [ppm]	
1	0,01	0,01	0,002	0,001	
2	0,05	0,05	0,01	0,005	
3	0,1	0,1	0,02	0,01	
4	0,5	0,5	0,1	0,05	
5	1	1	0,2	0,1	
6			1	0,5	
7				1	

Abb. 58: Standardreihen für Leachingtest Boden A & B mit Standardlösungen

1.10.6.6 Leachingtest mit Standardlösung Sn/Pb und Bodenproben A und B:

Da für die Umweltfrage das Sn/Pb Lot am interessantesten ist, soll nun noch untersucht werden welche Ergebnisse man erhält wenn man einen weit höher konzentrierten Sn/Pb Standard einsetzt. Dazu wurde je 1g Bodenmaterial A und B in 10mL Messkolben eingewogen mit je 10mL Sn Standardlösung und 5mL Pb Standardlösung unterschiedlicher Konzentrationen (siehe Abb. 59) versetzt und 24h geschüttelt. Der Überstand wurde am ICP-OES vermessen.

Standardreihe:

Standardreihe für Leachingtest mit Standardlösung Sn/Pb und Bodenproben A und B			
Standard	Sn [ppm]	Pb [ppm]	
1		10	5
2		20	10
3		50	25
4		100	50

Abb. 59: Standardreihen für Leachingtest mit Standardlsg Sn/Pb und Bodenproben A und B

1.11 Ergebnisse und Diskussion

1.11.1 Mikrowellentotalaufschluss der Bodenproben A, B, S, U

In Abb. 60 sind die Ergebnisse des Mikrowellentotalaufschlusses der Bodenproben A, B, S und U als Konzentration der Schwermetalle in mg/g Bodenmaterial dargestellt. Ag und Mn konnten nicht quantifiziert werden, da sie unter dem LOQ (Ag: 0,3ppb, Mn:0,03ppb) lagen.

Die zu erwartenden Konzentrationen [59] konnten im Falle von Blei gefunden werden. Auch die Werte für Cu und Ni stimmen mit den Erwartungswerten in den Größenordnungen überein.

Mikrowellen-Totalaufschluss der Bodenproben A, B, U, S1, S2							
Bodenprobe	Cu[mg/g]	Pb[mg/g]	Ag[mg/g]	Ni[mg/g]	Sn[mg/g]	Mo[mg/g]	Cr[mg/g]
Boden A							
	0,01	0,08	<LOQ	0,04	1,18	0,0006	0,03
Boden B							
	0,12	0,03	<LOQ	0,04	1,83	0,0000	0,06
BodenU							
	0,02	0,05	<LOQ	0,04	1,57	0,0019	0,02
Boden S							
	0,02	0,12	<LOQ	0,04	1,91	0,0017	0,03
Bodenprobe	Fe[mg/g]	Mn[mg/g]	Sb[mg/g]	Mg[mg/g]	Al[mg/g]	Zn[mg/g]	Cd[mg/g]
Boden A							
	<LOQ	47,96	0,30	<LOQ	12,46	20,16	0,05
Boden B							
	<LOQ	59,87	0,29	<LOQ	6,63	25,63	0,03
BodenU							
	<LOQ	55,11	0,31	<LOQ	7,80	24,52	0,04
Boden S							
	<LOQ	61,46	0,30	<LOQ	8,96	19,90	0,05

Abb. 60: Ergebnisse Mikrowellentotalaufschluss Bodenproben A, B, S, U

1.11.2 Säureauszug der Bodenproben A, B, S, U

Die Unterschiede der Messergebnisse für die konzentrierten Proben und die 1:100 Verdünnungen waren teilweise sehr groß, was die hohen Standardabweichungen bei Mg, Al und Fe erklärt. Der Größenordnung nach stimmen die gefundenen Konzentrationen bei den Schwermetallen Cu, Pb, Ni, Cr und Al überein, alle anderen Elemente sind nicht vergleichbar in ihren Ergebnissen. Fe beispielsweise konnte beim Mikrowellenaufschluss gar nicht nachgewiesen werden, zeigt sich aber beim Säureauszug mit hoher Konzentration.

Mittelwert conc und 1:100 Säureauszug Böden A, B, S, U mit HNO ₃ /HCl																
Bodenproben	Cu[mg/g]			Pb[mg/g]			Ni[mg/g]			Cr[mg/g]			Fe[mg/g]			
	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	
A1	0,022			0,021			0,017			0,037	0,020	54,106	13,639	6,485	47,548	
A2	0,022			0,021			0,017			0,038	0,021	55,459	16,614	11,107	66,855	
B1	0,031	0,000	0,364	0,015			0,031	0,017	53,456	0,040	0,023	58,114	22,770	10,571	46,427	
B2	0,030			0,016			0,031	0,017	54,597	0,044	0,029	66,513	26,494	15,915	60,070	
S1	0,047	0,008	17,268	0,028			0,022			0,046	0,027	58,951	24,554	12,136	49,426	
S2	0,052	0,016	30,562	0,028			0,042	0,028	67,666	0,049	0,033	67,587	27,164	15,946	58,703	
U1	0,038	0,002	6,112	0,035			0,028	0,014	51,819	0,037	0,021	56,720	21,550	10,253	47,578	
U2	0,036	0,000	1,046	0,033			0,019			0,038	0,022	57,534	20,204	7,696	38,094	
Bodenproben	Mn[mg/g]			Mg[mg/g]			Al[mg/g]			Zn[mg/g]						
	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD				
A1	0,604	0,326	54,039	35,251	19,858	56,332	12,471	5,832	46,769	0,120	0,053	43,985				
A2	0,631	0,388	61,506	37,262	23,112	62,027	13,074	7,211	55,154	0,130	0,071	54,237				
B1	0,624	0,365	58,564	18,683	10,937	58,539	20,205	10,950	54,197	0,105	0,081	77,338				
B2	0,718	0,472	65,838	20,388	13,417	65,810	22,780	14,887	65,353	0,112	0,078	70,009				
S1	0,683	0,410	60,022	26,240	15,643	59,616	21,607	11,813	54,673	0,148	0,097	65,352				
S2	0,740	0,492	66,474	27,450	17,494	63,728	23,675	14,748	62,291	0,162	0,103	63,812				
U1	0,577	0,310	53,676	21,390	12,176	56,926	16,890	8,641	51,160	0,144	0,086	59,624				
U2	0,569	0,303	53,158	21,658	11,923	55,052	16,710	8,353	49,989	0,143	0,083	57,764				

Abb. 61: Ergebnisse Säureauszug der Bodenproben A, B, S, U

1.11.3 Totalaufschluss der Lotproben 1, 5, 10, SnCu₃ und U:

Im Falle von Probe 1 wurden fast mit allen Säuren die Lotbestandteile Zinn und Blei wiedergefunden, außer mit HNO₃, bei der die Zinnkonzentration viel zu gering ist. Vor allem die HCl hat die Lotbestandteile fast quantitativ aufgeschlossen.

Bei Probe 5 ist die Wiederfindungsrate ebenfalls gut, außer dass sich wieder zeigt, dass HNO₃ nicht geeignet ist um Zinnproben aufzuschließen. Silber hingegen findet man nur bei der Verwendung von HNO₃ wieder.

Probe SnCu₃ konnte mit beiden Säuregemischen aufgeschlossen werden, allerdings gab es einen geringen Konzentrationsverlust beim Zinn.

Bei Probe 5 kann man kaum Unterschiede zwischen den beiden verwendeten Säuren bemerken, bei beiden findet man sowohl Ni als auch Cu und Sn, dieses allerdings in zu hoher Konzentration.

Allgemein ist zu bemerken, dass gerade im Falle von Zinn die Standardabweichungen sehr hoch sind, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass die Unterschiede zwischen den gemessenen Verdünnungen mit zunehmender Konzentration immer größer werden. Deshalb sind auch die RSD Werte zu beachten, die widerspiegeln, dass die Werteunterschiede mit steigender Konzentration größer werden, aber eben relativ gesehen werden müssen. Weiters könnte es während der Messung zu einer Kontamination und somit Verschleppung von Zinn im System gekommen sein, was die steigenden Zinnkonzentrationen im Verlauf der Messung erklären würde.

Mittelwerte der ICP-OES Messdaten 1:100, 1:10, conc des Totalaufschlusses der Lotproben mit verschiedenen Säuren															
Lotproben	Cu[mg/g]			Pb[mg/g]			Ag[mg/g]			Ni[mg/g]			Sn[mg/g]		
	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD
Probe1															
Sn (63%)/Pb(37%)															
HNO3	8,47	17,95	211,76	381,88	39,79	10,42	<LOQ			<LOQ			3,91	2,33	59,67
Säuregemisch	0,03	0,00	11,16	254,34	39,88	15,68	<LOQ			<LOQ			635,84	121,85	19,16
HCl	0,03	0,00	0,00	386,98	63,75	16,47	<LOQ			<LOQ			658,99	140,24	21,28
Königswasser	0,02	0,03	173,56	258,14	44,55	17,26	<LOQ			<LOQ			618,31	148,44	24,01
Probe10															
Ag(3,8%)/Sn(95,5%)/Cu(0,7%)															
HNO3	6,11	1,00	16,36	0,58			59,83			0,01			12,60	9,97	79,15
Säuregemisch	9,24	1,47	15,88	0,40	0,27	67,58	<LOQ			0,19	0,02	11,54	1029,95	267,69	25,99
Königswasser	9,13	1,35	14,74	0,25			<LOQ			<LOQ			925,93	128,58	13,89
Probe Sn/Cu3															
Sn(97%)/Cu(3%)															
HCl	40,67	8,08	19,87	0,27			<LOQ			0,07		0,00	875,82	215,70	24,63
Säuregemisch	39,63	7,83	19,75	0,24			<LOQ			0,06	0,01	16,97	866,73	209,94	24,22
Probe5															
Sn(98%)/Cu(1%)/Ni(1%)															
Säuregemisch	9,65	1,66	17,17	0,19			<LOQ			0,33	0,38	116,38	1080,91	291,12	26,93
HCl	9,41	1,45	15,40	0,26			<LOQ			0,59	0,01	1,75	1082,21	278,82	25,76
Probe U															
Sn(96,5%)/Ag(3,5%)															
Säuregemisch	0,01		0,00	0,22			<LOQ			<LOQ			861,06	222,39	25,83
Königswasser	0,02	0,01	40,87	0,40	0,29	72,62	<LOQ			6,74		0,00	824,03	164,92	20,01
HNO3	0,00		0,00	0,65	0,56	86,55	<LOQ			0,02	0,01	46,04	14,37	10,03	69,78
Lotproben	Fe[mg/g]			Mn[mg/g]			Sb[mg/g]			Mg[mg/g]			Al[mg/g]		
	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD
Probe1															
Sn (63%)/Pb(37%)															
HNO3	0,18	0,09	47,55	0,01			<LOQ			0,02					
Säuregemisch	0,63	0,19	29,96	0,01			20,61	7,29	35,36	0,02					
HCl	0,97	0,38	39,52	0,01			16,12			0,00					
Königswasser	0,60	0,21	34,42	0,01			22,74	9,81	43,15	0,01					
Probe10															
Ag(3,8%)/Sn(95,5%)/Cu(0,7%)															
HNO3	0,52	0,48	92,33	<LOQ			<LOQ			0,01					
Säuregemisch	0,87	0,95	108,17	<LOQ			37,30	17,40	46,65	0,03					
Königswasser	0,80	0,79	99,12	<LOQ			34,53	12,81	37,11	0,02					
Probe Sn/Cu3															
Sn(97%)/Cu(3%)															
HCl	3,59	1,56	43,54	<LOQ			30,59	12,89	42,15	0,03					
Säuregemisch	3,22	0,93	29,07	<LOQ			32,35	15,65	48,39	0,04					
Probe5															
Sn(98%)/Cu(1%)/Ni(1%)															
Säuregemisch	0,71	0,13	18,94	<LOQ			39,19	19,04	48,58	0,07					
HCl	1,38	0,48	34,67	<LOQ			40,27	19,35	48,04	0,10					
Probe U															
Sn(96,5%)/Ag(3,5%)															
Säuregemisch	0,71	0,11	15,56	<LOQ			33,09	16,74	50,58	0,01					
Königswasser	1,29	1,11	86,27	<LOQ			29,12	11,06	37,96	0,02					
HNO3	0,25	0,05	19,06	0,01			0,13			0,03					
Lotproben	Mo[mg/g]			Cr[mg/g]			Zn[mg/g]			Cd[mg/g]					
	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD
Probe1															
Sn (63%)/Pb(37%)															
HNO3	<LOQ			<LOQ			0,07	0,00	0,81	0,01					
Säuregemisch	<LOQ			0,01			0,08	0,00	0,71	0,01					
HCl	0,33			0,05	0,0033	6,1488	0,09	0,00	0,00	0,01	0,00	28,28			
Königswasser	0,24			0,01			0,22	0,18	81,30	0,02					
Probe10															
Ag(3,8%)/Sn(95,5%)/Cu(0,7%)															
HNO3	<LOQ			<LOQ			0,09	0,00	0,00	<LOQ					
Säuregemisch	0,31			<LOQ			0,14	0,03	20,20	<LOQ					
Königswasser	0,34			<LOQ			0,13	0,00	0,00	<LOQ					
Probe Sn/Cu3															
Sn(97%)/Cu(3%)															
HCl	0,25			0,03	0,01	20,2031	0,39	0,00	0,00	<LOQ					
Säuregemisch	0,21	0,24	115,71	0,02	0,00	20,2031	0,16	0,18	115,71	<LOQ					
Probe5															
Sn(98%)/Cu(1%)/Ni(1%)															
Säuregemisch	<LOQ			<LOQ			0,09	0,01	12,86	<LOQ					
HCl	0,24			<LOQ			0,05	0,06	115,71	<LOQ					
Probe U															
Sn(96,5%)/Ag(3,5%)															
Säuregemisch	0,03			<LOQ			0,02		0,00	<LOQ					
Königswasser	0,32			<LOQ			0,05	0,00	6,73	<LOQ					
HNO3	<LOQ			<LOQ			0,14	0,01	3,63	<LOQ					
	Hauptbestandteile des Lotmaterials														

Abb. 62: Zusammenfassung der Ergebnisse des Totalaufschlusses der Lotproben

Wiederfindungsrate der Lotbestandteile										
Lotproben	Cu[mg/g]		Pb[mg/g]		Ag[mg/g]		Ni[mg/g]		Sn[mg/g]	
	%ist	%soll	%ist	%soll	%ist	%soll	%ist	%soll	%ist	%soll
Probe1										
Sn (63%)/Pb(37%)										
HNO3			38,19	37,00					0,39	63,00
Säuregemisch			25,43	37,00					63,58	63,00
HCl			38,70	37,00					65,90	63,00
Königswasser			25,81	37,00					61,83	63,00
Probe10										
Ag(3,8%)/Sn(95,5%)/Cu(0,7%)										
HNO3	0,61	0,70			5,98	3,8			1,26	95,50
Säuregemisch	0,92	0,70				3,8			102,99	95,50
Königswasser	0,91	0,70				3,8			92,59	95,50
Probe Sn/Cu3										
Sn(97%)/Cu(3%)										
HCl	4,07	3,00							87,58	97,00
Säuregemisch	3,96	3,00							86,67	97,00
Probe5										
Sn(98%)/Cu(1%)/Ni(1%)										
Säuregemisch	0,96	1,00					0,03	1,00	108,09	98,00
HCl	0,94	1,00					0,06	1,00	108,22	98,00
Probe U										
Sn(96,5%)/Ag(3,5%)										
Säuregemisch						3,5			86,11	96,50
Königswasser						3,5			82,40	96,50
HNO3						3,5			1,44	96,50
	Hauptbestandteile des Lotmaterials									

Abb. 63: Wiederfindungsrate der Lotbestandteile

1.11.4 Leachingtest mit den Lotproben 1, 5, 10, SnCu3 und U

In allen Messlösungen lagen die Konzentrationen der zu bestimmenden Schwermetalle unter den LOQ's (Cu:1,33ppb, Pb:1,166ppb, Ag:0,3ppb, Ni:0,7ppb, Sn:0,14ppb). Ursache dafür könnte der Trispuffer sein, der keine ausreichenden Lösungseigenschaften für die Lotmaterialien aufweist.

1.11.5 Leachingtest mit der Bodenprobe U und den Lotproben 1, 5, 10, SnCu3 und U

In allen Messlösungen lagen die Konzentrationen der zu bestimmenden Schwermetalle unter LOQ. Dies zeigt, dass unter diesen schonenden Bedingungen keine Schwermetalle herausgelöst werden.

1.11.6 Leachingtest mit Boden A, Lotprobe SnCu3 und TCLP

Extraktionsmittel I&II

Beim Leachingtest mit Extraktionsmittel TCLP Ex.I lagen fast alle Konzentrationen unter LOQ, egal ob der Versuch mit oder ohne Bodenprobe durchgeführt wurde (siehe Abb. 64).

Beim Leachingtest mit Extraktionsmittel TCLP Ex.II ohne Bodenprobe, konnten geringe Mengen Blei und eine hohe Konzentration an Zinn detektiert werden. Allerdings beim Versuch mit Bodenprobe A konnten diese Schwermetallkonzentrationen nicht wiedergefunden werden. Dies lässt darauf schließen, dass der Boden gewisse komplexbildende Eigenschaften aufweist, die es möglich machen, die gelösten Schwermetalle zu binden. Dass man Cu nur bei den Versuchen mit Bodenmaterial findet lässt darauf schließen, dass diese Schwermetallkonzentrationen direkt aus dem Bodenmaterial kommen und nicht aus Lot SnCu3 herausgelöst wurde. Auch die hohen Mg Werte wurden nur beim Versuch mit Bodenproben gefunden.

Leaching TCLP 12.06.07 Mittelwerte mg geleachte Schwermetalle pro mg eingesetztes Lot																
Leachingtest Lot	Cu[mg/g]			Pb[mg/g]			Ag[mg/g]			Ni[mg/g]			Sn[mg/g]			
	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	
SnCu3_Ex1_1																
SnCu3_Ex2_1				0,237	0,095	40,187								105,924	30,604	28,892
Leachingtest Lot +Boden A																
A_SnCu3_Ex1_1	0,060	0,007	11,624							0,158	0,022	13,746				
A_SnCu3_Ex2_1	0,158	0,010	6,428													
Leachingtest Lot	Mo[mg/g]			Cr[mg/g]			Fe[mg/g]			Mn[mg/g]			Sb[mg/g]			
	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	
SnCu3_Ex1_1	0,0003	0,003	1043,911													
SnCu3_Ex2_1	0,034	0,020	59,105											1,358	0,160	11,748
Leachingtest Lot +Boden A																
A_SnCu3_Ex1_1										4,978	0,796	15,981				
A_SnCu3_Ex2_1	0,039	0,055	138,591							32,551	1,671	5,132				
Leachingtest Lot	Mg[mg/g]			Al[mg/g]			Zn[mg/g]			Cd[mg/g]						
	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD	MW	Stabw	%RSD				
SnCu3_Ex1_1	0,141	0,060	42,600													
SnCu3_Ex2_1				1,019												
Leachingtest Lot +Boden A																
A_SnCu3_Ex1_1																
A_SnCu3_Ex2_1	389,132	83,889	21,558				0,703	0,332	47,260							

Abb. 64: Ergebnisse des Leachingtests mit Lotprobe SnCu3, Boden A, TCLP. Ex.I&II

1.11.7 Säulen-Leachingtest mit Bodenproben A und B, Lotprobe 1 und TCLP

Extraktionsmittel Ex II

Egal ob 20mg, 50mg, oder 100mg Lotprobe 1 in den Boden eingebracht wurde, lagen alle Zinn Konzentrationen unter LOQ. Da beim Leachingtest mit TCLP Extraktionsmittel II und der Lotprobe SnCu3 gezeigt wurde, dass das TCLP Ex.II sehr wohl in der Lage ist, Zinn zu lösen, liegt der Schluss nahe, dass bei dem Säulenversuch das gelöste Zinn vom Boden gebunden wurde. Die gefundenen Bleikonzentrationen sind zwar sehr niedrig, aber man kann sehr wohl feststellen, dass sie mit steigender Einsatzmenge des Lotmaterials zunehmen. Zwischen der 1. und 2. Fraktion konnten keine Konzentrationsunterschiede festgestellt werden.

Säulenversuch Wiederfindungsrate Pb/Sn Lot						
	[mg] gefundenes Pb	[mg] eingesetztes Pb	% gefundenes Pb von eingesetztem Pb	[mg] gefundenes Sn	[mg] eingesetztes Sn	% gefundenes Sn von eingesetztem Sn
Säule A 20 1.Fraktion	0,00194	7,36300	0,02635			
Säule A 50 1.Fraktion	0,00506	19,83200	0,02550			
Säule A 100 1.Fraktion	0,01469	36,37100	0,04039			
Säule B 20 1. Fraktion	0,00061	7,95500	0,00768			
Säule B 50 1. Fraktion						
Säule B 100 1.Fraktion						
Säule A 20 2.Fraktion	0,00020	7,36300	0,00278			
Säule A 50 2.Fraktion	0,00393	19,83200	0,01981			
Säule A 100 2.Fraktion	0,00435	36,37100	0,01197			
Säule B 20 2. Fraktion	0,00047	7,95500	0,00591			
Säule B 50 2. Fraktion						
Säule B 100 2.Fraktion						

Abb. 65: Wiederfindungsrate Säulen-Leachingtest Lotprobe 1, Bodenproben A & B, TCLP Ex.II

1.11.8 Leachingtest mit Standardlösungen Sn/Pb/Cu/Ni/Ag und Bodenproben A und B

Alle gemessenen Schwermetallkonzentrationen lagen unter LOQ. Die maximale Konzentration der eingesetzten Standardlösungen lag für alle Elemente bei 1ppm. Da man nichts davon nach 24h schütteln mit den Bodenmaterialien wiederfinden konnte, kann man darauf schließen, dass alles von den Bodenbestandteilen gebunden werden konnte. Das verifiziert die Aussage über die Leachingtests mit Bodenmaterial und Lotproben, dass Böden herausgelöste Schwermetalle binden können, denn nun wurde gezeigt, dass sogar aus Standardlösungen nichts wiedergefunden werden konnte.

1.11.9 Leachingtest mit Standardlösung Sn/Pb und Bodenproben A und B

Alle gemessenen Zinn und Blei Konzentrationen lagen unter LOQ. Im Gegensatz zu den vorherigen Messungen lagen nun die eingesetzten Standardlösungen bei maximal 100ppm und trotzdem wurden alle Schwermetalle an das Bodenmaterial gebunden.

4 Zusammenfassung

Die vorliegende Diplomarbeit beschäftigt sich mit der Fragestellung, ob und wenn, in welchen Konzentrationen Schwermetalle aus Lotmaterialien, die in Böden eingebracht wurden, herausgelöst werden können. Seit der EU Verordnung RoHS (Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment), die 2006 in Kraft getreten ist, ist es verboten das bis dahin gängigste Lötmaterial, bestehend aus Zinn und Blei, zu verwenden, da insbesondere Blei als umweltbedenklich gilt. Lötstellen sind auf den Leiterplatten aller gängigen Elektrogeräte zu finden und so mussten geeignete bleifreie Alternativen entwickelt werden.

Dabei ist es aber nicht nur wichtig, dass die bleifreien Lotmaterialien die gleichen physikalischen Eigenschaften bei der Verarbeitung und Anwendung haben, es muss auch garantiert werden, dass diese keine Umweltgefährlichkeit aufweisen.

Um diese Frage zu klären, muss untersucht werden, was mit Schwermetallen passiert, wenn sie in die Umwelt eingebracht werden. In der vorliegenden Arbeit wurden vor allem die Löslichkeiten der Lotmaterialien untersucht, wenn sie davor in Bodenmaterial eingebracht wurden.

Die induktiv gekoppelte Plasmaemissionsspektrometrie ist als Spuren- und Multielementanalysemethode ein geeignetes und viel verwendetes Verfahren um Schwermetallkonzentrationen in Umweltproben zu detektieren. Um die geeigneten Parameter für die Bestimmung der Spurenelemente festzulegen, wurde eine Methodenentwicklung durchgeführt. Dazu gehören eine Linienselektion, die Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, die Reduktion der spektralen und nichtspektralen Störungen und der durch geeignete Standardreihen bestimmte Messbereich.

Für die zu untersuchenden Elemente (Sn, Cu, Ag, Pb, Ni, Mo, Co, Cr, Zn, Fe, Mn, Sb, Mg, Al, Cd) konnten die geeigneten, störungsfreien Messlinien gefunden werden und Bestimmungsgrenzen im ppb Bereich erreicht werden.

Die untersuchten Materialien bestanden einerseits aus vier Bodenproben, die im Raum Wien gezogen wurden, und andererseits aus dem gängigen Zinn/Blei Lot und vier weiteren bleifreien Lotmaterialien.

Zuerst wurden die Boden- und Lotproben auf ihren Gesamtgehalt an Schwermetallen untersucht. Dazu mussten die geeigneten Aufschlussverfahren gefunden werden, die aus den Proben alle enthaltenen Schwermetalle in Lösung bringen können. Zum Totalaufschluss der Bodenproben wurden ein Säureauszug und ein Mikrowellenaufschluss durchgeführt. Die Größenordnungen stimmen bei allen Proben und Elementen überein, allerdings weichen die

Ergebnisse beim Säureauszug zwischen konzentrierten Proben und den 1:100 verdünnten Lösungen ab. Dies liegt wohl an Matrix- bzw. Viskositätseffekten der konzentrierten Proben.

Die Lotmaterialien wurden mit verschiedenen Säuren und ihren Mischungen aufgeschlossen. Die Wiederfindungsraten der Lotbestandteile liegen in dem Größenordnungsbereich zwischen 75 und 130 Prozent, lediglich bei dem Aufschluss mit HNO_3 findet man wie erwartet ausschließlich Silber als Lotbestandteil.

Um das Löseverhalten der Lotmaterialien zu bestimmen wurden verschiedene Leachingtests durchgeführt.

Unter schonenden Bedingungen, bei denen Trispuffer oder destilliertes Wasser als Lösemittel eingesetzt wurde, konnten weder beim Löseversuch mit reinem Lotmaterial noch nach Einbringung in die Bodenprobe, Schwermetallkonzentrationen quantitativ detektiert werden.

Ein häufig angewendetes Verfahren zur Bestimmung toxischer Materialien in Umweltproben ist das so genannte TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) Verfahren, bei dem gepufferte Essigsäure als Lösemittel eingesetzt wird. Bei dem TCLP Test des reinen Zinn/Kupfer Lotes konnten Spuren von Blei und Kupfer und hohe Konzentrationen Zinn gefunden werden, allerdings nach Einbringung des Lotmaterials in die Bodenproben, lagen alle Konzentrationen allerdings unter den quantifizierbaren Grenzen. Analoge Ergebnisse zeigten sich bei der Einbringung des verbotenen Zinn/Blei Lotes in die Bodenproben. Sogar als die Bodenproben mit Standardlösungen von Zinn und Blei im 100ppm Bereich versetzt wurden, lagen alle detektierten Konzentrationen unter dem Limit of Detection.

Die Schlussfolgerung aus den vorliegenden Ergebnissen ist, dass Bodenmaterial in der Lage ist, sehr hohe Konzentrationen an Schwermetallen zu binden und somit anzureichern.

Dies bedeutet aber nicht, dass die eingebrachten Schwermetalle durch die Bindung an die Bodenbestandteile ihre Umweltgefährlichkeit verlieren, denn durch sekundäre Verlagerungsprozesse des Bodenmaterials können die Schwermetalle überall angereichert werden und bei Übersättigung des Bodens oder Änderung der physikalischen Bedingungen wieder an den Ökokreislauf abgegeben werden.

Daher sollten weiterführende Lösungstests angedacht werden, die die tatsächliche Kontamination der Bodenmaterialien analytisch nachweisbar machen.

5 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Cross-flow Zerstäuber [7].....	9
Abb. 2: Scott Zerstäuberkammer [7]	11
Abb. 3: Zyklonkammer [7]	11
Abb. 4: Hochfrequenzgenerator [7]	12
Abb. 5: Temperaturzonen des Plasmas [7]	13
Abb. 6: Spektroskopische Zonen im Plasma [7].....	16
Abb. 7: Beobachtungsrichtungen des Plasmas radial und axial [7]	17
Abb. 8: Schematischer Aufbau eines Echelle-Spektrometers	19
Abb. 9: Wechselbeziehungen zwischen den Sphären (frei nach [62])	21
Abb. 10: Gitter von Tonmineralien [67].....	28
Abb. 11: Quarz und Silikate mit anderswertigen Zentralatomen [67]	29
Abb. 12: Tonmineralien als Ionenaustauscher [67]	29
Abb. 13: Nitrathaushalt im Boden [67].....	32
Abb. 14: Mögliche Emissionslinien für die Linienselektion	48
Abb. 15: gemessene Standardlösungen für die Linienselektion	48
Abb. 16: Störungsfreie Pb 220,353 Linie vergrößert mit Untergrundkorrektur für 50ppm Pb.	49
Abb. 17: Störungsfreie, gewählte Cu 324,754 Linie für 10ppm Cu	50
Abb. 18: Vergrößerung der gewählten, störungsfreien Cu 324,754 Linie für 10ppm Cu	50
Abb. 19: leicht gestörte Ag 338,289 Linie für 10ppm Ag durch einen Tb Peak links.....	51
Abb. 20: Vergrößerung einer leicht gestörten Ag 338,289 Linie für 10ppm Ag durch einen Tb Peak links	51
Abb. 21: störungsfreie gewählte Ag 328,068 Linie für 10ppm Ag	52
Abb. 22: Vergrößerung der störungsfreien Ni221,647 Linie für 10ppm Ni	52
Abb. 23: Sn 189,929 Linie für 100ppm Sn	53
Abb. 24: Sn 283,999 Linie, leicht gestört durch einen Chrom Peak für 100ppm Sn	53
Abb. 25: störungsfreie Sn 242,170 Linie für 100ppm Sn.....	54
Abb. 26: gestörte Mo 281,615 Linie durch unregelmäßigen Untergrund für 5ppm Mo	54
Abb. 27: störungsfreie Mo 203,844 Linie für 5ppm Mo	55
Abb. 28: stark gestörte Cr 267,716 Linie für 5ppm Cr.....	55
Abb. 29: störungsfreie Cr 267,716 Linie für 5ppm Cr.....	56
Abb. 30: störungsfreie Co 228,616 Linie für 5ppm Co	56
Abb. 31: störungsfreie Co 230,786 Linie für 5ppm Co	57
Abb. 32: gestörte Co 238,892 Linie für 5ppm Co	57
Abb. 33: Vergrößerung der gestörten Co 238,892 Linie für 5ppm Co.....	58

Abb. 34: störungsfreie Fe 259,940 Linie für 5ppm Fe	58
Abb. 35: störungsfreie Mn 294,920 Linie für 5ppm Mn	59
Abb. 36: stark gestörte Sb 231,147 Linie für 5ppm Sb.....	60
Abb. 37: ausgewählte Sb 206,833 Linie für 5ppm Sb	60
Abb. 38: ungestörte Mg 285,213 Linie für 5ppm Mg	61
Abb. 39: gewählte Al 308,215 Linie für 5ppm Al	61
Abb. 40: störungsfreie Zn 213,856 Linie für 5ppm Zn	62
Abb. 41: störungsfreie Cd 214,438 Linie für 5ppm Cd	62
Abb. 42: Zusammenfassung der selektierten Linien inkl. Background Correction (BGC) Werte	63
Abb. 43: Nachweisgrenzen LOD der selektierten Emissionslinien.....	67
Abb. 44: Messbereich zwischen LOQ und höchstem Standard	68
Abb. 45: verwendete Reagenzien	73
Abb. 46: Bodentypenkarte Stadt Wien und Umgebung [56].....	74
Abb. 47: physikalische Parameter der Böden A, B, S, U	75
Abb. 48: Programme des Mikrowellenveraschungsgeräts	75
Abb. 49: Standardreihen für Mikrowellentotalaufschluss der Bodenproben.....	76
Abb. 50: Standardreihen für Säureauszug der Bodenproben	77
Abb. 51: Zusammensetzung der verwendeten Lotproben	77
Abb. 52: Übersicht eingesetzter Säuren für den Totalaufschluss der Lotproben	78
Abb. 53: Standardreihe für Totalaufschluss der Lotproben.....	78
Abb. 54: Standardreihen für den Leachingversuch der Lotproben mit Trispuffer.....	79
Abb. 55: Standardreihen für Leachingtest mit den Lotproben und Boden U.....	79
Abb. 56: Standardreihen für Leachingtest Lotprobe SnCu3, Boden A, TCLP Ex.I&II	80
Abb. 57: Standardreihen für Leachingtest Lotprobe 1, Boden A & B, TCLP Ex.II.....	81
Abb. 58: Standardreihen für Leachingtest Boden A & B mit Standardlösungen	82
Abb. 59: Standardreihen für Leachingtest mit Standardlsg Sn/Pb und Bodenproben A und B	82
Abb. 60: Ergebnisse Mikrowellentotalaufschluss Bodenproben A, B, S, U.....	83
Abb. 61: Ergebnisse Säureauszug der Bodenproben A, B, S, U	84
Abb. 62: Zusammenfassung der Ergebnisse des Totalaufschlusses der Lotproben	85
Abb. 63: Wiederfindungsrate der Lotbestandteile	86
Abb. 64: Ergebnisse des Leachingtests mit Lotprobe SnCu3, Boden A, TCLP. Ex.I&II.....	87
Abb. 65: Wiederfindungsrate Säulen-Leachingtest Lotprobe 1, Bodenproben A & B, TCLP Ex.II	88

6 Literaturverzeichnis

- [1] L.J.Turbini, G.C.Munie, D. Bernier, J. Gamalski, D.W. Bergman, Examining the environmental impact of lead-free soldering alternatives, Electronics Packaging Manufacturing, IEEE Transactions on, Volume 24, Issue 1, (2002), 4-9
- [2] T. A. Woodrow, Reliability and Leachate Testing of Lead-Free Solder Joints, http://www.fed.de/downloads/woodrowpaper_ipc2002.pdf, Stand 18.10.2011
- [3] J. D. Lincoln, O. A. Ogunseitan, A. Shapiro, J-D. M. Saphores' Leaching Assessments of Hazardous Materials in Cellular Telephones, *Environ. Sci. Technol.*, 41, (2007), 2572–2578
- [4] A. Montaser, D. Golightly, Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectroscopy, VCH, New York, (1987)
- [5] S. Greenfield, I Jones, C. Berry, High-pressure plasmas as spectroscopic emission sources, *Analyst*. 89 (1964), 713-720
- [6] C. Boss, K. Fredeen, Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, Perkin Elmer, USA, (1997)
- [7] J. Nölte, ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker, Wiley-VCH, Weinheim, (2002)
- [8] Y. Fujishiro, M. Kubota, R. Ishida, A study of designs of a cross flow nebulizer for ICP atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta*. 39B (1984) 617-620
- [9] J. Novak, D. Lillie, A. Boorn, R. Browner, Fixed grossflow nebulizer for use with inductively coupled plasmas and flames. *Anal. Chem.* 52 (1980) 576-579
- [10] R. Thomas, C. Anderau, Evaluation of an ultrasonic nebulizer using sequential ICP instrumentation, *At. Spectrosc.* 10 (1989) 71-73
- [11] W. Drews, Flüssigzerstäubung durch Ultraschall, *Elektronik*, (1979) 83-86
- [12] B. Welz, Atomabsorptionsspektrometrie, 3. Aufl., Weinheim, (1983), 267-279
- [13] M. Sperling, Optimierung der Anregungsbedingungen in einem induktiv gekoppelten Plasma für die Atomemissionsspektrometrie, Dissertation Universität Hamburg (1986)
- [14] International unit of pure and applied chemistry – Analytical chemistry division, Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis – V Radiation sources, *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985), 1453-1490
- [15] P.W. J. M. Boumans (Hrsg), Inductively coupled plasma emission spectroscopy Part 1, Methodology, Instrumentation and Performance, Wiley, New York, (1987)
- [16] S. R. Koirtyohann, J. S. Jones, D. A. Yates, Use of spatial emission profiles and a nomenclature system as aid in interpreting matrix effects in the low-power argon inductively coupled plasma, *Spectrochim. Acta*. 36B (1981), 49-59

- [17] L. A. Fernando, N. Kovacic, Axial distribution of analyt emission in inductively coupled argon plasma, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985), 547
- [18] I. B. Brenner, A. Zander, M. Cole, A. Wiseman, Comparison of axially and radially viewed inductively coupled plasma for multi-element analysis, effect of sodium and calcium, *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1997), 897-906
- [19] Perkin Elmer Corporation, Manual Plasma 400, Norwalk, USA, (1989)
- [20] T. W. Barnard, M. I. Crockett, J. C. Ivaldi, P.L. Lundberg, Design and evaluation of an Echelle grating optical system for ICP-OES, *Anal. Chem.* 65 (1993), 1225-1230
- [21] P. N. Keliher, C. C. Wohlers, Echelle grating spectrometers in analytical spectrometry, *Anal. Chem.* 48 (1976), 333A-340A
- [22] S. W. McGeorge, Imaging systems: detectors of the past, resent and future, *Spectrosc. Int.* 2, [4] (1987), 26-32
- [23] J. D. Ingle, S. R. Crouch, Signal-to-noise ratio characteristics of photomultipliers and photodiodes, *Anal. Chem.* 44, (1972), 1709
- [24] J. Nölte, Maßnahmen zur Verbesserung von Richtigkeit und Wiederholbarkeit mit einem Array-ICP-Emissionsspektrometer, in B. Welz, „CANAS '95“, Überlingen 1995
- [25] Perkin-Elmer, Optima 3000 Family Hardware Guide, Perkin Elmer Corporation, USA, 1997
- [26] M. Keskinen, J. Valkama, End-of-Life challenges of printed electronics, *Sustainable Systems and Technology*, 2009. ISSST '09. IEEE International Symposium on, (2009), 1-5
- [27] E. B. Smith, Environmental Impacts and Toxicity of Lead Free Solders, http://leadfree.ipc.org/files/RoHS_16.pdf, Stand 18.10.2011
- [28] N. Wieberneit, P. Heitland, Applications of ICP-OES with a New Argon-Filled CCD Spectrometer Using Spectral Lines in the Vacuum, *Applied Spectroscopy Ultraviolet Spectral Range*, Volume 55, Issue 5, (2001), 598-603
- [29] R. Deger, Einfache Bestimmung spektraler Störeinflüsse bei der ICP-Sequenzanalyse am Beispiel der Matrixelemente Fe, Cr, Cu, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 311 (1982),94-97
- [30] J. Dawson, R. Snook, and W. Price, Background and background correction in analytical atomic spectrometry - Part1. emission spectrometry - A tutorial review. *J. Analy. At. Spectrom.* 8 (1993) 517-537
- [31] Xiao-Guo Maa, Zhan-Xia Zhang, Application of wavelet transform to background correction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 485 (2003) 233–239

- [32] E. van Vee, S. Bosch, and M. de Loos-Vollebregt, Kalman filtering approach to inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochim. Acta.* 45B (1992), 829-846
- [33] J. Ivaldi, J. Tyson, Performance evaluation of an axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochim. Acta.* 50B (1995) 207-1226
- [34] M. Stepan, P. Musil, E. Poussel, and J. Mermet, Matrix-induced shift effects in axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochim. Acta.* 56 B (2001) 443-453
- [35] M. Tripkovic and I. Holcajtner-Antunovic, Study of matrix effect of easily and non-easily ionizable elements in an inductively coupled argon plasma. Part 1. *Spectroscopic Diagnostics. J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 349-357
- [36] B. Bidic, V. Hudnik, Matrix effects of potassium chloride and phosphoric acid in argon inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994), 53-57
- [37] M. Thompson, M. Ramsey, and B. Coles, Interactive matrix matching: A new method of correcting interference effects in inductively coupled plasma spectrometry. *Analyst.* 107 (1982) 1283-1288
- [38] G. Wallace, Some considerations on the selection of an internal standard for ICP emission spectrometry. *At. Spectrosc.* 5 (1984) 5-9
- [39] F. Kanz, Elementbestimmung im menschlichen Knochen mittels induktiv gekoppelter Plasma-Atomemissionsspektrometrie, Dissertation, (2005), 39-41
- [40] P. Boumans and J. Vrakking, Detection limits in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: an approach to the breakdown of the ratios of detection limits reported for different equipments. *Spectrochim. Acta.* 40B (1985) 1437-1446
- [41] S. Kromidas, *Validierung in der Analytik*, Wiley-VCH, Weinheim (1999)
- [42] K. Doerffel, Assuring trueness of analytical results, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 348 (1994) 183-187
- [43] M. Gouzaard, M. de Loos-Vollebregt, Characterization of noise in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochim. Acta.* 45B (1990) 887-901
- [44] E. Prichard, G.M. Mackay, J. Ponit (Eds), *Inorganic analytes, sample preparation in trace analysis: A structure approach to obtaining reliable results*, Royal Society of chemistry, Cambridge, (1996), Chapter 3
- [45] R. Al-Merey, M. S. Al-Masri and R. Bozou, Cold ultrasonic acid extraction of copper, lead and zinc from soil samples, *Anal. Chim. Acta* Volume 452, Issue 1, (2002), 143-148
- [46] X. Ma, Y. Li, Determination of trace impurities in high-purity zirconium dioxide by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using microwave-assisted

- digestion and wavelet transform-based correction procedure, *Anal. Chim. Acta* 579 (2006) 47–52
- [47] J.Huang, D.Goltz, F.Smith, A microwave dissolution technique for the determination of arsenic in soils, *Talanta*, Volume 35, Issue 11, (1988), 907-908
- [48] Z.Mester, M.Angelone, C.Brunori, C.Cremisini, H.Muntau, R.Morabito, Digestion methods for analysis of fly ash samples by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, Volume 395, (1999), 157-163
- [49] H. Schönbuchner, Untersuchung zu Mobilität und Boden-Pflanze-Transfer von Schwermetallen auf/in uranhaltigen Haldenböden, Dissertation, (2002), 13-15
- [50] S. Nakashima, R.E. Sturgeon, S.N. Willie and S.S. Berman, Acid digestion of marine samples for trace element analysis using microwave heating, *Analyst* 113, (1988), 159-163
- [51] ISO, Soil quality, Extraction of trace elements soluble in aqua regia, ISO 11466, (1995)
- [52] J.Sastre, A.Sahuquillo, M.Vidal, G.Rauret, Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction, *Anal. Chim. Acta*, Volume 462, Issue 1, (2002), 59-72
- [53] B. Christian, D. Turner and A. Romanov, Leaching of Lead and Other Elements from Portable Electronics, <http://www.rohsusa.com/papers/Leachingpaper1.pdf>, Stand 18.10.2011
- [54] J. R. Bacon, I. J. Hewitt and P. Cooper, Reproducibility of the BCR sequential extraction procedure in a long-term study of the association of heavy metals with soil components in an upland catchment in Scotland, *Science of the total environment*, Volume 337, Issue 1-3, (2005), 191-205
- [55] M.Hämmann, A. Desaulles, Probenahme und Vorbereitung für die Untersuchung der Schadstoffbelastung in Böden, Handbuch, herausgegeben vom Bundesamt für Umwelt, Wald und Landwirtschaft, 2003, S.18-26
- [56] Quelle: Homepage des Lebensministeriums
http://gis.lebensministerium.at/eBOD/frames/index.php?PHPSESSID=8ce2287b16dabe5d9f651de48275949c&145=true&gui_id=eBOD (<http://bodenkarte.at>)
Stand: 8. Oktober 2011
- [57] N. Cool, M.-C. Turmel, W. H. Hendershot, A digestion method for trace metals recovery from oil and grease contaminated soils, Division S-2, published in *Soil Sci. Am.J.* 64:609-612 (2000)
- [58] TAUW Umwelt GmbH Mannheim, Moers, Berlin, Materialien zur Altlastenbehandlung 1/96, Immobilisierung von Schadstoffen in Altlasten, Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, <http://www.umwelt.sachsen.de/de/wu/umwelt/lfug/lfug->

internet/veroeffentlichungen/verzeichnis/Abfall-Altlasten/Salfaweb/salfaweb-
nt/berichte/mza1_96/mza1_96.html , Stand 09.10.2011

- [59] P. Kreiner, Wiener Bodenbericht 2003, Untersuchung des Wiener Bodens auf Schwermetalle und polyaromatische Kohlenwasserstoffe, Magistrat der Stadt Wien, MA 22 – Umweltschutz, Heft 70/2004, <http://www.magwien.gv.at/ma22/umwlabor.htm> Stand 08.10.2011
- [60] K.-E. Rehfuess, Waldböden: Entwicklung, Eigenschaften und Nutzung, 2.Aufl., Hamburg, Parey (1990)
- [61] W. Frey, R. Lössch, Lehrbuch der Geobotanik: Pflanze und Vegetation in Raum und Zeit, Stuttgart, Fischer (1998)
- [62] C. Alewell, Grundlagen der Bodenkunde, Uni Basel, http://pages.unibas.ch/environment/Studium/Lect_HS09/Bodenkunde/Kap_1_Einfuehrung.pdf, (Stand 27.10.2011)
- [63] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Einführung in die Aufgaben der Bodenkartierung, http://bfw.ac.at/300/pdf/Einfuehrung_Bodenkartierung.pdf, (Stand 27.10.2011)
- [64] W. Harms, Huminstoffkontinuen – eine unbestimmbare Matrix, Dissertation (2005), <http://oops.uni-oldenburg.de/volltexte/2006/102/pdf/harhum05.pdf>, (Stand 27.10.2011)
- [65] R. Nieder, Bodenchemische Versuche, (2009) <http://www.soil.tu-bs.de/lehre/Bachelor-Labormethoden/2010/2009.Skript.Bodenchemie.pdf>, (Stand 27.10.2011)
- [66] R. Horn und T. Junge, Wege zur langfristig sicheren Abdichtung von Mülldeponien mit mineralischen Dichtschichten, (2002) http://www.deponiestief.de/pdf/fachlit_pdf/2002KA_icp_horn.pdf, (Stand 27.10.2011)
- [67] R. Blume, D. Wiechoczek, Studienmaterialien für Umweltwissenschaften, Bodenchemie, <http://www.chemieunterricht.de/dc2/boden/boden.htm>, (Stand 27.10.2011)
- [68] Technische Universität Münster, Bodenchemische Prozesse, http://www.hydrologie.bv.tum.de/files/teaching/bodenkunde/05_Bodenchemische_Prozesse.pdf, (Stand 27.10.2011)
- [69] H. Parlar, D. Angerhöfer, Chemische Ökotoxikologie, 2. Aufl., Berlin, Springer (1995)
- [70] M. Bahadir, H. Parlar, M. Spiteller, Springer Umweltlexikon, Springer (2000)
- [71] B. J. Alloway, Schwermetalle in Böden: Analytik, Konzentration, Wechselwirkungen, Springer (1999)
- [72] K. E. Lorber, Entwicklung der Abfalldeponierung in Österreich, <http://iae.unileoben.ac.at/download/skripten/landfill/Abfalldeponierung.pdf>, (Stand 27.10.2011)
- [73] M. Ossberger, Geschichte der Abfallwirtschaft in Österreich, Diplomarbeit, (1997)

- [74] A. G. Herrmann ; H. Röthemeyer, Langfristig sichere Deponien : Situation, Grundlagen, Realisierung ; 61 Tabellen, Berlin, Springer (1998)
- [75] H. Grech, Ch. Rolland, Stand der Abfallbehandlung in Österreich in Hinblick auf das Jahr 2004, Umweltbundesamt 2001, <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/BE182.pdf>, (Stand 27.10.2011)
- [76] B. Müller, J. Giegrich, Beitrag der Abfallwirtschaft zur nachhaltigen Entwicklung in Deutschland, Fallbeispiel Elektro- und Elektronikgeräte, (2005), http://www.bmu.de/files/abfallwirtschaft/downloads/application/pdf/ifeu_abfallw_elektro.pdf (Stand 27.10.2011)

7 Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name Marlene FRÖHLICH
 geboren 20. Februar 1982 in Wien
 Familienstand ledig
 E-Mail marlene.froehlich1@chello.at

Bildungsweg

1992 - 2000 BG/BRG III Kundmanngasse - neusprachlicher Zweig
 2000 Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Wien
 Schwerpunkt: Anorganische und Analytische Chemie
 2004 Werkvertrag am Pharmazeutischen Institut der Universität Wien (Univ.Prof. Dr. Ch. Noe)
 2006 Beginn der Diplomarbeit am Institut für Analytische Chemie - Arbeitsgruppe Atomspektrometrie (Univ. Prof. Dr. I. Steffan)
 Thema: Untersuchung von bleifreien Lotmaterialien in Hinblick auf ihre Umweltverträglichkeit
 2007 Praktikumsbetreuung im SS 2007 (Tutorium) am Institut für Organische Chemie der Universität Wien - Praktikum für Biologen und Molekularbiologen

Besondere Kenntnisse & Sonstiges

Sprachen Englisch: fließend in Wort und Schrift
 Französisch, Italienisch: Grundkenntnisse in Wort und Schrift
 EDV Microsoft Office
 Internet