

## **Analyse von Schwebstoffen aus natürlichen Gewässern: Vergleich zwischen Dünnsfilm-RFA und ICP-OES**

R. Wehausen & B. Schnetger

(Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM), Universität Oldenburg, Postfach 2503, D-26111 Oldenburg)

### **Einleitung**

Dünnsfilm-RFA Anwendungen zur Analyse von Umweltproben sind in der Vergangenheit mehrfach beschrieben worden. Die meisten dieser Methoden wurden für die Analyse von Aerosolen erstellt (z. B. Gilfrich et al., 1973; Eberspächer & Schreiber, 1976; Dzubay, 1977; Quisefit et al., 1994). Einige Arbeiten befaßten sich mit der Analyse von Schwebstoffen aus Flüssen (Hellmann und Bruns, 1968; Hellmann, 1970; Laskowski et al., 1975) wie auch aus dem marinen Bereich (Cann & Winter, 1971; Baker & Piper, 1976; Vanderstappen & Van Grieken, 1976). Gemeinsame Vorteile dieser Methoden sind, daß sie 1. zerstörungsfrei sind, 2. aufgrund der einfachen Probenvorbereitung (meistens nur Filtration, Trocknen und Wiegen) schnell sind, und 3. wenig Probenmaterial erfordern. Ein Schwachpunkt bei der Analyse von partikulärem Material sind die schon vielfach beschriebenen Korngrößeneffekte (z. B. Claisse & Samson, 1962; Lubecki et al., 1968; Berry et al., 1969). Laut den Arbeiten von Berry et al. (1969), Criss (1976) und Holmes (1981) wird deshalb empfohlen, eine partikelbezogene Matrixkorrektur vorzunehmen. Da aber hierfür Informationen über die vorliegenden Minerale sowie über die Partikelgrößen erforderlich sind, erscheint es aus unserer Sicht wenig praktikabel, eine solche Korrektur bei der Analyse von Schwebstoffen anzuwenden.

Im folgenden beschreiben wir eine Dünnsfilm-RFA Methode, ähnlich derer von Baker und Piper (1976), zur Messung der Hauptelemente Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na und K in Schwebstoffen natürlicher Gewässer. Die Anwendbarkeit der Methode, auch ohne Korrektur der Korngrößeneffekte, wird anhand eines Vergleichs mit den Ergebnissen von ICP-OES Messungen nach Säureaufschluß gleicher Proben getestet. Die dafür verwendeten Proben stammen aus dem Niedersächsischen Wattenmeer, südlich Spiekeroogs, aus Haaren (Oldenburg), Hunte, Jade und Weser.

### **Beschreibung der Dünnsfilm-RFA Methode**

#### *Theorie*

Bei der Dünnsfilm-RFA werden Meßproben verwendet, die bezüglich der anregenden Primär- wie auch der Sekundärstrahlung „unendlich dünn“ sind. Das bedeutet, daß die in der Probe erzeugte charakteristische Strahlung in diesem Idealfall die Probe unvermindert verläßt.

Allgemein läßt sich die Veränderung der Intensität der charakteristischen Strahlung eines Elements in einer Probe mit der Dicke  $t$  anhand folgender von Gunn (1967) vorgeschlagener For-

mel beschreiben:

$$dI = k \left( \frac{1}{\sin\phi} \right) I_0 \cdot e^{-\left\{ \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{\lambda, \text{pri}} \cdot \frac{1}{\sin\phi} + \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{\lambda, \text{L}} \cdot \frac{1}{\sin\psi} \right\} \rho t} dt, \text{ wobei} \quad (1)$$

$\rho$  = Dichte der Probe in  $\text{g/cm}^3$

$\phi$  = Winkel zwischen Primärstrahl und Probenebene (Einfallswinkel)

$\psi$  = Winkel zwischen Probenebene und sekundärem Strahl (Beobachtungswinkel)

$\lambda, \lambda_{\text{pri}}, \lambda_{\text{L}}$  = Primär- und Analytlinien-Wellenlängen

$(\mu/\rho)_{\lambda}$  = Massenabsorptionskoeffizient der Probe bei einer Wellenlänge  $\lambda$  [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]

$t \cdot 1/\sin\phi, t \cdot 1/\sin\psi$  = Weglänge von primärem bzw. sekundärem Strahl

$k$  = Konstante für die gewählten Meßbedingungen

Wenn eine Probe sehr dünn ist ( $t \rightarrow 0$ ), kann der obige Ausdruck in den geschwungenen Klammern vernachlässigt werden, so daß sich folgendes ergibt:

$$dI = k \frac{1}{\sin\phi} I_0 dt \quad \text{oder} \quad \Delta I = k \frac{1}{\sin\phi} I_0 \Delta t. \quad (2)$$

Für eine konstante (Proben-) Fläche ist  $\Delta n$  proportional zu  $\Delta t$ , wobei  $n$  die Anzahl der Analyt-atome in der dünnen Schicht ist. Damit ergibt sich

$$\Delta I = k \frac{1}{\sin\phi} I_0 \Delta n. \quad (3)$$

Demnach ist der Intensitätszuwachs bei dünnen Filmen proportional zur Anzahl der Analyt-atome und damit proportional der Absolutmenge an Analyt. Bei konstanten apparativen Bedingungen (Primärstrahlintensität  $I_0$  und Einfallswinkel  $\phi$ ) vereinfacht sich die Gleichung schließlich zu

$$\Delta I = k' \cdot \Delta n. \quad (4)$$

Man erhält also beim Auftragen der Intensitäten gegen die Absolutgehalte lineare Kalibrierfunktionen, sofern die notwendigen Kriterien erfüllt sind. Nach Rhodes (1973) sind die Kriterien für eine „unendlich dünne“ Probe erfüllt, wenn

$$m\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \leq 0,1, \quad (5)$$

wobei  $m$  die Flächendichte (oder Belegungsdichte) in  $\text{g}/\text{cm}^2$  und  $\mu/\rho$  die Summe der Massenabsorptionskoeffizienten der Probe in  $\text{g}/\text{cm}^2$  für sowohl primäre als auch sekundäre Strahlung ist.

Auch wenn Gleichung (5) erfüllt ist, kann es im Realfall noch zur Absorption von Strahlung kommen, z.B. beim Vorliegen diskreter Partikel, die in ihrem Durchmesser das Kriterium einer "unendlich dünnen" Probe überschreiten können. In einem solchen Fall spricht man von Korngrößeneffekten.

#### *Probenpräparation*

Die Kalibrierproben für die Dünnschicht-RFA wurden in ähnlicher Weise gewonnen wie bereits von Baker & Piper (1976) beschrieben, und zwar unter Verwendung von Geostandards. Ein Vorteil dieser Art der Kalibrierprobenherstellung liegt in der Möglichkeit, den zu untersuchenden Schwebstoffen in der Zusammensetzung ähnelnde Standards auswählen zu können. Zudem ist die Probenpräparation für Kalibrierproben und Schwebstoffproben nahezu gleich. Verwendet wurden die Geostandards DR-N, GSR-5, MAG 1 und W 2 (Beschreibung und Zusammensetzung siehe Govindaraju, 1994) sowie die hausinternen Referenzproben TW-TUC (Tonschiefer) und GD-Gö (Grauwacke). Zwischen 1 und 6 mg der jeweiligen Standards wurden in destilliertem Wasser suspendiert und mittels Vakuum-Filtration auf vorgewogene Nuclepore-Polycarbonatfilter mit  $0,4 \mu\text{m}$  Porenweite gebracht. Anschließend wurden die Filter bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet und erneut gewogen, um die genaue Probenbelegung zu ermitteln.

Die natürlichen Wasserproben wurden durch  $300 \mu\text{m}$  Gaze vorfiltriert und dann in gleicher Weise filtriert wie oben beschrieben. Proben aus dem marinen Bereich wurden im Anschluß an die Filtration mit 10-20 ml dest. Wasser gespült, um das Meersalz zu entfernen. Die schwebstoffbeladenen Filter wurden ebenfalls bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet.

#### *Messung der Filter*

Zur Messung wurden die probenbelegten Filter, wie in Abb. 1 gezeigt, mittels einer  $6,3 \mu\text{m}$  Polypropylenfolie (Somar Spectro-Film) in den Probenhalter eingespannt. Der Probenhalter ist so gefertigt, daß er genau in die spektrometereigenen Probenbecher paßt. Der Durchmesser der Filter beträgt 47 mm, wobei die probenbelegte Fläche einen Durchmesser von 43 mm besitzt und somit  $14,52 \text{ cm}^2$  groß ist. Es wurde eine Probenmaske von 37 mm verwendet. Die weiteren Meßparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Messungen wurden an einem PW 2400, bestückt mit einer Rh-Röhre, durchgeführt.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Methode wurden Wiederholungsmessungen von Filtern durchgeführt. Dazu verblieben die Filter zwar in der Einspannvorrichtung, wurden je-

doch jeweils zwischen den Messungen aus dem Spektrometer aus- und wieder eingeschleust, um den Fehler, der sich aus kleinen Veränderungen an Filter und Haltefolie ergibt, mitzufassen. Die RSD-Werte sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt.

### *Erstellen der Kalibrierfunktionen*

Beim Erstellen der ersten Kalibrierfunktionen fiel auf, daß je nach verwendetem Standard eine unterschiedliche Empfindlichkeit (Steigung) erreicht wurde. Um den hierbei vermuteten Einfluß der Korngrößeneffekte näher zu untersuchen, wurden Kalibrierkurven von Standards mit verschiedenen Zusammensetzungen und unterschiedlichen Korngrößen erstellt. Entsprechend der Aufarbeitungsprozedur wurden vier verschiedene Abstufungen erreicht:

- I) Die unbehandelten Standards, die in der Regel Korngrößen  $\leq 125 \mu\text{m}$  aufweisen.
- II) Für 30 Minuten im Achatmörser bearbeitete Standards mit Korngrößen  $\leq 50 \mu\text{m}$ .
- III) Für eine Stunde in der Retsch-Mikromühle gemahlene Standards mit Korngrößen  $\leq 30 \mu\text{m}$ .
- IV) Für zwei Stunden, suspendiert in Isopropanol, in der Retsch-Mikromühle gemahlene Standards mit Korngrößen  $\leq 15\text{-}20 \mu\text{m}$ .

Kalibrierfunktionen, erstellt anhand unterschiedlich aufgearbeiteter Standards, sind beispielhaft für  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Abb. 2 dargestellt. Auffallend ist, daß feiner gemahlene Standards steilere Kalibrierfunktionen (größere Empfindlichkeiten) liefern als Standards, die weniger intensiv gemahlen wurden. Außerdem sind bei gleicher Aufarbeitungsprozedur zusätzlich Unterschiede zwischen den verschiedenen Referenzproben erkennbar, die sich anhand ihrer unterschiedlichen mineralogischen Zusammensetzung erklären lassen. Bei dem schwereren Element Fe wirken sich Korngrößeneffekte oder mineralogische Effekte weniger stark aus, denn Absorption und Beugung sind bei der energiereicheren Strahlung schwächer.

Werden alle Standards in gleicher Weise nach der zuletzt beschriebenen Prozedur IV aufgearbeitet, so lassen sich befriedigende Kalibriergraden erstellen (Abb. 3, Tab. 2), sofern die kritische Belegungsdichte (Beschreibung im folgenden Abschnitt) berücksichtigt wird. Die hierbei erhaltenen Daten wurden außerdem zur Ermittlung der Reststandardabweichungen der Kalibrierfunktionen ( $\text{SD}_y$ ), die ein Maß für die Streuung ihrer Werte in Richtung der Ordinate darstellen, herangezogen werden. Sie sind in Tabelle 2 aufgeführt.

### *Ermittlung der kritischen Belegungsdichte ( $m_{\text{krit}}$ )*

Die kritischen Belegungsdichte  $m_{\text{krit}}$  ist derjenige Wert für  $m$ , für den Gleichung (5) genau 0,1 ergibt:

$$m_{\text{krit}} \left( \frac{\mu}{\rho} \right) = 0,1 . \quad (6)$$

Die kritischen Belegungsdichte besitzt für jede Analytlinie und jede Matrix einen anderen Wert.

Sie läßt sich zum einen bei Kenntnis der Probenzusammensetzung berechnen (siehe Jenkins & De Vries, 1967). Das ist jedoch nur dann entsprechend der Theorie möglich, wenn alle Elemente in der Probe homogen verteilt sind, oder bekannt ist, von welcher Matrix das zu messende Element jeweils umgeben ist. Als weitere Möglichkeit läßt sich  $m_{\text{krit}}$  experimentell als der Wert ermitteln, bei dem die Abhängigkeit zwischen der Intensität der jeweiligen charakteristischen Linie und der Probenmasse nicht mehr linear ist. Die Bestimmung erfolgt derart, daß Filter unterschiedlicher Standards und steigender Belegungsdichte gemessen werden und die Ergebnisse für jedes Element in einem Diagramm dargestellt werden, in dem die Empfindlichkeit (in cps/ $\mu\text{g}$ ) gegen die Belegungsdichte (in  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) aufgetragen ist (Abb. 4). Diejenige Belegungsdichte, bei der die Empfindlichkeit sinkt, bzw. wo die Meßdatenreihe im Diagramm nach unten abknickt, ist die sogenannte kritische Belegungsdichte  $m_{\text{krit}}$ . Oberhalb dieses Wertes genügt eine Probe, in bezug auf die Messung des jeweiligen Elements, dem Kriterium einer "unendlich dünnen" Probe nicht mehr. Baker und Piper (1976) gaben einen Wert von  $m_{\text{krit}} = 300 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Wir schlagen für Si, Al, Mg und Na einen Wert von  $175 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , für Ca und K  $220 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  und für Ti, Fe und Mn  $275 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  vor (Tab. 3). Um alle neun Elemente in einer Probe quantifizieren zu können, muß die Belegungsmasse der Filter bei einer belegten Fläche von  $14,52 \text{ cm}^2$  zwischen 1,00 und 2,54 mg liegen. Die Untergrenze von 1 mg ist durch den Fehler bei der Wägung der Filter gegeben, der 1 % nicht überschreiten sollte.

## **Beschreibung der ICP-OES Methode**

### *Aufschluß*

Für Vergleichsmessungen mittels ICP-OES wurden die probenbelegten Filter einem Säureaufschluß unterzogen. Nuclepore-Filter belegt mit 5 bis 10 mg Schwebstoffen wurden in einen PTFE-Aufschlußtiegel gelegt, 1,5 ml  $\text{HClO}_4$  und 0,5 ml  $\text{HNO}_3$  hinzugefügt und über Nacht zur Vorreaktion stehengelassen. Dann wurden die Tiegel auf  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, bis die Polycarbonatfilter sich vollständig aufgelöst hatten. Nach dem Hinzugeben von 0,5 ml  $\text{HNO}_3$  und 1 ml HF wurden die Tiegel verschlossen und einem Druckaufschluß unterzogen. Dazu wurden sie innerhalb von 5 Stunden von  $50$  auf  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt und diese Temperatur für 5 Stunden gehalten. Danach wurden die Säuren bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  abgeraucht, der Rückstand noch je dreimal mit 0,2 ml halbkonzentrierter Salzsäure versetzt, jeweils wieder abgeraucht und abschließend in 2 % iger  $\text{HNO}_3$  aufgenommen.

### *Messung*

Für die Messungen stand ein Optima 3000 XL von Perkin Elmer zur Verfügung. Die verwendeten optischen Emissionslinien und die apparativen Meßbedingungen sind in Tabelle 4 aufgeführt, ebenso der Kalibrationsbereich und die relative Standardabweichung der Mehrfachmessung. Tabelle 5 liefert, als Beispiel, einen Überblick über die Ergebnisse der Analyse zweier Geostandards mit der ICP-OES, im Vergleich mit den zertifizierten Werten. Die Standards wur-

den in gleicher Weise aufgeschlossen wie die Filterproben.

## Vergleich der Resultate

### *Reproduzierbarkeit und Richtigkeit*

Die Reproduzierbarkeit der Messung ist bei der ICP-OES (Tab. 4) besser. Die relativ hohen Standardabweichungen bei der RFA (Tab. 2) sind allerdings durch die Art der Probenhalterung bedingt, denn es hat sich gezeigt, daß eine Mehrfachmessung beim Verbleib der Proben im Spektrometerkabinett für alle Elemente außer Na (RSD=1,4 %) RSD-Werte unter 1 % liefert. Dadurch daß der Fehler, der durch die Probenhalterung hervorgerufen wird, bereits relativ hoch ist, läßt sich der Gesamt-Meßfehler auch durch eine Erhöhung der Meßzeiten, respektive eine Senkung der C.S.E. 's, nicht mehr wesentlich verringern.

Als ein Maß für die Richtigkeit wurde für die Dünnschicht-RFA Methode die Reststandardabweichung (auch "Reststreuung", Plesch, 1982) der Kalibrationsgeraden angegeben (Tab. 2). Im Falle der ICP-OES Analysen wurde die prozentuale Abweichung zwischen gemessenen und zertifizierten Werten von Geostandards bestimmt (Tab. 5). Diese jeweiligen Analysenfehler sind bei der ICP-OES  $\leq 5\%$  und bei der Dünnschicht-RFA, abgesehen vom Na,  $\leq 6\%$ . Der hohe Fehler von 15 % beim Na dürfte zu einem gewissen Teil auf die schlechtere Messung, jedoch zum größten Teil auf Korngrößeneffekte zurückzuführen sein.

Trotz der im großen und ganzen befriedigenden Analysegenauigkeiten ist anzumerken, daß bei Messung natürlicher, unbekannter Proben, gleich mit welcher Methode, eine höhere Unsicherheit verbleibt. Bei der Dünnschicht-RFA können die bereits erwähnten Korngrößeneffekte (siehe Abb. 2) oder mineralogische Effekte auftreten und im Falle der ICP-OES können Minderbefunde beim Aufschlußverfahren auftreten, und zwar, wenn bestimmte Mineralbestandteile schwer aufzuschließen sind (Heinrichs & Herrmann, 1990).

### *Messung natürlicher Proben*

Die Schwebstoffe acht verschiedener Wasserproben aus dem Wattenmeer, wie auch fünf verschiedener Wasserproben aus Flüssen wurden jeweils mit beiden Methoden auf die Gehalte von Ti, Al, Fe, Mg, Mn, Ca, Na und K analysiert. Si wurde nur mit Dünnschicht-RFA analysiert, weil für die ICP-OES Analyse ein besonderer Aufschluß nötig gewesen wäre. Abb. 5 enthält für die acht mit beiden Methoden gemessenen Elemente jeweils ein Diagramm, in dem die Ergebnisse gegeneinander aufgetragen sind. In Tab. 6 sind für sieben ausgewählte Proben die mit den beiden Methoden gemessenen Werte gegenübergestellt.

Für die leichten Elemente Al, Mg und Na sind die ICP-OES Ergebnisse in den meisten Fällen höher als die Werte, die mit der Dünnschicht-RFA erhalten wurden, was mit Korngrößeneffekten erklärt werden kann. Die langwellige charakteristische Strahlung der leichteren Elemente wird stärker durch Korngrößeneffekte beeinflußt als die der schwereren, weil es sich dabei vornehmlich um Absorptionseffekte handelt und die Gesamtabsorption einer Probe mit der Wellenlänge

zunimmt. Demzufolge werden die Ergebnisse von Ti, Ca und K weniger stark von der partikulären Zusammensetzung der Proben beeinflusst. Die Übereinstimmung zwischen Dünnsfilm-RFA und ICP-OES ist für diese Elemente besser. Für die beiden schwersten gemessenen Elemente Fe und Mn werden die besten Übereinstimmungen zwischen den beiden Methoden erreicht.

Unter dem Mikroskop zeigte sich, daß die Proben aus dem Wattenmeer Mineralpartikel von bis zu 50 µm aufwiesen, was entsprechend unseren obigen Befunden (Abb. 2) zu Intensitätseinbußen bei Elementen wie Al und Si führen kann. Die untersuchten Flußschwebstoffe hingegen wiesen wesentlich feinere Partikel von maximal 20 µm auf, weswegen sie sich für die Dünnsfilm-RFA besser eignen sollten. Die Mg- und Na-Daten weisen nichtsdestotrotz sehr hohe Minderbefunde im Vergleich zu den ICP-OES-Werten auf.

## Fazit

Die Dünnsfilm-RFA Methode eignet sich zur Analyse der Hauptelemente in Schwebstoffen natürlicher Gewässer mit einigen Einschränkungen:

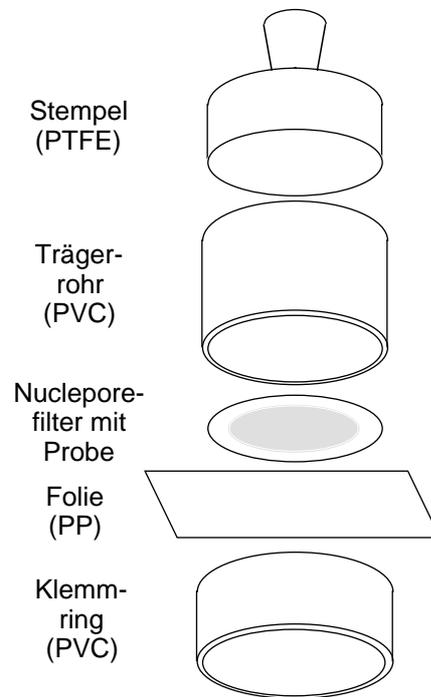
- Mg und Na können aufgrund von Korngrößeneffekten nicht mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden.
- Bereits bei Korngrößen über 20 µm können sich die Korngrößeneffekte auch auf die Messung von Si und Al auswirken.
- Um die Elemente ab Al messen zu können, darf die Belegungsdichte der Filter 175 µg/cm<sup>2</sup> nicht überschreiten.

Vorteile der Dünnsfilm-RFA gegenüber der ICP-OES-Methode liegen in der Schnelligkeit, der einfachen Probenvorbereitung und der Anwendbarkeit bei sehr geringen Probenmengen zwischen 1 und 2,5 mg. Zudem ist die Methode zerstörungsfrei, so daß die Filterproben anschließend noch aufgeschlossen und mit anderen Methoden gemessen werden können.

## Literatur

- Baker, E.T. & Piper, D.Z. (1976). Suspended particulate matter: collection by pressure filtration and elemental analysis by thin film x-ray fluorescence. *Deep-Sea Research*, 23, 181-186.
- Berry, P.F., Furuta, T. & Rhodes, J.R. (1969). Particle size effects in X-ray Spectrometry. *Advances in X-ray Analysis*, 12, 612-632.
- Cann, J.R. & Winter, C.K. (1971). X-ray fluorescence analysis of suspended sediment in sea water. *Marine Geology*, 11, M33-M37.
- Claisse, F. & Samson, C. (1962). Heterogeneity Effects in X-Ray Analysis. *Advances in X-ray Analysis*, 5, 335.

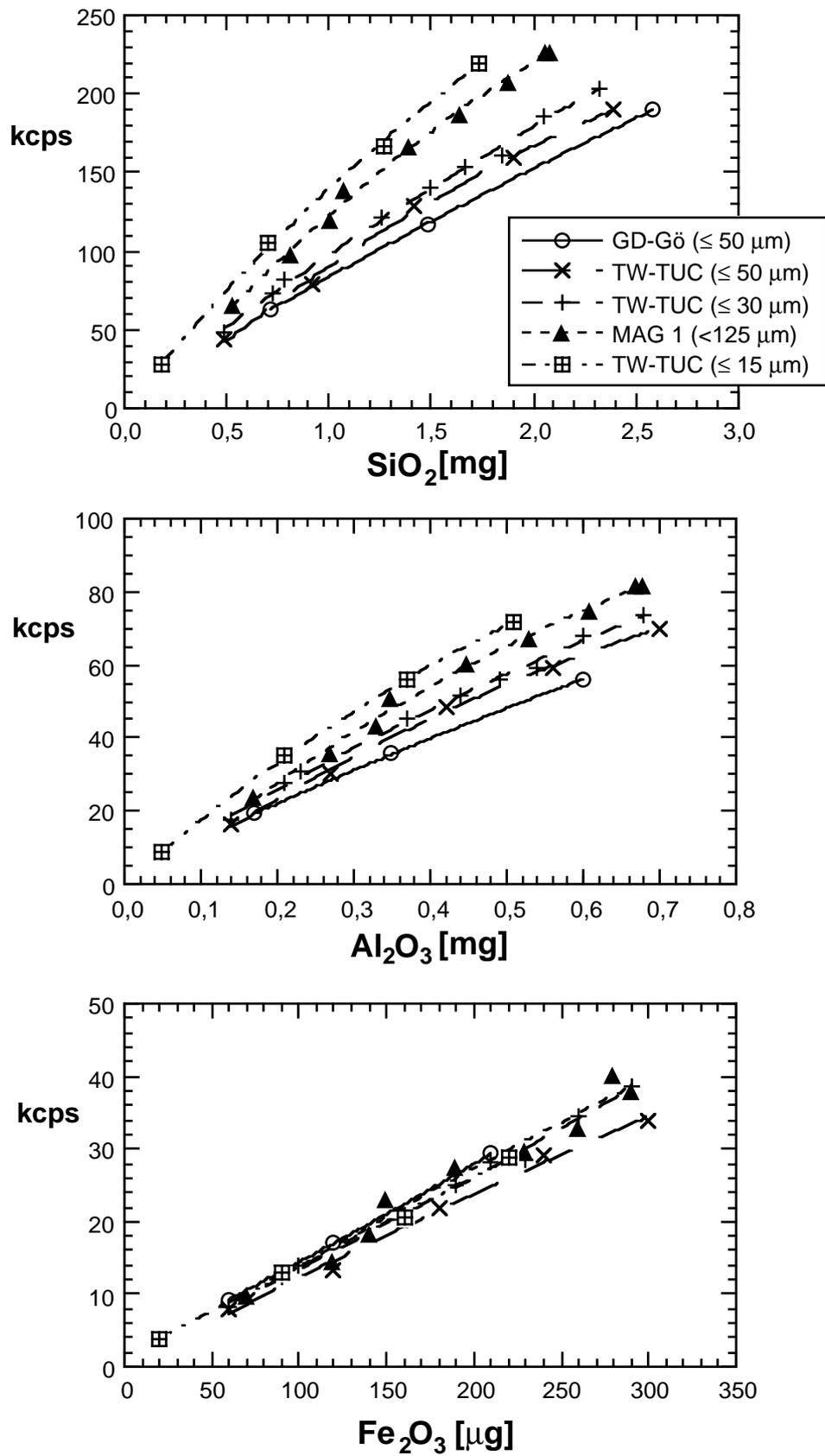
- Criss, J.W. (1976). Particle Size and Composition Effects in X-Ray Fluorescence Analysis of Pollution Samples. Analytical Chemistry, **48**, 1.
- Dzubay, T. G. (1977). X-ray fluorescence analysis of environmental samples. Michigan: Ann Arbor Science Publishers.
- Eberspächer, H. & Schreiber, H. (1976). Über die Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosol-Präparaten. X-Ray Spectrometry, **5**, 49-54.
- Gilfrich, J. V., Burkhalter, P. G., & Birks, L. S. (1973). X-Ray Spectrometry for Particulate Air Pollution - A Quantitative Comparison of Techniques. Analytical Chemistry, **45**, 2002-2009.
- Govindaraju, K. (1994). Compilation of Working Values and Sample Description for 383 Geostandards. Geostandards Newsletter, **18** (Special Issue July 1994).
- Gunn, E. L. (1967). Quantitative Techniques. In E.F. Kaelble (Hrsg.), Handbook of X-Rays (Chapter 36, 1-48). New York, San Francisco, Toronto, London, Sydney: Mc Graw Hill Book Co.
- Heinrichs, H. & Herrmann, A. G. (1990). Praktikum der Analytischen Geochemie. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Hellmann, H. & Bruns, F.-J. (1968). Die chemische Zusammensetzung der ungelösten Stoffe des Rheins. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen, **12**, 162-166.
- Hellmann, H. (1970). Die Absorption von Schwermetallen an den Schwebstoffen des Rheins - eine Untersuchung zur Entgiftung des Rheinwassers. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen, **14**, 42-47.
- Holmes, G. S. (1981). The Limitations of accurate Thin-Film-X-Ray Fluorescence Analysis of natural particulate matter: Problems and solutions. Chemical Geology, **33**, 333-353.
- Lubecki, A., Holynska, B. & Wasilewska, M. (1968). Grain Size Effects in Non-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis. Spectrochimica Acta, **23B**, 465.
- Laskowski, N., Kost, Th., Pommerenke, D., Schäfer, A. & Tobschall, H.J. (1975) Heavy-Metal and Organic-Carbon Content of Recent Sediments near Mainz. Naturwissenschaften, **62**, 136.
- Plesch, R. (1982) Auswerten und Prüfen in der Röntgenspektrometrie. Darmstadt, GIT-Verlag.
- Quisefit, J.P., de Chateaubourg, P. & Steiner, E. (1994). Quantitative Analyses of Aerosol Filters by Wavelength-Dispersive X-Ray spectrometry from Bulk Reference Samples. X-Ray Spectrometry, **23**, 59-64.
- Rhodes, J. R., 1973, Energy-dispersive X-ray spectrometry for multielement pollution analysis. American Laboratory, **5**: 57-73.
- Vanderstappen, M. & Van Grieken, R. (1976). Trace Metal Analysis of Sediments and Particulate Matter in Sea Water by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence. Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie, **282**: 25-30.



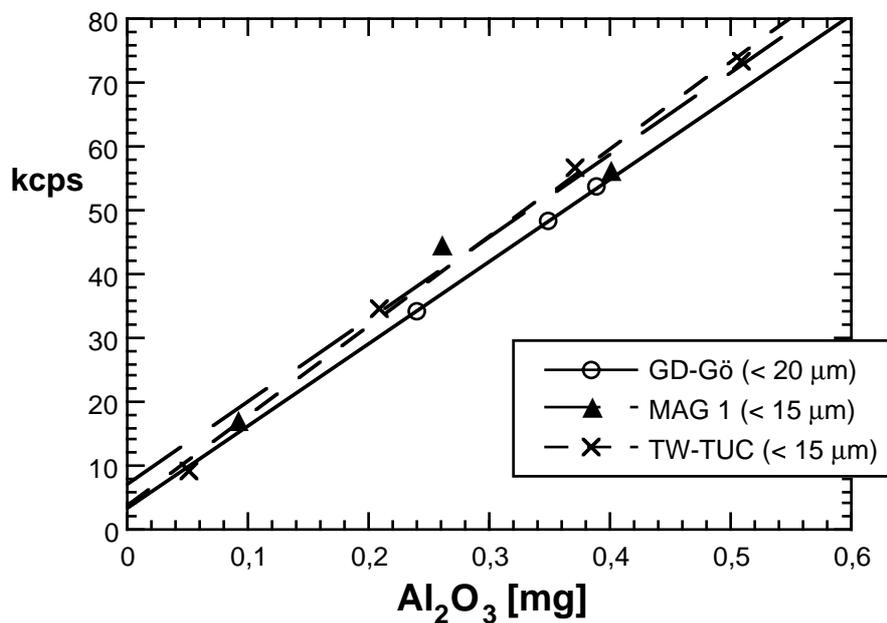
**Abb. 1.** Skizze der Einspannvorrichtung für Filterproben

**Tab. 1.** Meßparameter des PW 2400 bei der Dünnschicht-RFA

Element	Linie	kV	mA	Kristall	Kollimator	Detektor	C.S.E. (%)	RSD (%)
Si	Ka	30	100	PE	0.7	FL	0.5	0.6
Al	Ka	30	100	PE	0.7	FL	0.3	1.2
Ti	Ka	40	75	LiF200	0.3	DU	0.3	0.8
Fe	Ka	60	50	LiF200	0.15	DU	0.3	1.6
Mn	Ka	50	60	LiF200	0.3	DU	0.2	2.0
Mg	Ka	30	100	TIAP	0.7	FL	0.5	1.0
Ca	Ka	40	75	LiF200	0.7	FL	0.3	1.0
Na	Ka	30	100	TIAP	0.7	FL	0.5	2.2
K	Ka	30	100	LiF200	0.7	FL	0.3	1.5



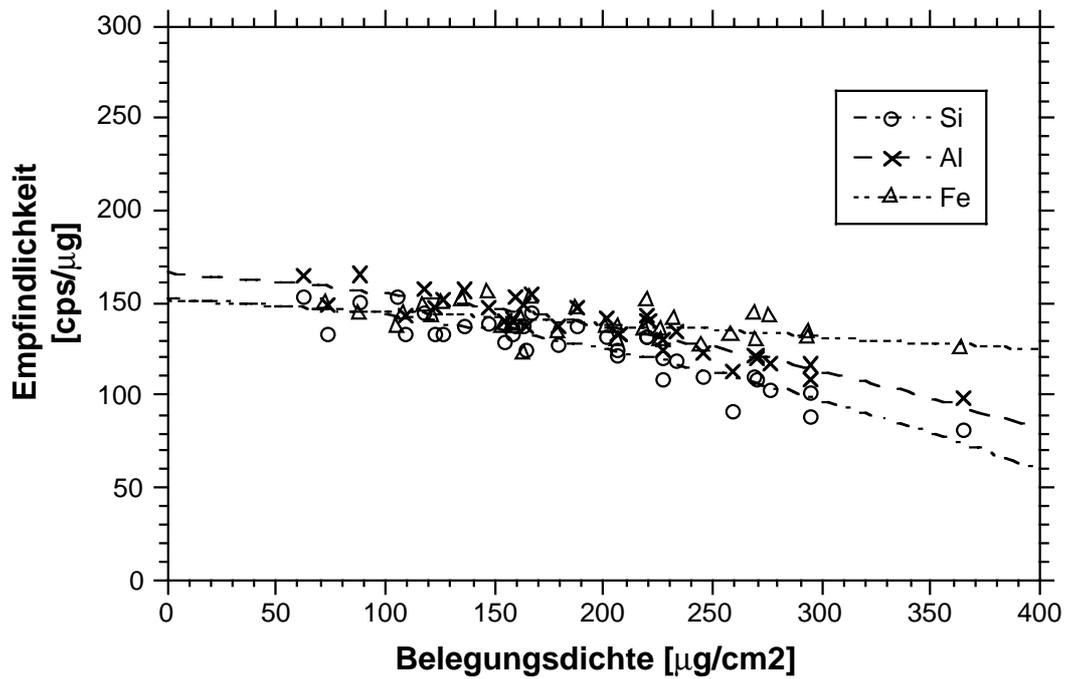
**Abb. 2.** Einfluß der Partikelgrößen und der Mineralzusammensetzung der Standards auf die Kalibrierfunktionen von Si, Al und Fe.



**Abb. 3.** Vergleich von Al-Kalibrierfunktionen erstellt anhand von Standards mit gleicher Aufarbeitungsprozedur.

**Tab. 2.** Kalibrationsbereiche, Korrelationskoeffizienten (R) und Reststandardabweichungen (SD<sub>y</sub>) der Kalibrierfunktionen bei der Dünnsfilm-RFA.

Element	Kalibrationsbereich	R	SD <sub>y</sub> (%)
Si	550-1350 µg	0.9880	4.1
Ti	7-44 µg	0.9986	2.3
Al	162-430 µg	0.9815	5.0
Fe	80-346 µg	0.9964	3.4
Mn	1.2-6.9 µg	0.9985	3.2
Mg	37-104 µg	0.9863	5.8
Ca	20-340 µg	0.9991	3.9
Na	4-72 µg	0.9847	15.4
K	12-103 µg	0.9962	5.5



**Abb. 4.** Diagramm zur Ermittlung der kritischen Belegungsichte.

**Tab. 3.** Kritische Belegungsichte  $m_{\text{krit}}$  und daraus berechnete maximale Filterbelegung bei der Dünnsfilm-RFA.

Element	$m_{\text{krit}}$ (µg/cm <sup>2</sup> )	max. Filterbel. (mg)
Si	175	2.54
Ti	275	3.99
Al	175	2.54
Fe	275	3.99
Mn	275	3.99
Mg	175	2.54
Ca	220	3.19
Na	175	2.54
K	220	3.19

**Tab. 4.** Meßparameter, Kalibrationsbereiche und Standardabweichungen bei der ICP-OES.

Element	Emissionslinie(n) (nm)	Kalibrationsbereich	RSD (%)
Al	308.215; 309.271	3-100 mg/l	0.7
Ti	334.941; 336.121	0.2-6 mg/l	0.5
Fe	238.204; 259.940	1-50 mg/l	0.6
Mn	257.610; 260.569	0.1-5 mg/l	0.5
Mg	279.079; 279.553	0.5-30 mg/l	0.6
Ca	317.933; 422.673	0.7-50 mg/l	0.5
Na	588.995; 589.592	0.3-30 mg/l	0.7
K	766.490	0.6-40 mg/l	0.6

Zerstäuber:	Cross-Flow
Hauptgasfluß:	15 l/min
Auxiliary-Gasfluß:	0.5 l/min
Zerstäubergasfluß:	0.9 l/min
Generatorleistung:	1050 kW

**Tab. 5.** Vergleich zwischen gemessenen (Doppelbestimmung, diese Arbeit) und zertifizierten Daten (Govindaraju, 1994) zweier Geostandards. In der letzten Spalte sind die mittleren relativen Abweichungen aller mit der ICP-OES gemessenen Geostandards aufgeführt.

Element	DR-N		GSR-5		Mittl. Abw. (%)	
	zertif.	gemess.	zertif.	gemess.		
Al	9.27	9.14	9.96	9.98	%	3.3
Ti	0.653	0.645	0.396	0.406	%	2.0
Fe	6.78	6.88	5.32	5.45	%	3.7
Mn	1704	1720	155	153	µg/g	3.0
Mg	2.65	2.54	1.21	1.19	%	3.5
Ca	5.04	4.86	0.429	0.426	%	2.1
Na	2.22	2.18	0.26	0.27	%	2.1
K	1.41	1.53	3.45	3.34	%	5.0

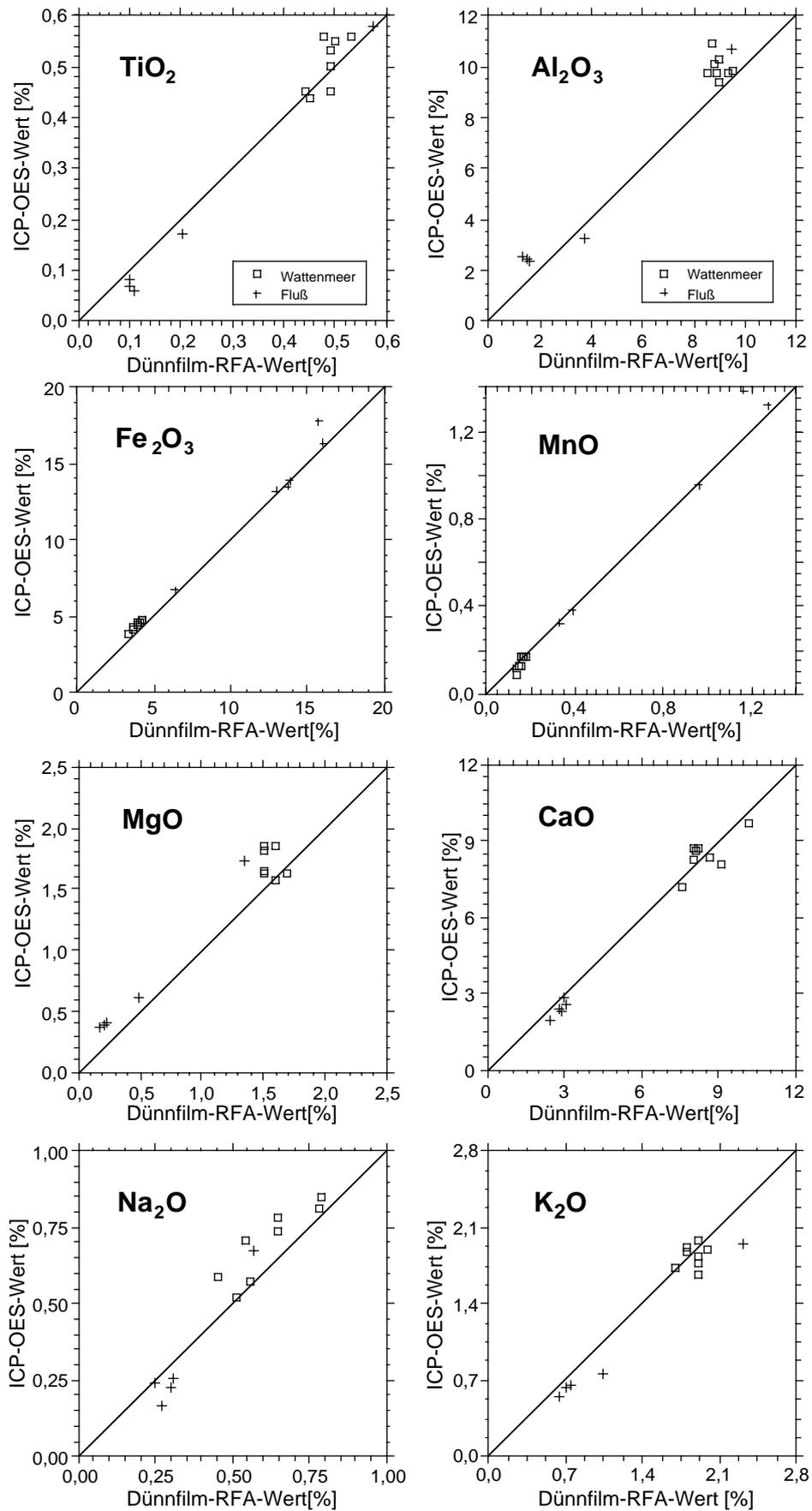


Abb. 5. Vergleich zwischen ICP-OES- und Dünnsfilm-RFA-Werten

**Tab. 6.** Vergleich zwischen Dünnschicht-RFA- und ICP-OES-Daten für sieben ausgewählte Proben

	Wattenmeer 1		Wattenmeer 7		Haaren		Hunte 2		Hunte 4		Jade		Weser	
	RFA	ICP	RFA	ICP	RFA	ICP	RFA	ICP	RFA	ICP	RFA	ICP	RFA	ICP
SiO <sub>2</sub> [%]	36	-	35	-	12	-	9	-	25	-	18	-	36	-
TiO <sub>2</sub> [%]	0.53	0.56	0.49	0.53	0.21	0.29	0.10	0.08	0.20	0.17	0.26	0.29	0.58	0.58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	9.0	10.3	9.3	9.8	3.8	3.5	1.6	2.4	3.7	3.3	4.5	5.5	9.5	10.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	4.3	4.7	4.0	4.6	15.7	17.8	16.0	16.3	13.0	13.2	10.5	10.9	6.4	6.7
MnO [%]	0.18	0.17	0.16	0.17	0.12	0.11	1.16	1.38	0.39	0.38	0.09	0.11	0.33	0.32
MgO [%]	1.60	1.58	1.60	1.86	0.34	0.64	0.23	0.40	0.50	0.61	0.72	1.00	1.35	1.73
CaO [%]	8.7	8.3	8.2	8.7	4.7	4.4	3.0	2.6	2.5	2.0	2.9	3.1	3.0	2.8
Na <sub>2</sub> O [%]	0.45	0.59	0.65	0.74	0.46	0.35	0.27	0.17	0.31	0.26	0.18	0.23	0.57	0.67
K <sub>2</sub> O [%]	1.9	1.8	1.9	1.8	0.9	0.7	0.6	0.6	1.0	0.8	1.0	0.9	2.3	1.9