

Die große Kälte

ELGA LabWater unterstützt die Untersuchung der Geschichte der Luftverschmutzung

Seit mehr als zehn Jahren nehmen Professor Carlo Barbante und sein Forschungsteam aus dem Fachbereich Umweltwissenschaften an der Universität Venedig dem antarktischen Schnee Proben und untersuchen diese auf Spurenkonzentrationen von Schwermetallen. Der Schnee stellt ein tiefgekühltes Archiv der atmosphärischen Bedingungen vergangener Jahrhunderte dar. Schwankungen des Schwermetallgehalts in den Proben weisen auf Änderungen der Luftzusammensetzung im Zeitverlauf hin.

Wenn Schnee vom Himmel fällt, wäscht er auf dem Weg Schwermetalle aus der Atmosphäre. Die Konzentrationen der Metalle wie Cadmium, Blei, Zink und Kupfer im Schnee sind sehr niedrig: von Tausenden Picogramm pro Gramm (pg/g) im aktuellen Oberflächenschnee in Grönland bis zu Zehntel pg/g im antarktischen Schnee aus dem Holozän (50,000 Jahre bis heute). Dementsprechend ist die Reinheit der Proben von herausragender Bedeutung. Im Rahmen der jüngsten Expedition nach Coatsland, einer Region der Antarktis, wurden Proben genommen, die die Jahre 1915 bis 1985 abdecken.

Probennahme

Für die Probennahme von antarktischen Schnee wurde zunächst ein Loch einer Tiefe von 8,3 m gegraben und möglicherweise kontaminierende Metallobjekte vorsichtig entfernt¹. Die Arbeiter trugen Reinraumkleidung für alle Ausgrabungs- und Probennahmeaktivitäten. Probenblocks mit einer Größe von 40 cm x 30 cm x 33 cm wurden mit säuregereinigten Edelstahlwerkzeugen aus der Wand des Lochs geschnitten. Jeder Block repräsentierte ungefähr zwei Jahre der Erdgeschichte.

Die Probenblocks wurden anschließend mit einem säuregereinigten Schaber aus Polyethylen abgeschabt, um irgendwelche metallischen Verunreinigungen zu entfernen. Anschließend wurden die Blocks in säuregereinigten, doppelwandigen Polyethylenbeuteln in einem kalten Lagerloch aufbewahrt. Der Transport der Blöcke zum Labor erfolgte mit einem Kühlschiff,

in dem die Aufbewahrungstemperatur zu jedem Zeitpunkt unter -10 °C gehalten wurde.

Die Entnahme von sekundären Proben erfolgte im Labor gemäß Protokollen zur Maximierung der Repräsentativität. Diese sekundäre Probennahme erfolgte auf speziell konstruierten Reinraumwerkbanken mit laminaren Abzügen in einem Kühlraum bei -15 °C. Die Reinraumwerkbank und die meisten Gegenstände bestanden aus Polyethylen und wurden vor dem Einsatz mit Säure gereinigt. Die sekundären Proben wurden in Polyethylenflaschen überführt, mit Salpetersäure versetzt und dann bis zur Analyse erneut eingefroren und gelagert.

Probenvorbereitung und Analyse

Bei der Spurenanalyse sind zwei Faktoren von grundlegender Bedeutung: der Schutz der Probe vor Kontamination und die Genauigkeit der Messung. Die Universität Venedig verfügt über Reinnräume, die sich durch einen minimalen Metallgehalt auszeichnen; sogar HEPA-Filter und Ventilatoren wurden aus Polyethylen niedriger Dichte hergestellt.

Die Analyse erfolgte mit einem ICP-SFMS (Sektorfeld-Massenspektrometer mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung) von ThermoFinnigan und dem Zerstäuber MikroFlow PFA-100 von ESI (Elemental Scientific), der mit einer auf Raumtemperatur gehaltenen Doppeldurchlauf-Sprühkammer aus Polyfluoroacetat verbunden war. Zum Ansaugen der

aufgetauten Probe aus der Flasche wurde eine PFA-Kapillare verwendet, die an einer peristaltischen Pumpe von Spetec über einen Tygon-Schlauch angeschlossen war.

Die Genauigkeit eines ICP-SFMS hängt von der Reinheit der Leerwerte und der Kalibrierstandards ab. Die bidestillierte Salpetersäure, die zur Reinigung des Einlasssystems und zur Ansäuerung der Proben verwendet wurde, besaß eine typische Bleikonzentration von 0,13 pg/g. Die Parameter der ICP-SFMS-Feineinstellung wurden mit einer Lösung von 1,0 ng/g Indium, angesäuert mit 0,5 % ultrareiner Salpetersäure, optimiert, um die beste Höhe und Stabilität der Signalantwort zu erreichen. Die Kalibrierung des ICP-SFMS erfolgte mit einer 100 µg/g Multielementlösung von Merck, die mit ultrareinem Wasser verdünnt wurde. Das gleiche Wasser wurde auch für die Leerwerte verwendet.



Merkmale der Wasseraufbereitung

Giulio Cozzi ist der Reinstwasserspezialist der Universität Venedig. Für die aktuellen spektrometrischen Aufgaben wählte er das Wasseraufbereitungssystem LabWater PURELAB Ultra Analytic von ELGA.

Das PURELAB Ultra Analytic wird mit vorbehandeltem Umkehros-mose-Wasser mit einem spezifischen Widerstand von unter 0,1 M Ω -cm gespeist. Das Wasser fließt durch eine primäre Aufberei-tungskartusche, die sowohl gemischte Ionenaustauscherharze als auch organische Adsorbentien zur Entfernung von ionischen und organischen Verunreinigungen enthält. Danach wird es UV-Strahlung von einer Niederdruck-Quecksilberlampe ausgesetzt, die UV-Strahlung bei 185 nm und 254 nm emittiert. Die zweite Aufbereitungskartusche entfernt die durch die Photooxidation entstandenen Ionen und andere Restionen, die nach der Behandlung mit der primären Aufberei-tungskartusche noch in Spurenkonzentrationen vorhanden sind. Das gilt insbesondere für Natrium, das im Speisewasser mit relativ hohen Konzentrationen vorliegt. Die Überwachung des spezifischen Widerstands zwischen den beiden Kartuschen stellt sicher, dass eine Erschöpfung der ersten Kartusche entdeckt wird, solange die zweite Polishing-Kartusche noch nicht verbraucht ist. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass die Qualität des Aufberei-tungswassers nie allmählich nachlässt.



Das Wasser von der zweiten Kartusche wird mit einem 0,05- μ m-Membranmikrofilter gefiltert und dann wieder zur ersten Reini-gungskartusche geleitet, wo es bis zum Einsatz verbleibt.

Die Überwachung der Wasserqualität ist für die erfolgreiche Aufbereitung entscheidend. Aus diesem Grund werden nach jeder Aufbereitungsstufe der spezifische Widerstand und die Kohlenst-offgesamt-konzentration (TOC) inline und in Echtzeit gemessen.

Zusammenfassung

Bei den sekundären Proben von der äußeren Schicht des Blocks von 2 cm Tiefe wurden signifikant höhere Schwermetallkonzentrationen gefunden als bei sekundären Proben aus dem Inneren des Blocks, was auf eine Kontamination der Oberfläche weist. Aus diesem Grund wurden nur Daten von sekundären Proben aus dem Inneren der Blöcke verwendet.

Die Konzentrationsschwankungen bei Proben aus verschiedenen Tiefen haben Hinweise zum Verständnis des Schwermetalleintrags in die Antarktis geliefert. Diese Einträge werden allgemein mit Staubtransporten über große Entfernungen aus den ariden Trockengebieten in Südamerika, Südafrika und Australien in Verbindung gebracht.

Literaturnachweise

1. Planchon F A M et al „Ultrasensitive Determination of Heavy Metals at The Sub - Picogram Per Gram Level in Ultraclean Antarctic Snow“, *Analytica Chimica Acta* 450 (2001) 193 – 205
2. Persönliche Kommunikation mit Dr G Cozzi, Universität Venedig, April 2003

FIGA | ahWater

Bei jeder Schneesanalyse prüft das Team gleichzeitig die Qualität des ultrareinen Wassers. Weiter unten wird eine typische Ergebnisreihe² dargestellt.

TABELLE 1: Spurenelementanalyse des Wassers von einem PURELAB Ultra Analytic Aufbereitungssystem (Woche beginnend mit dem 24. März 2003)

Element		Einheiten	Wert
Aluminium	Al	pg/g	2,9
Antimon	Sb	pg/g	3,2
Arsen	As	pg/g	4,7
Barium	Ba	pg/g	<2,3
Beryllium	Be	pg/g	0,04
Bismut	Bi	pg/g	<0,6
Cadmium	Cd	pg/g	0,16
Chrom	Cr	pg/g	2,0
Kobalt	Co	pg/g	2,0
Kupfer	Cu	pg/g	4,0
Iridium	Ir	pg/g	0,002
Eisen	Fe	pg/g	2,3
Blei	Pb	pg/g	0,7
Mangan	Mn	pg/g	1,1
Quecksilber	Hg	pg/g	1,3
Molybdän	Mo	pg/g	2,0
Nickel	Ni	pg/g	4,2
Platin	Pt	pg/g	0,001
Selen	Se	pg/g	1,0
Silber	Ag	pg/g	0,18
Uran	U	pg/g	0,005
Vanadium	V	pg/g	0,25
Zink	Zn	pg/g	2,2

Labtec Services AG

Nordstrasse 9
CH-5612 Villmergen
T +41 56 619 89 19 info@labtec-services.ch
F +41 56 619 89 18 www.labtec-services.ch

