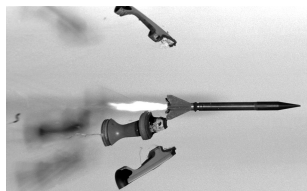


Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, mit welchem Wolfram und weitere Panzermunitionsmetalle in Boden- und Pflanzenproben analysiert werden. Das schlechte Auswaschverhalten von Wolfram bei der ICP-MS-Messung konnte durch die Verwendung von Silikonschläuchen und matrixangepassten Lösungen verbessert werden. Die Richtigkeit des Verfahrens wurde anhand von Referenzmaterialien überprüft. Die Bestimmungsgrenze (LOQ) für Wolfram in Boden- und Pflanzenproben beträgt 1.3 mg/kg. Die Wiederholungsstandardabweichung beträgt 7-9%.

## Wolframmunition

Wolfram wird aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften als Alternativmunition zum abgereicherten Uran (Depleted Uranium; DU) auch in der Schweiz verwendet. In der Schweiz werden jährlich rund 40 Tonnen wolframhaltige Munition zu Übungszwecken verschossen.



**Abbildung 1**  
Treibkäfigseparation bei einem schlanken Wolframpfeil, Fluggeschwindigkeit 2018 m/s, 10 m nach der Rohrmündung (Strobo-Drum-Kamera GR FA 26)



**Abbildung 2**  
Probenahme von Tiefenprofilen. Im Hintergrund das durch Beschuss von Wolframmunition entstandene Einschussloch in Schiefergestein (Pz Spl Wichlen/GL)

## Probenvorbereitung

**Homogenisierung der Bodenproben** – Die Bodenprobe wird bei 40°C im Umlufttrockenschrank getrocknet und mit einem Backenbrecher zerkleinert. Steine, Wurzeln, Holz und metallische Anteile werden durch Aussieben (< 2 mm) abgetrennt. 50 g der Feinfraktion werden bei 550°C gegläht. Der Rückstand wird mittels Fliehkraftkugelmühle zerkleinert.

**Homogenisierung der Pflanzenproben** – Die bei 80°C getrocknete Probe wird mittels Schneidmühle zerkleinert und gemäss folgendem Temperaturprogramm schonend verascht:

**Tabelle 1** Programm zum Veraschen von Pflanzenproben

30 min	200 °C
360 min	200 °C
300 min	380 °C
360 min	380 °C
Bis zur Gewichtskonstanz	520 °C

**Borataufschluss** – 1 g der veraschten und gemahlene Probe wird mit 4 g Flussmittel (LiBO<sub>2</sub> 80%; Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 20%) vermischt und bei 1000°C während 10 min in Platin-Gold Tiegel gegläht. Die flüssige Schmelze wird in 100 mL einer Salpetersäure/Citronensäuremischung (1 mol/L/0.25 mol/L) unter Rühren gegossen und mit Wasser zu 200 mL aufgefüllt. Die Lösung wird bei 3500 upm während 10 min zentrifugiert. Auf dieselbe Weise wird eine Laborreagenzienblindprobe (LRB) präpariert.



**Abbildung 3**  
Automatisches Schmelzaufschluss-system nach Claisse

**Probenverdünnung** – Für die ICP-MS-Messung werden alle Lösungen 50 mal mit der 100-fach vorverdünnten Blindprobe verdünnt.

## ICP-MS Messung

### Geräte

- ICP-MS Elan 6000 (Perkin Elmer/Sciex; CD)
- ETP Dual Stage Detektor (ETP; AUS)
- ICP-MS Software Version 2.3.2 (Perkin Elmer; CD)
- Autosampler AS 500 (CETAC; USA)
- Peristaltische Pumpe mit Silikonschläuchen; besseres Spül- und Auswaschverhalten bei Wolfram (Spetec; D)
- Micromist-Zerstäuber P/N AR30-1-F02 (Glass Expansion; AUS)
- Doppelwandige Cinnabar-Sprühkammer bei 16°C thermostatisiert; P/N 809-0205 (Glass Expansion; AUS)

**Kalibration** - Das ICP-MS wird mittels matrixangepassten Standardlösungen kalibriert.

**Tabelle 2** Kalibrierstandardreihe für Boden- resp. Pflanzenproben [µg/L]

Analyte	ICAL 1	ICAL 2	ICAL 3	ICAL 4
W	75 / 7.5	150 / 15	225 / 22.5	300 / 30
AE*	50 / 2.5	100 / 5.0	150 / 7.5	200 / 10

\*Andere Elemente gemäss EPA 6020



**Abbildung 4**  
**Dosierung des internen Standards:**  
Als interner Standard wurden <sup>115</sup>In, <sup>72</sup>Ge und <sup>159</sup>Tb verwendet. Die interne Standardlösung enthielt im weiteren: Ca, Mg, Na, K, Fe. Die Matrix war 100-fach verdünnter LRB in Salpetersäure 2%. Die interne Standardlösung wurde on-line zudosiert.

**ICP-MS Spüllösung** – Als Spülmedium wird eine 100-fach verdünnte Laborreagenzienblindprobe (LRB) verwendet.

## Resultate (zertifizierte Referenzmaterialien)

**Tabelle 3** Wolframerz TLG-1 (CANMET; CD); Gehalte in [%]; n= 9

Analyte	Mass	Cert.	Mean	SD	RSD	Rec
W	182	0.083	0.080	0.007	9%	96%

**Tabelle 4** Wolframerz BH-1 (CANMET; CD); Gehalte in [%]; n= 9

Analyte	Mass	Cert.	Mean	SD	RSD	Rec
W	182	0.422	0.411	0.028	7%	97%

**Tabelle 5** Virginia Tabakblätter CTA-VTL-2 (ICHTJ; PL); Gehalte in [mg/kg]; n= 2

Analyte	Mass	Cert.	Mean	SD	RSD	Rec
Co	59	0.43	0.44	0.003	0.8%	103%
Ni	60	1.98	2.33	0.04	1.6%	118%
Cu	63	18.2	20.7	0.91	4.4%	113%
Zn	66	43.3	46.4	3.05	6.6%	107%
As	75	0.97	0.80	0.03	4.2%	82%
Cd	111	1.52	1.57	0.01	0.5%	103%
Sb	121	0.31	0.33	0.01	1.7%	107%
Pb	208	22.1	21.7	0.27	1.2%	98%
W	182	0.23	< 1.3			

## Zusammenfassung

- Das schlechte Auswaschverhalten von Wolfram bei der ICP-MS-Messung konnte durch geeignete Massnahmen optimiert werden.
- Die Wolframmunitionsmetalle lassen sich in Boden- und Grasproben zuverlässig bestimmen.
- Mit der vorliegenden Methode konnten umfassende Untersuchungen am Panzerschiessplatz Wichlen (GL) durchgeführt werden.

## Literatur

- The determination of metals (antimony, bismuth, lead, cadmium, mercury, palladium, platinum, tellurium, thallium, tin and tungsten) in urine samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry"; P. Schramel, I. Wender, J. Angerer; Int Arch Occup Environ Health (1997) 69:219-223; Springer-Verlag 1997.
- EPA 6020; Inductively coupled plasma-mass spectrometry.
- DIN 38406 E29; 12/96: "Bestimmung von 61 Elementen durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma".
- Rudolf Bock "Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden"; ISBN-3-527-29791-X; Wiley-VCH; P 106.
- Laborbericht 2003-06; Umweltbelastung durch Wolframgeschosse auf dem Panzerschiessplatz Wichlen (GL).