

3 Aufschluss der Silikatmatrix von Ziegelsteinen

3.1 Einführung

Das bei uns verwendete Probeneinlasssystem für ICP-MS bzw. OES macht es erforderlich, dass die Proben in Lösung vorliegen. Um die Ziegelproben zu lösen, können die gleichen Verfahren verwendet werden wie für geologische Proben, die eine ähnliche Silikatmatrix aufweisen. Bei archäologischen Proben steht für die Messung allerdings erheblich weniger Substanz als bei Gesteinsproben zur Verfügung.

Zum Aufschluss kommen in der Geochemie verschiedene Methoden zur Anwendung.

Eine häufig verwendete Methode ist das Eindampfen der Proben in offenen Gefäßen mit Säuremischungen wie konz. HClO_4 / $\text{HF}^{1,2,3}$, HNO_3 / HF^4 oder HCl / HF^5 zur Trockne und anschließendem Aufnehmen mit verdünnter $\text{HCl}^{6,7}$ bzw. verdünnter HNO_3^5 . Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass Elemente, die flüchtige Fluoride bilden, wie z. B. Silizium, und Elemente, die flüchtig sind, wie z. B. Cd, entweder nicht oder nur unvollständig bestimmt werden können.

Beim Aufschluss unter Druck nach Tölg wird dieses Problem umgangen. Dabei werden unterschiedliche Mischungen konzentrierter Säuren verwendet, unter anderen HNO_3 / $\text{HF}^{8,9}$, HClO_4 / HF^{10} , Königswasser / HF^{11} oder HClO_4 / HNO_3 / HF^{10} . Um störende Fluoride zu vernichten und um eine eventuelle Beschädigung der Glasteile der Messgeräte durch die Flusssäure zu vermeiden, müssen die Fluoride anschließend mit gesättigter H_3BO_3 vernichtet oder abgeraucht werden.

Wesentlich rascher und vollständiger ist ein Schmelzaufschluss mit $\text{LiBO}_2^{12,13,14}$ oder $\text{NaOH}^{15,16,17}$. Diese Verfahren lassen sich allerdings bei den von uns angewandten Messmethoden, wie ICP-OES oder ICP-MS, nicht verwenden, da sie zu hohen Salzfrachten führen, die die Messung stören. Außerdem ist LiBO_2 für ICP-MS Messungen nicht in ausreichender Reinheit erhältlich.

Eine schnellere und vollständigere Methode, die in der Geologie schon seit längerem Anwendung findet, ist der Aufschluss der Proben mit Mischungen konzentrierter Säuren unter Einfluss von Mikrowellen^{18,19,20}. Durch das Einkoppeln der Mikrowellen in die Aufschlusslösung wird der Ansatz sehr viel schneller und lokaler erhitzt, was zum effizienteren Aufschließen der Silikatmatrix führt²¹. Die Verwendung von Säuren statt Flussmitteln wie im Schmelzaufschluss reduziert den Salzgehalt in den Probenlösungen auf ein für ICP Anwendungen tolerierbares Maß. Daneben kann die Säuremenge im Vergleich zum Druckaufschluss nach Tölg meist reduziert werden, was die Kosten des Aufschlusses deutlich senkt.

Für den Aufschluss keramischer Proben in der Archäologie wird diese Methode noch selten erfolgreich verwendet^{1,22,23,24}. Im folgenden Kapitel sollen die verschiedenen Aufschlussmethoden verglichen und auf ihre Anwendbarkeit für gebrannte Baukeramik überprüft werden.

3.2 Aufschlussgeräte

Zum Auflösen der Ziegel wurden verschiedene Säureaufschlüsse getestet. Dabei sollen die drei Verfahren offener Aufschluss, Druckaufschluss und Mikrowellenaufschluss einander gegenüber gestellt werden (Abb. 3.1).

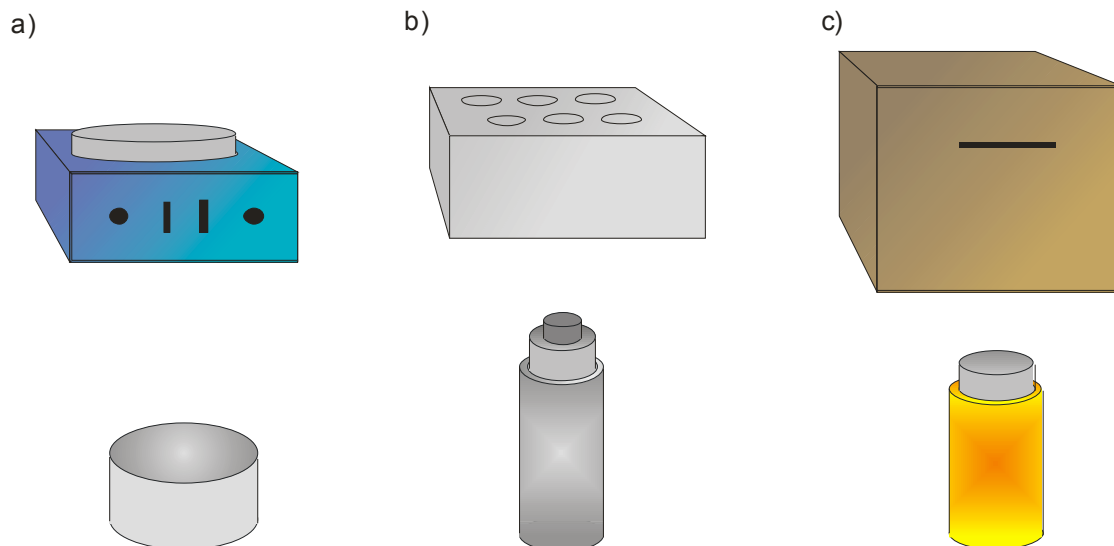


Abb. 3.1: Geräte für die drei gängigen Aufschlussverfahren: a) offener Aufschluss, b) Druckaufschluss in Druckbomben, c) Mikrowellendruckaufschluss.

Für das Eindampfen der Lösung sowohl nach dem offenen Aufschluss als auch nach Tölg-Druck- und Mikrowellenaufschluss wurden 30 mL PTFE-Gefäße verwendet, deren Boden zur Mitte hin konisch verläuft. Diese Form vermeidet das Spritzen der Proben gegen Ende des Eindampfens.

Der Druckaufschluss nach Tölg wurde in Edelstahl-Druckbomben DAB II der Firma Berghof durchgeführt, die einen Maximaldruck von 80 bar tolerieren. Sechs Druckbomben befinden sich dabei in einem Aluminiumblock, der bis auf 210°C heizbar ist. Die Innengefäße bestehen aus PTFE mit einer Dichtungslippe und fassen 100 mL.

Für den Mikrowellenaufschluss kam die Mikrowelle mega 1200 von MLS mit einem Rotor, der für zehn Aufschlussgefäße Platz bietet, zum Einsatz. Das Gerät wurde von Leistungssteuerung auf Temperatursteuerung umgerüstet. Es wurden 100 mL Einsätze aus PTFE verwendet, die in Mänteln aus PEEK stehen und in Segmente eingespannt werden, die einen Gegendruck von etwa 60 bar aufbauen.

Beim Aufschluss mit Hilfe von Mikrowellen wird die Aufschlusslösung im Gegensatz zu herkömmlichen Heizmethoden nicht von Außen erwärmt, sondern durch Einstrahlen von Mikrowellen direkt erhitzt²¹. Ein Magnetron erzeugt elektromagnetische Wellen mit einer Frequenz von 2,45 GHz, die

sich auf die Eigenrotation von polaren Molekülen wie H₂O, Säuren etc. auswirkt. Durch extrem schnelle Moleküldrehung und der damit verbundenen Reibung bzw. durch den Widerstand der Flüssigkeit gegen die Wanderung von Ionen erhitzt sich die Lösung. Wie viel Energie von einer Flüssigkeit absorbiert wird, hängt von der Dielektrizitätskonstante der Lösung ab.

$$\frac{dP}{dv} = 2,7 \cdot 10^{-11} \cdot f \cdot (\epsilon_r \cdot \text{tg}\delta) \cdot |E|^2$$

f = Frequenz

ϵ_r = relative Dielektrizitätskonstante

|E| = Elektrische Feldstärke

tg δ = dielektrischer Verlustfaktor

Der dielektrische Verlustfaktor tg δ erhöht sich mit der Temperatur und der Konzentration. D.h. mit steigender Temperatur steigt auch die Absorptionsfähigkeit der Substanz für Mikrowellen. Die Erwärmung der Probe erfolgt bis zum Zersetzungspunkt linear über die Zeit. Danach erhitzt sich die Lösung schlagartig, was zu einem explosionsartigen Druckanstieg führt. Durch kurzes Öffnen der Gefäße und gleichzeitiges Ausschalten der Mikrowellenleistung wird dieser Druck abgebaut. Der Vorteil der Mikrowellenheizung ist das direkte, schnelle Heizen ohne Zeitverzögerung und mit geringem Wärmeverlust an die Umgebung.

Für die Aufschlüsse wurden suprapure Säuren der Firma Merck verwendet. Das für die endgültige Probenverdünnung verwendete Wasser wurde erst durch einen Ionenaustauscher, dann durch Osmose und anschließend über weitere Ionenaustauscher der Firma ELAB gereinigt. Für die Vorversuche wurde tridestilliertes Wasser verwendet.

Die Verdünnung der aufgeschlossenen Proben und die Messung erfolgte in 50 mL Einmalprobengefäßen aus PE der Firma Greiner.

3.3 Experimentelle Durchführung

Die Probenvorbereitung erfolgte wie in Kapitel 2 beschrieben. Für die Säureaufschlüsse wurden 100 mg Probe eingewogen und anschließend mit der entsprechenden Säuremischung versetzt. Für den offenen Aufschluss wurde die Probe auf dem Sandbad eingedampft. Der Druckaufschluss wurde bei 210°C über 5h durchgeführt. Soweit eine anschließende Vernichtung der Flusssäure mit H_3BO_3 erfolgte, wurden anschließend 10 mL einer gesättigten H_3BO_3 -Lösung zugesetzt und 2h auf 180°C erhitzt.

Für den Aufschluss im Mikrowellenofen wurde die Probe mit 1 mL $HClO_4$, 2 mL HNO_3 und 7 mL HF versetzt, wobei die Flusssäure als letztes zugegeben wurde. Die Aufschlussmischung wurde zum Suspendieren für 3 min ins Ultraschallbad gestellt. Danach erfolgte der Aufschluss in der Mikrowelle nach dem unten stehenden Programm (Abb. 3.2).

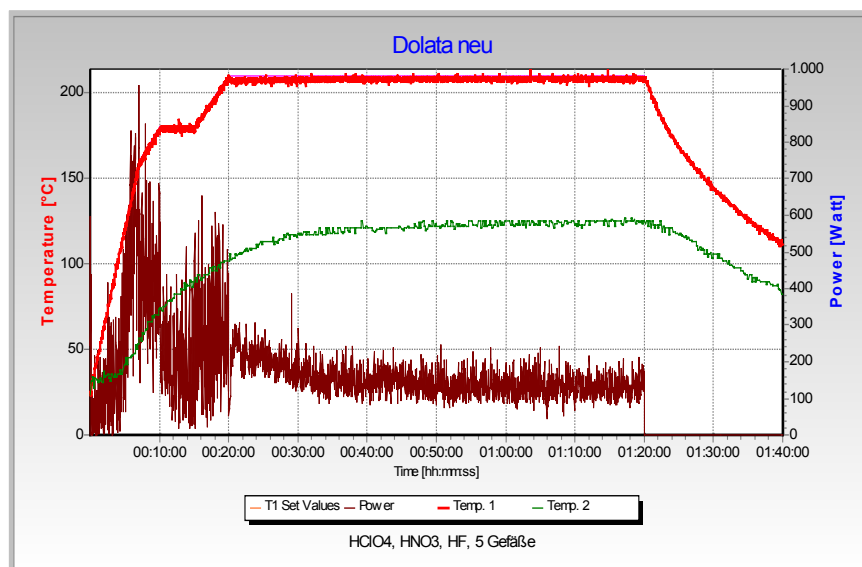


Abb. 3.2: Temperaturverlauf eines Mikrowellen unterstützten Druckaufschlusses. Die rote Kurve zeigt den Temperaturverlauf im Sensorgefäß, die grüne die Außentemperatur der Gefäße und die braune die benötigte Mikrowellenleistung.

Nach dem Aufschluss wurden die Probenlösungen in offene Gefäße überführt und die Säuremischung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit 50 mL Wasser aufgenommen und zum vollständigen Lösen über Nacht bei 90°C in den Trockenschrank gestellt (s. Abschnitt 3.4.5). Zur Reinigung der Mikrowellengefäße wurden 10 mL halbkonzentrierte Salpetersäure in den Gefäßen für 30 min auf 180°C erhitzt und anschließend mit suprapurem Wasser gespült.

3.4 Vergleich und Optimierung der Aufschlussmethoden

3.4.1 Vergleich der Aufschlussmethoden

Da das Ziel dieser Arbeit unter anderem war, eine Aufschlussmethode zu entwickeln, die auch im Routineeinsatz zu verwenden ist, sollte eine Methode gefunden werden, die neben einem vollständigen Aufschluss auch möglichst kurze Aufschlusszeiten aufweist. Deshalb wurden verschiedene Geräte zum Aufschluss getestet. Dazu wurde ein In-house Tonstandard (Freezer Ton FT) als Beispielprobe verwendet. Die vollständigen Analyseergebnisse für die Aufschlussmethoden finden sich in Anhang 2.3.

Abb. 3.3 zeigt das Ergebnis des Vergleichs von offenem Aufschluss, Druckaufschluss und Mikrowellenaufschluss mit einer Aufschlussmischung von 4 mL HClO₄ und 2 mL HF.

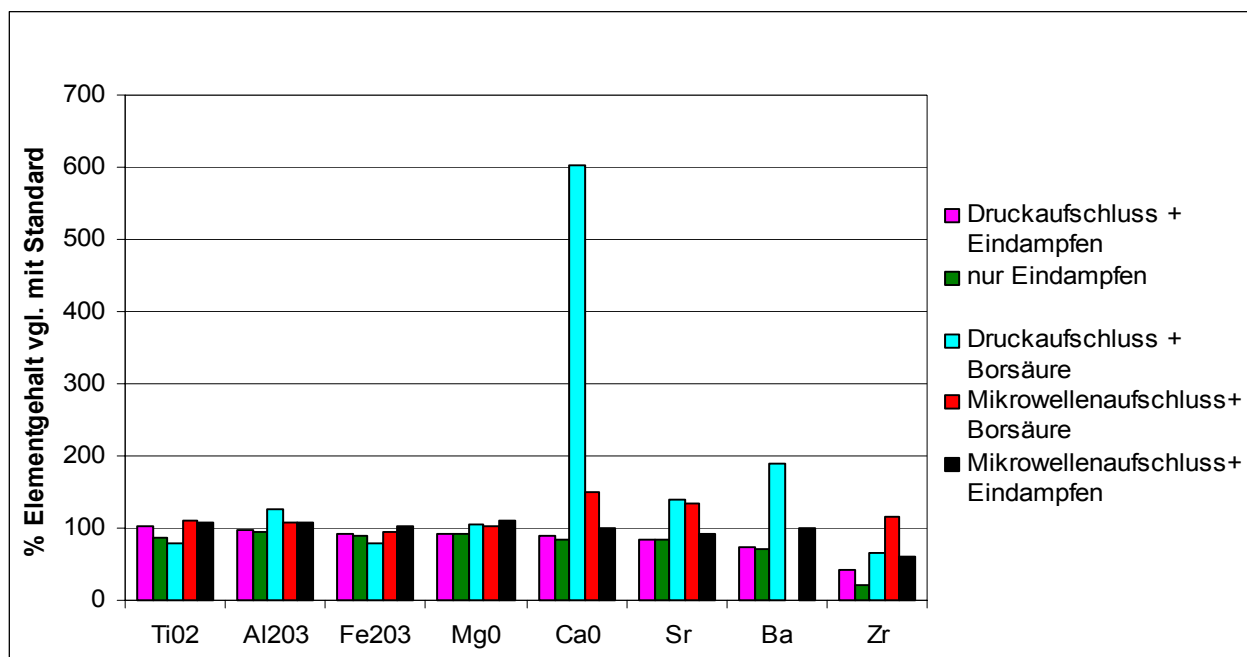


Abb. 3.3: Vergleich der Wiederfindungsraten von unterschiedlichen Aufschlussmethoden und -techniken. Dabei wurde die Flusssäure teilweise mit Borsäure vernichtet, teilweise abgedampft.

Ein reines Eindampfen der Probe mit der Aufschlusslösung führte nicht zum vollständigen Lösen des Pulvers. Am deutlichsten sind die Verluste bei den Elementen Ba und Zr. Bei wiederholten Versuchen zeigten sich auch Minderbefunde bei Al. Mit den anderen Aufschlussmethoden war ein nahezu vollständiges Lösen der Probe möglich. Für den Mikrowellenaufschluss musste die Säuremischung verändert werden, da auf Grund der Explosionsgefahr nicht mit einem so hohen Anteil an Perchlorsäure gearbeitet werden konnte. Hier wurde die in 3.3 beschriebene Mischung ver-

wendet. Bei allen Methoden wurden abweichende Ergebnisse für Zr und oft auch für Al erhalten. Da sich bei den Messungen mit RFA Zr als ein Gruppen bildendes Element in der statistischen Auswertung gezeigt hatte, wurden Al und Zr im Folgenden als Indikator für die Optimierung des Aufschlusses verwendet. Die erhöhten Werte für Ca, Sr und Ba bei der Vernichtung der HF mit Borsäure liegen zum einen an dem unzureichenden Reinheitsgrad der käuflichen Säure, zum anderen am hohen Untergrund, den Borsäure in dieser Konzentration im ICP-OES erzeugt. Die Optimierung von Temperatur, Säuremischung und Nachbehandlung der Proben wurde beim Druckaufschluss nach Tölg durchgeführt und dann auf den Mikrowellen-Druckaufschluss übertragen.

3.4.2 Verwendung verschiedener Säuremischungen

Verschiedene Mischungen von Säuren, die in der Literatur erfolgreich für Aufschlüsse geologischer Proben verwendet wurden, wurden auf ihre Anwendbarkeit für Ziegelproben getestet (Abb. 3.4). Die verwendeten Mischungen sind im Folgenden aufgelistet:

- 5 mL HNO₃ mit 2 mL HF
- 5 mL HClO₄ mit 2 mL HF
- 5 mL HClO₄ mit 2 mL HNO₃ und 2 mL HF
- 4 mL Königswasser mit 2 mL HF
- 5 mL HNO₃ mit 2 mL HCl und 2 mL HF

Anschließend wurde die HF mit 10 mL H₃BO₃ vernichtet.

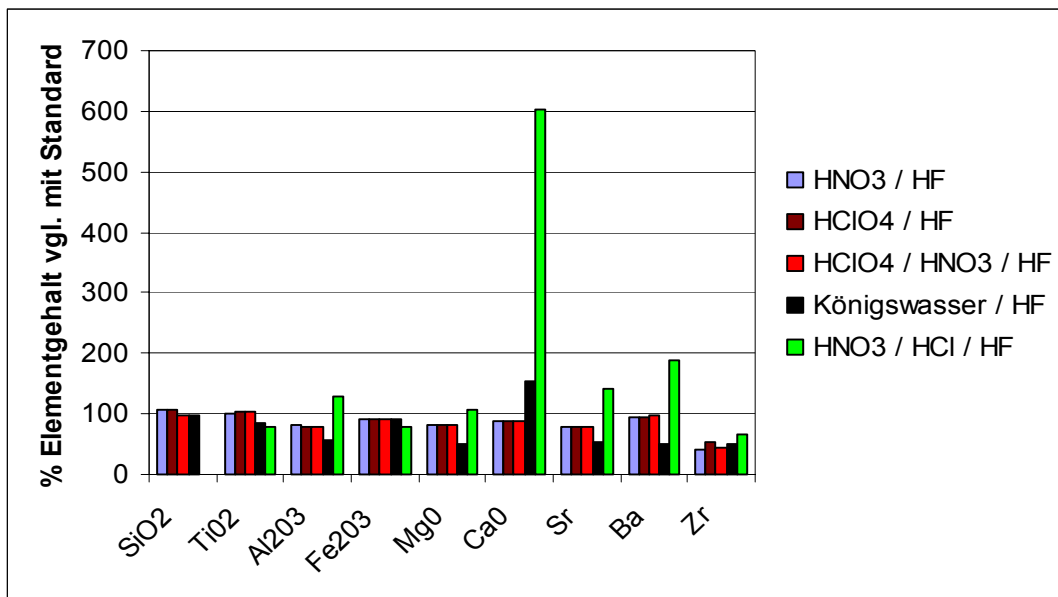
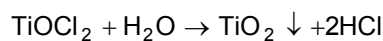


Abb. 3.4: Vergleich der Wiederfindungsraten für Aufschlüsse mit unterschiedlichen Säuremischungen. Nach dem Aufschluss wurde die Flussäure mit Borsäure vernichtet.

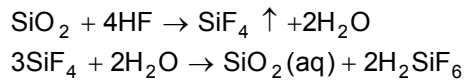
Die ersten drei Säuremischungen lieferten vergleichbare Ergebnisse, wohingegen der Aufschluss mit Königswasser deutliche Minderbefunde aufweist. In allen Fällen wurden zu geringe Zirkonium Konzentrationen gefunden und mit Ausnahme der letzten Mischung auch zu geringe Werte für Aluminium. Bei den Aufschlüssen mit höheren Chloridgehalten in der Lösung wurde auch zu wenig Titan gefunden. Dies lässt sich evtl. aus der Rückreaktion des gebildeten TiOCl_2 wieder zum unlöslichen TiO_2 erklären:



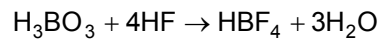
Da Dämpfe aus den Mischungen mit HNO_3 bei den verwendeten 210°C die Edelstahlbomben angriffen, wurde im Folgenden mit HClO_4 weiter gearbeitet.

3.4.3 Variation der verwendeten Flusssäuremenge

Um die Tonminerale löslich zu machen, muss die Silikatmatrix zerstört werden. Dafür ist in Aufschlussmischungen, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, hauptsächlich die Flusssäure verantwortlich. Das dabei entstehende SiF_4 hydrolysiert dann zum löslichen H_2SiF_6 .



Anschließend wird die überschüssige Flusssäure mit H_3BO_3 vernichtet.



Eine andere Möglichkeit, die für die Glasteile der ICP-Geräte schädliche Flusssäure zu vernichten, ist, sie abzurauen. Dabei wird allerdings das flüchtige SiF_4 aus dem Gleichgewicht entfernt, d.h. die Silikatmatrix ist nicht mehr direkt bestimmbar. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass dadurch die Salzfracht erheblich reduziert wird. Vor allem für ICP-MS war die Salzfracht in Lösungen, in denen die Borsäure zum Einsatz kam, zu hoch. Auch ist Borsäure in der erforderlichen Reinheit sehr teuer. Der Siliziumgehalt der Probe kann nun nur noch durch Differenz der anderen Hauptbestandteile von 100% berechnet werden, was vor allem in sehr phosphor- und schwefelhaltigen Proben zu einem gewissen Fehler führt, da diese Elemente mit ICP nicht bestimmt werden können.

Von der zugegebenen Menge der Flusssäure ist also bis zu einem gewissen Grad auch die Vollständigkeit des Aufschlusses abhängig. Wie in den vorhergegangenen Abschnitten gezeigt wurde, muss bei den Elementen Al und Zr mit der größten Unsicherheit gerechnet werden. Deshalb soll nun der Einfluss der Flusssäuremenge auf die Wiederfindungsraten dieser Elemente untersucht werden (Abb. 3.5).

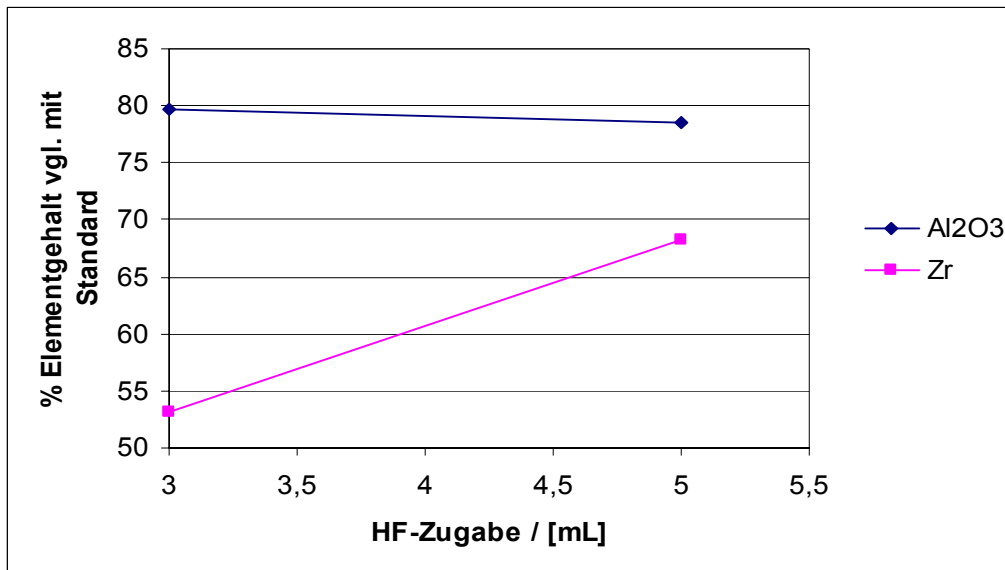


Abb. 3.5: Wiederfindungsraten für die im Aufschluss als problematisch erkannten Elemente Al und Zr bei Verwendung von unterschiedlichen Mengen an Flusssäure in einer Säuremischung aus HClO_4 / HF.

Bei Al zeigt sich praktisch keine Abhängigkeit der Menge an gelösten Ionen von der zugegebenen HF Menge. Durch Ausfallen des in Säuren und Laugen unlöslichen AlF_3 anstatt der Bildung von löslichen Fluorid-Komplexen kann es allerdings zu Minderbefunden kommen. Anders ist dies bei Zr. Dieses Element kann in Tonmineralen sowohl als ZrO_2 als auch als Silikat $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (Zirkon) vorliegen. Im Dünnschliff konnte dieses Mineral auch in einigen der Ziegelproben nachgewiesen werden. Während sich ZrO_2 in der verwendeten Säuremischung leicht lösen lässt, ist das Mineral Zirkon sehr stabil und wird in der Industrie auch als Chemikalien resistente Keramik verwendet. Da es sich um ein Silikat handelt, beeinflusst HF die Wiederfindungsrate des Zr deutlich. Allerdings lässt sich auch mit erhöhter Flusssäuremenge das Zr nicht vollständig in Lösung bringen. In der Geochemie wird Zirkon mit Hilfe eines basischen Schmelzaufschlusses gelöst. Dieser kommt in der Routineanalyse mit ICP wegen der hohen Salzfracht und aus zeitlichen Gründen nicht in Frage.

3.4.4 Einfluss von Aufschlussdauer und -temperatur

Auch die Aufschlussdauer spielt beim vollständigen Lösen von stabilen Verbindungen eine gewisse Rolle. Im Folgenden werden wieder nur Al und Zr näher betrachtet.

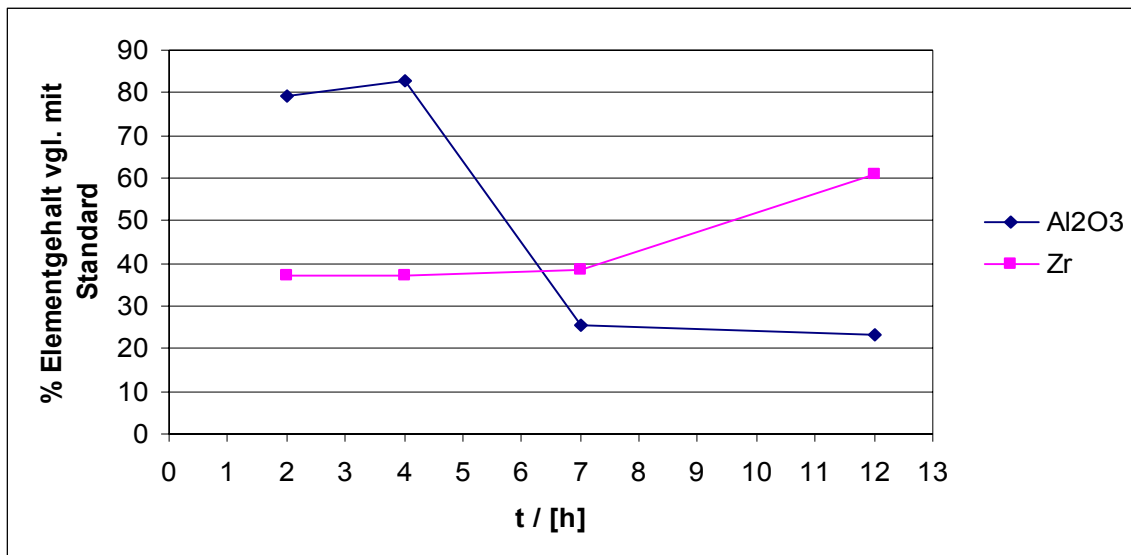


Abb. 3.6: Wiederfindungsraten für die Elemente Al und Zr in Abhängigkeit von der Aufschlussdauer beim Lösen mit einer Säuremischung aus HClO₄ / HF. Die verwendete Flusssäure wurde anschließend mit Borsäure vernichtet.

Der Aluminiumgehalt in der Lösung bei längeren Aufschlusszeiten als 4h wieder ab (Abb. 3.6). Dies kann daran liegen, dass hier mit einer stark oxidierenden Mischung gearbeitet wird und sich bei diesen Temperaturen aus den entstandenen Al-Fluorid-Komplexen das thermodynamisch stabilere Al₂O₃ bildet, das ausfällt.

Wie in Abschnitt 3.4.3 dargelegt wurde, liegt Zirkonium zum Teil als stabiles Silikat vor. Bei längerer Einwirkungsdauer der Flusssäure auf die Verbindung steigt auch der Anteil des Silikats, der in Lösung geht. Bis 7h ist die Zunahme relativ gering. Das kann daran liegen, dass in den Druckbomben die Mischung nicht gerührt werden kann. Die Probe, die spezifisch schwerer als die Säuremischung ist, bleibt am Boden der Aufschlussbombe liegen. Je mehr von der Probe in Lösung gegangen ist, desto mehr verschiebt sich das Verhältnis von Oberfläche, die von den Säuren angegriffen werden kann, zu Volumen zu Gunsten der Oberfläche und beschleunigt so den Aufschluss.

Die Temperatur hingegen scheint eher eine untergeordnete Rolle zu spielen. Es wurden zwei in der Literatur häufig beschriebene Temperaturwerte verwendet (Abb. 3.7).

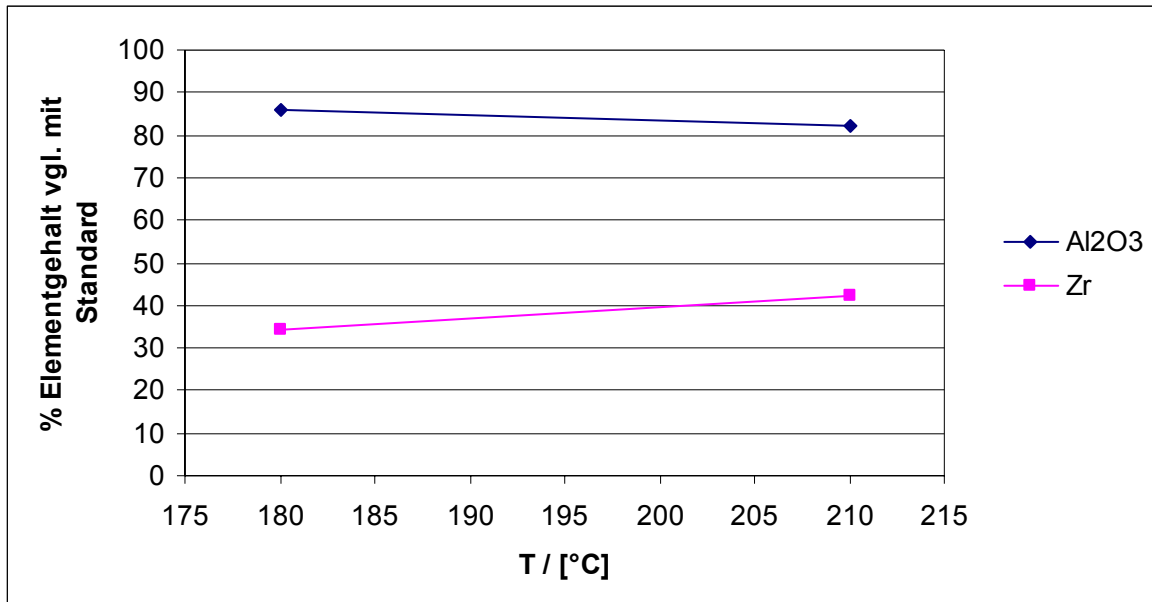


Abb. 3.7: Wiederfindungsraten für die Elemente Al und Zr in Abhängigkeit von der Temperatur beim Aufschluss mit einer Säuremischung aus HNO₃ / HF. Die verwendete Flusssäure wurde anschließend mit Borsäure vernichtet.

Es ist zu beachten, dass hier mit einer Mischung aus HNO₃ und HF und nicht wie oben mit HClO₄ und HF gearbeitet wurde. Diese Säuremischung wurde anfangs verwendet, um die explosive HClO₄ zu vermeiden. Bei den notwendigen Temperaturen zeigte es sich aber, dass die PTFE-Liner für die entstehenden nitrosen Gase durchlässig werden und die Edelstahlbomben stark korrodieren.

Schon bei einer Temperatur von 180°C wird weit über dem Siedepunkt der Mischung unter Normaldruck gearbeitet (HF (40%): Sdp. 112°C und HNO₃ (65%): Sdp. 122°C). Die Erhöhung der Temperatur hat eine Druckerhöhung zur Folge, was die Stoßwahrscheinlichkeit der reagierenden Teilchen in der Lösung erhöht und somit den Aufschluss beschleunigt. Bei Zirkonium ist auch wirklich ein leichter Anstieg der Wiederfindungsrate zu beobachten. Bei Aluminium scheint durch die Temperaturerhöhung allerdings eher die Bildung des unlöslichen und stabileren Oxids begünstigt zu werden, was zu Verlusten in der Lösung führt.

3.4.5 Verdünnung der Aufschlusslösung

Nach dem Vernichten der Flusssäure wird der Aufschluss mit Wasser verdünnt, um die Salzfracht zu verringern und die Konzentration der Hauptelemente in den linearen Bereich der ICP-OES zu bringen. Dabei konnte beobachtet werden, dass sich nach dem Verdünnen ein feiner Schleier in den Probengefäßen bildete. Nachdem die Proben mehrere Tage standen, verschwand der Schleier wieder und die Wiederfindungsrate für Zr und Al stieg. Um diesen Effekt zu beschleunigen, wurden die Probengefäße daraufhin über Nacht bei 90°C in den Trockenschrank gestellt. Es stellte sich heraus, dass es einen deutlichen Unterschied gibt, ob die Proben mit 10 mL Wasser in den Trockenschrank gestellt und anschließend auf das Endvolumen verdünnt wurden, oder ob sie direkt auf 100 mL aufgefüllt und dann temperiert wurden (Abb. 3.8).

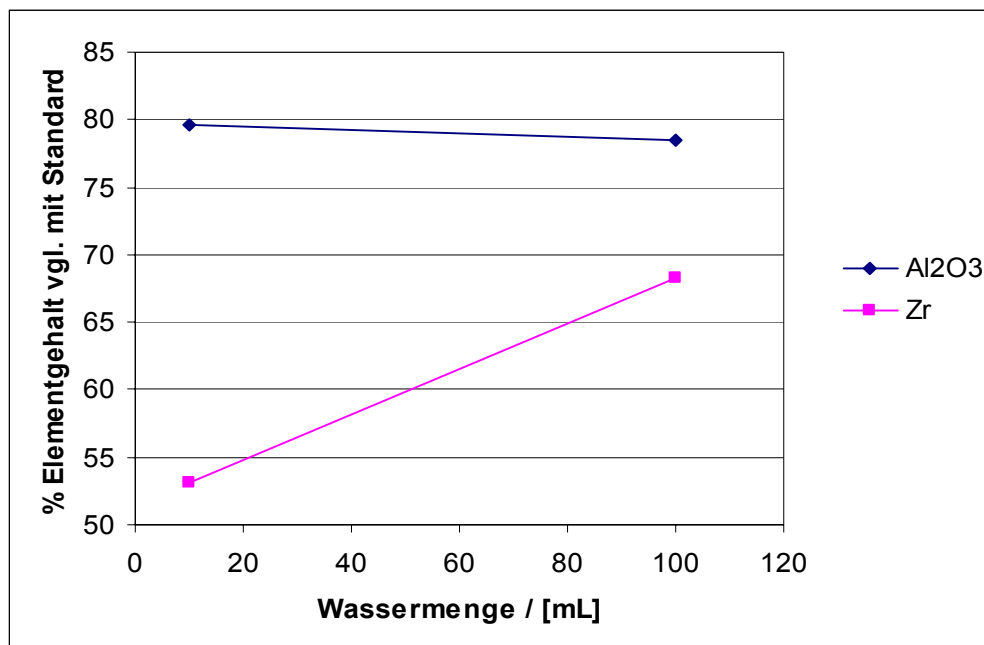
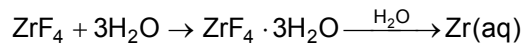


Abb. 3.8: Wiederfindungsraten für die Elemente Al und Zr in Abhängigkeit von der Wassermenge, die zur Aufnahme des Aufschlusses mit HClO_4 / HF nach der Vernichtung der Flusssäure mit Borsäure verwendet wurde.

Durch die Hydrolyse der Aluminiumfluorid-Komplexe kann beim Temperieren mit einer größeren Wassermenge mehr Oxid entstehen als bei der Aufnahme in 10 mL Wasser. Deshalb lässt sich beim Aufnehmen mit nur 10 mL Wasser mehr Al in der Lösung finden als bei direktem Verdünnen auf 100 mL.

Bei Zr dagegen beobachtet man einen deutlichen Einfluss der Menge an Wasser, die vor dem Temperieren zugegeben wird, in die umgekehrte Richtung wie bei Al. Bei Zugabe von Wasser löst sich ZrF_4 über die Zwischenstufe eines Hydrats:



Um eine Konzentrationsfällung zu vermeiden, muss also ausreichend Wasser zugegeben werden, um das gebildete ZrF_4 in Lösung zu bringen.

3.4.6 Konzentrationsbestimmung des Zirkoniums während einer Aufschlussequenz

Es sollte nun überprüft werden, ob die Minderbefunde an Zirkonium darauf zurück zu führen sind, dass das Zirkonium während des Aufschlusses ausfällt oder ob sich das Zirkonsilikat in der Matrix nicht vollständig aufschließen lässt. Dazu wurde soviel Zirkoniumstandard in die Aufschlussgefäße gegeben, dass die in der Aufschlusslösung enthaltene Menge an Zirkonium der zu erwartenden Konzentration in einem Ziegel entsprach. Wird diese Zirkonlösung dem gesamten Aufschlussprozess unterworfen, finden sich umgerechnet auf die Ausgangslösung $1082 \frac{mg}{L}$ Zr wieder.

Wurde die Lösung nur eingedampft und verdünnt, so findet man $1062 \frac{mg}{L}$. Wird die Lösung nur verdünnt und im Trockenschrank behandelt, so sind es $1050 \frac{mg}{L}$ Zr. In einer Vergleichslösung, die

durch eine bloße Verdünnung des Standards erhalten wurde, konnten $1119 \frac{mg}{L}$ Zr gemessen

werden. Jede dieser Messungen stellt einen Mittelwert aus drei Einzelmessungen dar. Es lässt sich im Rahmen der Messgenauigkeit also kein nennenswerter Verlust feststellen. Um den Einfluss der Matrix auf die Zirkoniumkonzentration zu ermitteln, wurde eine den obigen Versuchen entsprechende Menge Zirkoniumstandard zu einem geologischen Standard gegeben, der laut Zertifikat kein Zirkonium enthält. Es sollte geprüft werden, ob Zirkonium teilweise zusammen mit Silizium kolloidal als Metasilikat ausfällt. Bei der Bestimmung mit ICP-OES finden sich $1062 \frac{mg}{L}$ Zr

in der Probelösung. Das jetzt im Aufschluss anwesende Silizium hat also keinen Einfluss darauf, ob während des Aufschlusses Zirkonium ausfällt. Es liegt also nahe, dass sich das Silikat Zirkon in dem gebrannten Ton nicht vollständig aufschließen lässt.

3.5 Bestimmung von Blindwerten

Von den untersuchten Aufschlussmethoden kommt für den Routinebetrieb aus zeitlichen Gründen nur die Verwendung des Mikrowellen unterstützten Druckaufschlusses in Frage. Deshalb wird im Folgenden nur diese Aufschlussmethode näher untersucht. Um Aussagen über die Verlässlichkeit der Ergebnisse treffen zu können, ist es nötig, die durch den Aufschluss erhaltenen Blindwerte zu kennen. Quellen für den Eintrag von Verunreinigungen in die Probenlösung sind zum einen die verwendeten Chemikalien und zum anderen die möglichen Verschleppungen in den Aufschlussgefäßen. Um zu testen, inwieweit Elemente in den PTFE-Gefäßen der Mikrowelle verbleiben, wurden Blindaufschlüsse gemacht. Für Blindlsg. 1-3 wurden die Gefäße vorher nur mit Wasser gespült. Das Gefäß für Blindlsg.4 wurde mit dem oben beschriebenen Reinigungsaufschluss gereinigt. Die Blindwerte für alle Elemente, die für den Vergleich ICP / RFA herangezogen wurden, finden sich in Tabelle 3.1. Die kompletten Analyseergebnisse sind im Anhang 2.2 aufgeführt.

Tab. 3.1: Blindwerte für den Mikrowellen unterstützten Druckaufschluss mit HNO_3 / HClO_4 / HF. Blindlsg. 1-3 wurden in Teflongefäßen ohne vorherigen Reinigungsaufschluss bestimmt, für Blindlsg.4 wurde das Gefäß vorher gereinigt. „u.N.“ bedeutet, dass die Konzentration unter der Nachweisgrenze der ICP liegt.

	Blindlsg.1	Blindlsg.2	Blindlsg.3	Blindlsg.4
	Konz. / $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right]$	Konz. / $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right]$	Konz. / $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right]$	Konz. / $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right]$
Ti	u.N.	u.N.	u.N.	4
Ti	u.N.	u.N.	u.N.	1
Al	8,8	21,7	22,8	25,7
Fe	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.
Mn	u.N.	u.N.	u.N.	1,3
Mg	u.N.	u.N.	u.N.	0,2
Ca	0,9	1,1	0,9	10,6
Ca	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.
Sr	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.
Ba	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.
K	3,5	2,3	3	6,5
Na	12,5	11,5	11,1	16,5
Zr	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.
Cu	u.N.	0,9	0,7	u.N.

	Blindlsg.1	Blindlsg.2	Blindlsg.3	Blindlsg.4
	Konz. / $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right]$	Konz. / $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right]$	Konz. / $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right]$	Konz. / $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right]$
Zn	2414	2113	1882	658,2
V	3,608	2,369	2,217	4,495
Cr	1,923	2,822	2,682	2,212
Co	0,535	0,625	0,620	0,653
Ni	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.
Y	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.
Nb	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.
La	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.
Ce	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.
Pb	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.
Th	u.N.	u.N.	u.N.	u.N.

Für die meisten Elemente sind die Konzentrationen unter der Nachweisgrenze der ICP oder doch so niedrig, dass sie bei der Bestimmung der Elemente in den Proben im Bereich der Standardabweichung der Messungen liegen. Nur Zink zeigt höhere Werte. Der Grund für diese Ergebnisse kann sowohl in der Untergrundschwankung der ICP liegen als auch in der Verschleppung des Elements in den Aufschlussgefäßen. Es könnte sich allerdings auch um Einträge aus der Umgebung handeln, da es sich bei Zink um ein ubiquitäres Element handelt. Die deutlich niedrigeren Befunde an Zn in Blindlsg. 4 zeigen, dass ein Reinigungsaufschluss zwischen zwei Probenaufschlüssen sinnvoll und notwendig ist.

3.6 Reproduzierbarkeit der Aufschlüsse

Keramiken sind sich in der Zusammensetzung oft ähnlich, auch wenn sie nicht aus der gleichen Produktion stammen. Deshalb ist es notwendig, dass auch kleine Unterschiede in den Konzentrationen der Elemente gemessen werden können. Um zu überprüfen, inwieweit Unterschiede in den Ergebnissen wirklich aus unterschiedlicher Zusammensetzung der Proben resultieren, wurde das Pulver von zwei Proben jeweils zehn Mal aufgeschlossen und vermessen. Daraus wurden dann der Mittelwert, die Standardabweichung und die relative Standardabweichung (RSD) berechnet (Tab. 3.2 und 3.3). Die Probe G026 aus Mainz ist ein schon optisch sehr inhomogener Ziegel. Offensichtlich lässt sich selbst durch Pulverisieren der Probe keine vollständige Homogenisierung erreichen. Der Ziegel H881 dagegen zeigt optisch ein homogeneres Bild. Dieser Eindruck schlägt sich auch in den Messergebnissen nieder. Bis auf bei Zirkonium ist die Reproduzier-

barkeit für alle Haupt- und Nebenelemente <3%RSD. Bei den Spurenelementen beträgt die Reproduzierbarkeit bis auf bei Ge, Y, Mo, Sm, Er, Yb und Ta $\leq 10\%$. Der Grund für die Schwankungen in den Ergebnissen für Ge, Mo, Er, Yb und Ta liegt darin, dass ihre Konzentrationen in der Probe nahe der Nachweisgrenze dieser Elemente in der ICP-MS liegen. Es muss berücksichtigt werden, dass die Elemente in der tatsächlich gemessenen Lösung noch 1:500 verdünnt vorliegen. Die Unterschiede in der Reproduzierbarkeit der beiden Proben spiegeln also eher die Homogenität der Pulverproben wieder als die Reproduzierbarkeit der Aufschlüsse. Eine sinnvolle Einteilung der Ziegel in Gruppen hängt also auch von der Homogenität der Proben ab. Für die Gruppe mit Herstellungsort Frankfurt-Nied, der der Ziegel G026 zuzuordnen ist, wurden bereits von Ulrich Werr große Schwankungen der Konzentrationen innerhalb eines Ziegels gefunden²⁵. Bei dem homogenen Ziegel H881 liegt die Reproduzierbarkeit in den üblichen Grenzen für die Elemente in diesen Konzentrationsbereichen.

Tab. 3.2: Reproduzierbarkeit des Mikrowellenaufschlusses anhand der Probe G026. Berechnung des Mittelwertes, der Standardabweichung und der relativen Standardabweichung von 10 Aufschlüssen.

	TiO ₂ /[%]	Al ₂ O ₃ /[%]	Fe ₂ O ₃ /[%]	MnO/[%]	MgO/[%]	CaO/[%]	K ₂ O/[%]	Na ₂ O/[%]	Sr/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Ba/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$
MW	1,764	16,06	4,104	0,0172	0,759	0,520	1,884	0,236	116,8	364,0
Stabw.	0,079	1,684	0,178	0,001	0,112	0,014	0,092	0,010	11,310	27,732
%RSD	4,49	10,48	4,33	4,64	14,78	2,73	4,90	4,03	9,68	7,62

	Zr/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Cu/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Zn/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Be/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Cr/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Co/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Ni/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Ge/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Y/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Nb/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$
MW	254,3	0	40,5	3,1	237,2	13,3	173,9	19,7	42,3	63,2
Stabw.	16,075	0	2,147	0,477	24,466	1,584	137,815	2,266	4,477	6,001
%RSD	6,32	0	5,30	15,37	10,31	11,91	79,26	11,53	10,59	9,50

	Mo/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	La/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Ce/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Pr/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Nd/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Sm/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Gd/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Dy/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Er/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Ta/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$
MW	0,8	83,7	163,6	18,0	69,0	10,6	8,3	7,1	3,7	9,4
Stabw.	0,081	9,812	17,448	2,027	7,197	1,195	0,848	0,695	0,403	1,203
%RSD	9,84	11,73	10,67	11,29	10,43	11,27	10,22	9,83	10,95	12,84

	W/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Tl/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Pb/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Th/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$
MW	5,1	1,6	46,3	23,5
Stabw.	0,525	0,179	4,580	2,110
%RSD	10,30	11,23	9,88	8,96

Tab. 3.3: Reproduzierbarkeit des Mikrowellenaufschlusses anhand der Probe H881. Berechnung des Mittelwertes, der Standardabweichung und der relativen Standardabweichung von 10 Aufschlüssen.

	TiO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	MnO[%]	MgO[%]	CaO[%]	K ₂ O[%]	Na ₂ O[%]	Sr/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Ba/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$
MW	0,677	14,335	5,031	0,0658	2,221	4,928	3,156	0,997	164,8	517,4
Stabw.	0,022	0,420	0,136	0,002	0,085	0,155	0,112	0,038	6,049	20,526
%RSD	3,32	2,93	2,70	3,47	3,81	3,15	3,55	3,86	3,67	3,97

	Zr/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Cu/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Zn/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Be/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Cr/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Co/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Ni/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Ge/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Y/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Nb/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$
MW	176,8	2,259	85,1	6,7	168,8	23,6	149,1	19,0	50,2	30,3
Stabw.	25,686	0	2,834	0,706	16,163	2,419	15,642	2,467	6,426	2,609
%RSD	14,53	0	3,33	10,51	9,58	10,26	10,49	12,97	12,80	8,60

	Mo/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	La/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Ce/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Pr/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Nd/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Sm/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Gd/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Dy/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Er/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Yb/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$
MW	0,3	64,8	136,3	14,4	58,4	10,7	9,7	8,3	4,3	4,1
Stabw.	0,078	6,443	13,284	1,563	5,936	1,249	1,087	0,887	0,564	0,511
%RSD	29,41	9,95	9,75	10,83	10,17	11,63	11,16	10,75	13,18	12,43

	Ta/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	W/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Tl/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Pb/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$	Th/ $\left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$
MW	4,4	2,8	1,0	41,1	27,6
Stabw.	0,591	0,264	0,110	4,261	2,672
%RSD	13,44	9,52	10,84	10,38	9,66

Es ist zu beachten, dass die relative Standardabweichung hier für die gesamte Probenvorbereitung berechnet wurde, während in den anderen Kapiteln von Messgeräte bedingter relativer Standardabweichung die Rede ist.

3.7 Aufschlüsse von internationalen Standards als Referenzmaterialien

Um zu überprüfen, ob die Aufschlüsse wirklich vollständig erfolgen, wurden mehrere internationale Standards aufgeschlossen und die mit ICP bestimmten Werte mit den zertifizierten verglichen. Bei den Standards wurde darauf geachtet, dass die Matrix der Standards der Matrix in den Ziegelproben möglichst ähnlich ist. Es wurden folgende geologische Standards analysiert:

- Basalte: JB-1, BR, BIR-1
- Granite: G2, SARM1

- Diabas: W2
- Norit: SARM4
- Biotit: Mica-Fe
- Phlogopit: Mica-Mg
- Serpentin: UB-N
- Tonschiefer: SCO-1
- Tonerde: SARM69

Daneben wurden noch zwei Hausstandards von G. Schneider untersucht. Die Konzentrationen der Elemente wurden mit RFA bestimmt und in anderen Laboratorien ebenfalls mit RFA nachgemessen. Es handelt sich hierbei um zwei Obsidiane PAN-BTO und MARC-URAS. Die Ergebnisse des Vergleichs für die Haupt- und Nebenelemente sind in den Graphiken (Abb. 3.9/3.10) zu finden. Für die Spurenelemente sind die gemessenen und die zertifizierten Werte in einer Tabelle im Anhang 2.1 aufgeführt.

Für niedrige Titankonzentrationen bis etwa 1% in den Proben stimmt die mit ICP-OES gemessene Konzentration gut mit den zertifizierten Werten überein. Für Gehalte an Titan, die höher liegen beginnen die Werte um die zertifizierten Werte zu streuen. Ist die Konzentration in den Proben höher als 1,5% weichen die Ergebnisse signifikant nach oben von der vorgegebenen Gerade ab. Ebenso weichen die Werte für Magnesium für höhere Werte von den erwarteten Werten ab. Dies kann wie auch bei K daran liegen, dass diese Elemente Emissionslinien mit hoher Intensität besitzen und bei diesen Gehalten nicht mehr im linearen Bereich der ICP-OES gearbeitet werden kann. Da die in dieser Arbeit untersuchte Baukeramik keine Elementkonzentrationen in diesem Bereich aufweist, wurde die Methode nicht durch weitere Verdünnung und veränderte Kalibrierung auf diese Bereiche optimiert. So liegt auch der abweichende Wert für Zirkonium weit außerhalb des kalibrierten Bereichs und kann deshalb vernachlässigt werden. Das gleiche gilt für die hohen Werte bei Cr, Co, Zn, Y, Mo, La, Ce, Nd, W, Ti, Pb und Th. Für Eisen dagegen liegen die Werte generell etwas über den zertifizierten und streuen. Bei den anderen Elementen liegen nur ein oder zwei Standards etwas neben den zertifizierten Werten. Dabei handelt es sich meist um die gleichen Standards in mehreren Elementen, so z.B. um den Granit G2 in den Elementen Al, Ba und Sr. Dies legt nahe, dass hier ein silikatischer Anteil nicht vollständig aufgeschlossen wurde. Der Basalt BR zeigt sowohl im Bereich von Haupt- und Nebenelement (gemessen mit ICP-OES) als auch bei einigen Spurenelementen (gemessen mit ICP-MS) von den zertifizierten Werten abweichende Ergebnisse. Hier ist davon auszugehen, dass der Aufschluss nicht vollständig erfolgte. Leider war auf Grund der geringen vorhandenen Probenmenge eine Wiederholung des Aufschlusses nicht möglich. Scandium und Vanadium lassen sich auf Grund vieler verschiedener

Interferenzen in dieser Matrix nicht messen. Es müsste eine vorherige Abtrennung erfolgen, was im Routinebetrieb nicht akzeptabel ist. In Anbetracht der niedrigen Gehalte wurden die Werte für Beryllium, Kupfer und Tantal gut von der ICP-MS reproduziert. Bei Nickel und Niobium weichen die beiden Obsidiane von den mit der RFA gemessenen Werten ab. Dies muss allerdings nicht an den mit ICP-MS bestimmten Werten liegen, da sich diese Elemente mit der bei uns verwendeten WD - RFA in den vorliegenden Konzentrationen nicht mehr genau messen lassen. Die Elemente Ge, Cd, Eu, Tb, Ho, Er, Tm, Yb und Lu liegen in den verwendeten Standards in Konzentrationen vor, die meist unter der Nachweisgrenze der ICP-MS liegen, oder diese Elemente wurden für den entsprechenden Standard nicht zertifiziert. Erst ab einem Gehalt von größer $4 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ umgerechnet auf die Ausgangssubstanz erhielt man für diese Elemente verlässliche Ergebnisse, für Gd, Dy und Sm sogar erst ab $10 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$.

Die geologischen Standards weisen zum Teil doch recht unterschiedliche Matrices auf. Um ganz genaue Werte zu erhalten, müssten für jede Probe extra Kalibrierstandards hergestellt werden, um Matrixeffekte besonders in der ICP-MS ausschließen zu können. Diese Vorgehensweise kommt für einen Routinebetrieb nicht in Betracht. Für die Ziegelproben muss deshalb im Folgenden festgestellt werden, ob die Genauigkeit ausreichend ist, um statistisch klar abgegrenzte Gruppen zu erhalten.

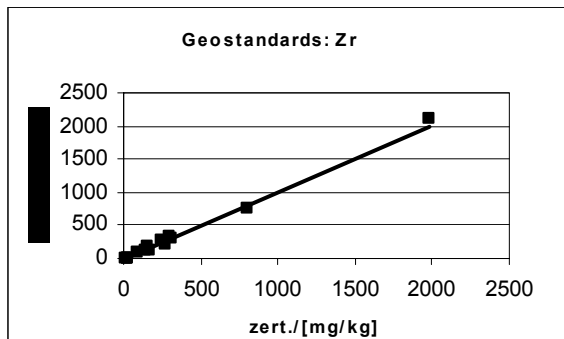
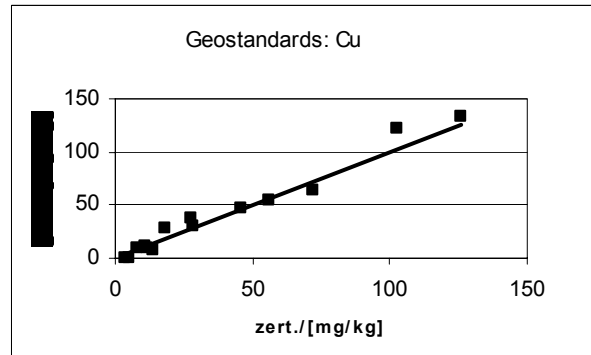
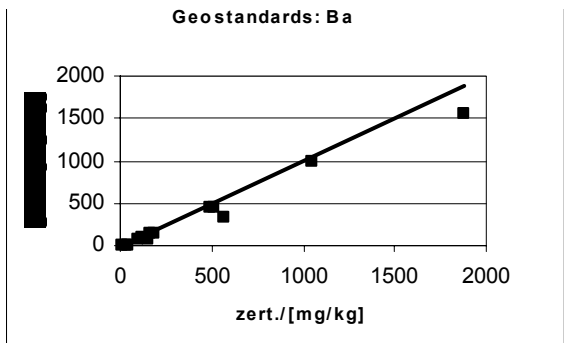
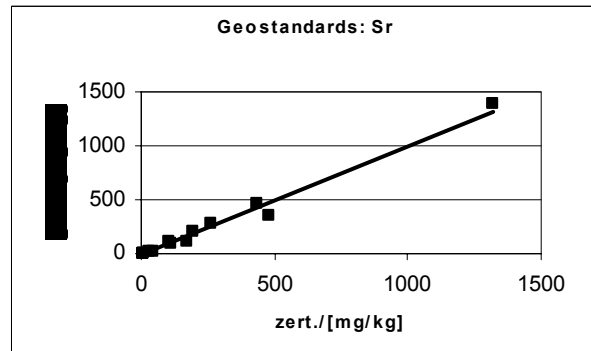
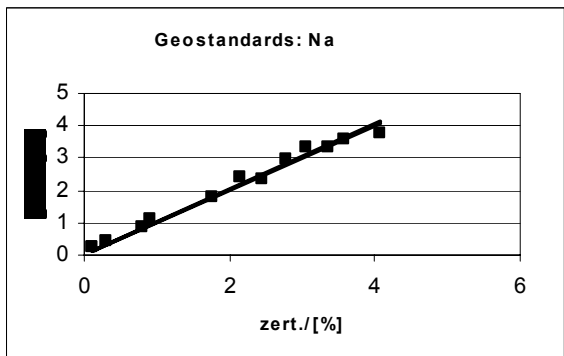
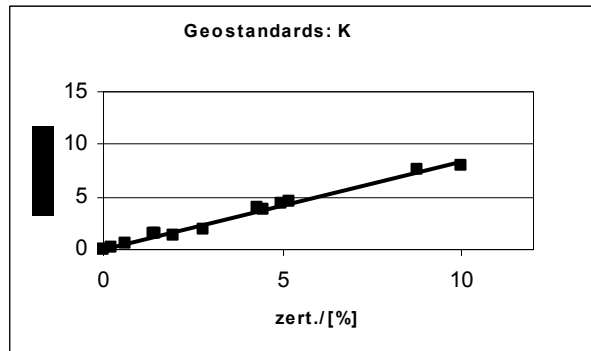
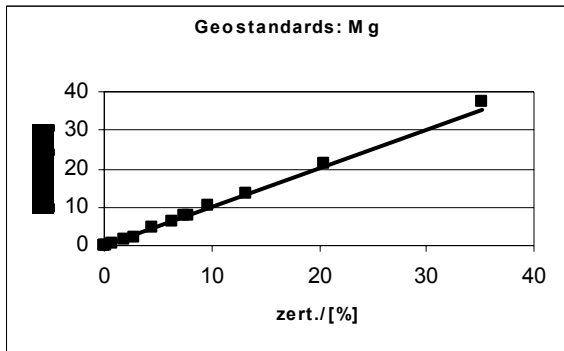


Abb. 3.9: Vergleich von mit ICP gemessenen und zertifizierten Werten für internationale geologische Standards. Die durchgezogene Linie stellt die Sollwerte dar, die Quadrate die mit ICP-OES gemessenen Werte.

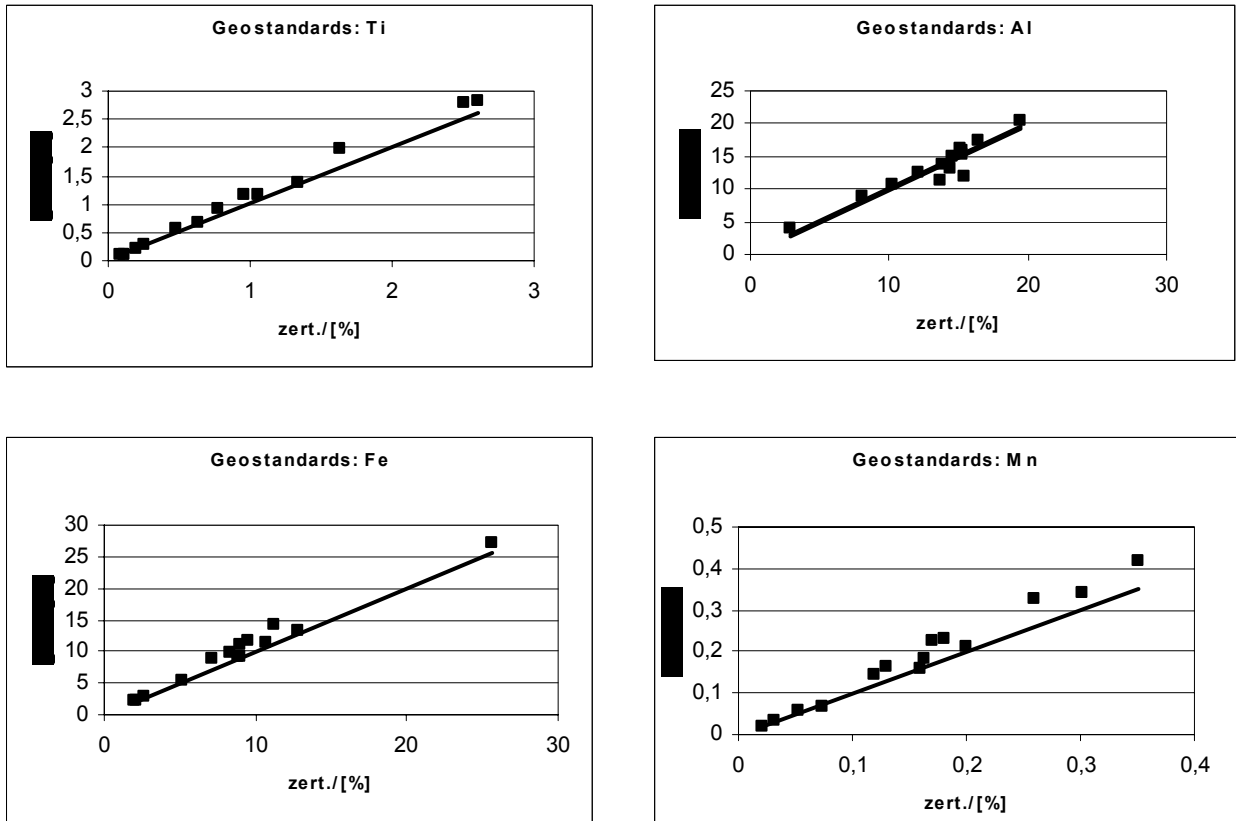


Abb. 3.10: Fortsetzung des Vergleichs von mit ICP gemessenen und zertifizierten Werten für internationale, geologische Standards. Die durchgezogene Linie stellt die Sollwerte dar, die Quadrate die mit ICP-OES gemessenen Werte.

Literaturverzeichnis

- [1] Tsolakidou A., Buxeda i Garrigós J., Kilikoglou V.; EMAC '01; 6th European meeting on ancient ceramics; ceramic in the society; Fribourg, Switzerland; 3th - 6th October **2001**.
- [2] Hrsg.: Hughes, Micheal J.; Cowell, Micheal R.; Hook, Duncan R.; British Museum, Occasional Paper, 143; **1982**.
- [3] Hrsg.: Neff, Hector; Prehistory Press, Kapitel 19, 269, **1992**.
- [4] Vanhaecke, F.; De Wannemacker, G.; Moens, L. Van den Haute, P.; Fresenius' Journal of Analytical Chemistry; online - paper; **2001**.
- [5] Tsukada, M.; Sato, D.; Endo, K.; Yanaga, M.; Currie, L.A.; Glascock, M.D.; Ondov, J.M.; Han, M.; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry; 246,2, 463 – 466; **2000**.
- [6] Hart, F.A.; Adams, S.J.; Archaeometry, 25,2; 179 – 185, **1983**.
- [7] Hatcher, H.; Tite, M.S.; Walsh, J.N.; Archaeometry, 37.1, 83 - 94; **1995**.
- [8] Michael Bernstein; Dissertation; **1989**.
- [9] Schramel, P.; Lill, G.; Seif, R.; Fresenius Z. Anal. Chem., 326, 135 – 138; **1987**.
- [10] Introduction to the Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry; Analytical spectroscopy library, volume 3; Moore, G.L.; Elsevier, **1989**.
- [11] Allen; Archaeological Chemistry IV; 125.
- [12] Mirti, R.; Aruga, R.; Zelamo, V.; Appolonia, L.; Archaeometry, 475; **1990**.
- [13] Mirti, P.; Casoli, A.; Barra Bagnasco, M.; Preacco Ancona, M.C.; Archaeometry, 37,1; 41 – 51; **1995**.
- [14] Mirti, P.; Zelano, V.; Ferrara, E.; Appolonia, L.; Archaeometry, 32,2; 163 – 175; **1990**.
- [15] Floyd, M.A.; Fassel, V.A.; D'Silva, A.P.; Anal. Chem., 52; 2168 – 2173; **1980**.
- [16] Heinrichs, Hartmut; Aufschlussverfahren in der Analyt. Geochemie; Teil 1 (12); 1989; Teil 2 (1/2); **1990**.
- [17] Taylor, Vivien F.; Toms, Andrew; Longrich, Henry P.; Anal. Bioanal. Chem., 372; 360 – 365; **2002**.
- [18] Lamothe, Paul J.; Fries, Terry L.; Consul, Jerry L.; Anal. Chem., 58; 1881 – 1886; **1986**.
- [19] Bettinelli, M.; Beone, G.M.; Spezia, S.; Baffi, C.; Analytica Chimica Acta, 424; 289 – 296; **2000**.
- [20] Totland, Marina; Jarvis, Jan; Jarvis, Kym E.; Chemical Geology, 95; 35 – 62; **1992**.
- [21] Prolabo, Merck; Fokussierte Mikrowellen in der analytischen Chemie.
- [22] Rotumo, T.; Sabbatini, L.; Corrente, M.; Archaeometry, 39,2; 343 – 354; **1997**.
- [23] Fabbri, B.; Gualtieri, S.; Minganzzini, C.; Spadea, P.; Casadio, P.; Constantini, R.; Malisani, G.; Archaeometry, 42, 2; 317 – 324; **2000**.
- [24] Holmes, L.J.; Robinson, V.J.; Makinson, P.R.; Livens, F.R.; The science of the total environment, 173 / 174; 345 – 350; **1995**.
- [25] Werr, Ulrich; Mainzer Archäologische Zeitschrift, 5/6; **1998/99**.