

Stand und Entwicklungstrends der instrumentellen Analytik

F.G.REISINGER

Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der instrumentellen Analytischen Chemie bei der Beurteilung von Wässern verschiedenster Natur und Herkunft erfuhren in den letzten Jahren, durch einige grundlegende Weiterentwicklungen der zur Verfügung stehenden Instrumentation, eine beachtenswerte und erfreuliche Ausweitung. Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf eine kurze Übersicht über die wesentlichsten spektrophotometrischen und chromatographischen Analysenverfahren.

Zu den wohl bedeutendsten analytischen Methoden in diesem Zusammenhang zählt die Spektrophotometrie. Ihr Einsatzgebiet wird in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Chromatographische Meßanordnungen stellen nicht nur in vielen Fällen eine Alternative zur Lösung der analytischen Problemstellung dar, sondern eignen sich auch hervorragend zur Kombination mit anderen Methoden, um die Qualität der analytischen Informationen zu verbessern (Tab. 2).

Tab. 1

WEGWEISER - WASSERANALYTIK
SPEKTROPHOTOMETRISCHE METHODEN

METALLE - ALLGEMEIN	AAS, UV-VIS, FLUO
ALKALI- UND ERDALKALIMETALLE, ZN, CU, FE UND MN	FLAMMEN-AAS
Bj, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Mo, Ni, V UND ZN NACH EXTRAKTION	FLAMMEN-AAS
As, Pb, Cd, Cr UND SE	GRAPHITROHRKÜVETTE
Cr, Cu, Mn, Pb IN NATÜRLICHEN WÄSSERN	GRAPHITROHRKÜVETTE
Al, Cr, Cu, Fe, Mn UND Pb IN WASSER UND ABWASSER	GRAPHITROHRKÜVETTE
CU IN TRINKWASSER	GRAPHITROHRKÜVETTE
As, Se UND Hg IN TRINK- UND BRAUCHWASSER	HYDRID-SYSTEM
ANIONEN UND KATIONEN - ALLGEMEIN	UV-VIS
KATIONEN WIE NH ₄ ⁺ , As, Pb, Cd, Cr, Fe, Mn, Se UND ZN	UV-VIS
ANIONEN WIE CN ⁻ , F ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	UV-VIS
HUMIN- UND LIGNINSULFOSÄUREN IN WASSER	UV
PHENOL IN ABWASSER MIT DER DERIVATIV-SPEKTROMETRIE	UV
SE UND BE IN WASSER	FLUO
ÖL IN WASSER UND ABWASSER	FLUO
PHENOLE UND KRESOLE IN PPB-BEREICH	FLUO
ÖL IN WASSER UND ABWASSER	IR

Tab. 2

WEGWEISER - WASSERANALYTIK
CHROMATOGRAPHISCHE METHODEN

SE-SPUREN IM WASSER	GC
DIESELÖL IN WASSER	GC/FID
PHENOLE UND CHLORPHENOLE IN WÄSSERN	GC/ECD
CHLORPHENOLE IN TRINKWASSER	GC/ECD
BENZOL, TOLUOL UND O-XYLOL IN WASSER	GC/FID
KOHLENWASSERSTOFFE IM RAHMEN DES GEWÄSSERSCHUTZES	GC/FID
POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE IN KLÄRSCHLAMM	GC/FID
ALIPHATISCHE HALOGENKOHLENWASSERSTOFFE IN TRINKWASSER	GC/FID
ALIPHATISCHE HALOGENKOHLENWASSERSTOFFE IN TRINKWASSER	GC/ECD
NITROSAMINE IN NATÜRLICHEN WÄSSERN UND ABWÄSSERN	GC/PND
ALIPHATISCHE AMINE IN GEWÄSSERN	GC/PND
ORGANOCHLORPESTIZIDE IN WÄSSERN	GC/ECD
HERBIZIDE UND INSEKTIZIDE CARBAMATE IN WASSER	GC/ECD
ANIONEN UND KATIONEN - ALLGEMEIN	HPLC
POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE IN TRINKWASSER	HPLC
PHENYLHARNSTOFF-HERBIZIDE UND CARBAMATE	HPLC
AMINOSÄUREN	HPLC
CARBONSÄUREN	HPLC
POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE IN TRINKWASSER	DC + FLUO

In einer weitgehenden Vereinfachung könnten die wichtigsten analytischen Merkmale der einzelnen Methoden folgendermaßen dargestellt werden:

1. Spektrophotometrische Analysenverfahren

1.1. Atomabsorptions-Spektrophotometrie (AAS)

- empfindlich: $\mu\text{g/l}$, ng/l
- vielseitig ca. 68 verschiedene Kationen bestimmbar
- spezifisch größtenteils keine chemische Proben-aufbereitung erforderlich.

Je nach der thermischen Dissoziation der Probe unterscheiden wird

- Flammen-AAS
- elektrothermische AAS
- Hydrid-Technik
- Kaltdampf-Technik

1.2. Atom-Emissions-Spektrophotometrie (AES)

Konventionelle Flammen-Emissions-Spektrophotometrie (Flammenphotometrie):

- eingeschränkt auf einige wenige Kationen (Alkali- und Erdalkali-Metalle)

Plasma-Emissions-Spektrophotometrie:

Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP)

- hohe Analysengeschwindigkeit
- auch Sulfat und Phosphat bestimmbar.

Eines der wichtigsten Kriterien zur vergleichenden Gegenüberstellung von Analysemethoden stellen die jeweils erreichbaren Nachweisgrenzen dar. Im Falle der Atom-Spektroskopie zeigt sich folgendes Bild (Tab. 3):

Tab. 3

TYPISCHE NACHWEISGRENZEN IN µG/LITER FÜR
AAS UND AES

ELEMENT	FLAMME	ELEKTRO- THERMISCH (1)	HYDRID (2)	PLASMA (ICP)
ALUMINIUM	30.0	0.01		20.0
ANTIMON	30.0	0.15	0.1	
ARSEN	140.0	0.2	0.02	50.0
BARIUM	8.0	0.04		0.5
WISMUT	20.0	0.1	0.02	
BOR	700.0	15.0		4.0
CADMIUM	0.5	0.003		4.0
CALCIUM	1.0	0.05		
CHROM	2.0	0.01		5.0
COBALT	6.0	0.02		6.0
KUPFER	1.0	0.02		3.0
EISEN	3.0	0.02		3.0
BLEI	10.0	0.05		
LITHIUM	0.5	0.3		
MAGNESIUM	0.1	0.004		
MANGAN	1.0	0.01		1.0
QUECKSILBER	170.0	2.0	0.001 (3)	
MOLYBDÄN	30.0	0.02		8.0
NICKEL	4.0	0.1		10.0
PHOSPHOR	53000.0	30.0		50.0
SELEN	70.0	0.5	0.02	50.0
SILIKON	60.0	0.1		
SCHWEFEL				50.0
ZINN	110.0	0.2	0.5	30.0
ZINK	0.8	0.001		2.0

(1) PROBENVORLAGE 100 µL

(2) PROBENVORLAGE 50 ML

(3) MIT AMALGAM-ANREICHERUNG

Während die Flammen-Atomabsorptions-Spektroskopie vorwiegend zur analytischen Erfassung der Elemente im mg/l-Bereich herangezogen wird, können durch den Einsatz der elektrothermischen Atomisierung bzw. der Hydrid-Methode oder der Kaltdampf-Technik Nachweisgrenzen in der Größenordnung von ng/l erreicht werden.

Besonders für die quantitative Bestimmung der Elemente, die höhere Dissoziations-Energie erfordern (Bor, Phosphor, Uran etc.), wird in absehbarer Zukunft die Plasma-Emissions-Spektroskopie in den Vordergrund treten.

1.3.UV/VIS-Spektrophotometrie

Die UV/VIS-Spektrophotometrie zählt zu den ältesten instrumentellen Analysenverfahren auf dem Gebiet der Wasseranalytik. Dafür ist wohl in erster Linie die Universalität dieser Methode verantwortlich, die unter geeigneten Voraussetzungen die Bestimmung einer Vielzahl verschiedener Verbindungen, sowohl anorganischer als auch organischer Natur, ermöglicht. Zur Steigerung der Spezifität der Analyse bzw. zur Vermeidung von Störeinflüssen ist oftmals eine gezielte chemische Vorbehandlung der Probe erforderlich (Tab. 4 und 5):

Tab. 4

UV/VIS-SPEKTROSKOPISCHE ANALYSEMETHODEN FÜR KATIONEN IN TRINK-, BRAUCH- UND ABWASSER

ELEMENT BZW. VERBINDUNG	ANWENDUNGS- BEREICH (MG/L)	METHODE	WELLENLÄNGE (NM)
ALUMINIUM	0,02-0,7	BESTIMMUNG MIT ERIOCHROMCYANIN R	530
ARSEN	0,002-0,1	BESTIMMUNG MIT SILBERDIÄTHYLDITHIOCARBAMIDAT	546
AMMONIUM	0,005-2,0	BESTIMMUNG ALS INDOPHENOL	690
BLEI	0,002-20	BESTIMMUNG MIT DITHIZON	520
CADMIUM	0,002-20	BESTIMMUNG MIT DITHIZON	530
CHROM	0,005-10	BESTIMMUNG MIT DIPHENYLCARBAZID	550
EISEN	0,01-4	BESTIMMUNG MIT 1,10-PHENANTHROLIN	510
KUPFER	0,001-0,3	BESTIMMUNG MIT ZINK-N, N-DIBENZYLDITHIOCARBAMIDAT	436
MANGAN	0,01-5	BESTIMMUNG MIT FORMALDOXIM	480
NICKEL	0,02-10	BESTIMMUNG MIT DIACETYLDIOXIM	450
SELEN	0,001-0,25	BESTIMMUNG ALS PIAZSELENOL	334
SILBER	0,05-2	BESTIMMUNG MIT DITHIZON	470
URAN	0,001-0,01	BESTIMMUNG MIT ARSENAZO-III	665
VANADIUM	0,05-40	BESTIMMUNG MIT N-BENZOYL-N-PHENYLHYDRATYLAMIN	546
ZINK	0,004-20	BESTIMMUNG MIT DITHIZON	530

Tab. 5

UV/VIS-SPEKTROPHOTOMETRISCHE ANALYSEMETHODEN FÜR ANIENEN IN TRINK-, BRAUCH- UND ABWASSER

ELEMENT BZW. VERBINDUNG	ANWENDUNGS- BEREICH (MG/L)	METHODE	WELLENLÄNGE (NM)
BOR	0,1-1	BESTIMMUNG MIT AZOMETHIN	414
CHLOR	0,05-25	BESTIMMUNG MIT DIÄTHYL-P-PHENYLENDIAMIN	FARBVERGLEICH
CYANID	0,002-0,02	BESTIMMUNG MIT BARBITURSÄURE-PYRIDIN	578
FLUORID	0,02-2	BESTIMMUNG MIT LANTHAN-ALIZARINKOMPLEXAN	610
JODID	0,001-0,007	BESTIMMUNG DURCH KATALYTISCHE BEEINFLUSSUNG DES REDOXSYSTEMS Ce(IV)/As(III)	520
KIESELSÄURE	0,1-10	BESTIMMUNG ALS SILIKOMOLYBDÄNSÄURE	720
NITRAT	0,1-10	BESTIMMUNG MIT NATRIUMSALICYLAT	420
NITRIT	0,001-0,3	BESTIMMUNG MIT SULFONILAMID UND N-(1-NAPHTYL)- ÄTHYLENDIAMIN	530
PHOSPHAT	0,002-0,6	BESTIMMUNG ALS PHOSPHORMOLYBDÄNBLAU	750
RHODANID	0,05-50	BESTIMMUNG MIT PYRIDIN-BENZIDIN	491
SULFAT	2-60	BESTIMMUNG ALS BaSO ₄ IN GELANTINELÖSUNG	490
SULFID	0,01-5	BESTIMMUNG MIT DIMETHYL-P-PHENYLENDIAMIN	670

Als bedeutende instrumentelle Weiterentwicklung wäre auf diesem Gebiet die Derivativ-Spektrophotometrie anzusehen, die in Geräten modernerer Bauart auf elektronische Weise realisiert wird.

$\frac{dE}{d\lambda}$	1. Ableitung	E = Extinktion
$\frac{d^2E}{d\lambda^2}$	2. Ableitung	λ = Wellenlänge

Die daraus resultierenden analytischen Vorteile sind:

- exakte Bestimmung von λ_{\max}
- verbesserte Auflösung des Spektrums
- quantitative Bestimmung in Gegenwart von Trübungen
- quantitative Bestimmungen in Zwei- und Mehrkomponentensystemen.

1.4. Fluoreszenz-Spektrophotometrie

Die Fluoreszenz-Spektrophotometrie fand lange Zeit in der Wasseranalytik nicht jene Verbreitung, die ihr aufgrund ihrer hervorragenden analytischen Eigenschaften zukommt. Erst in Verbindung mit der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) hat diese nützliche Methode eine entsprechende Aufwertung erfahren.

Besonders ihre tiefen Nachweisgrenzen, die verglichen mit der UV/VIS-Spektrophotometrie oft mehrere Zehnerpotenzen günstiger liegen, sollten bei der Methodenwahl nicht unberücksichtigt bleiben.

Da nicht alle Verbindungen eine Fluoreszenz-Eigenschaft besitzen, ist manchmal eine Derivatisierung mit geeigneten Reaktionspartnern erforderlich.

1.5. Infrarot-Spektrophotometrie

Der hohe Informationsgehalt eines Infrarot-Spektrums in qualitativer und quantitativer Hinsicht wird von anderen Analysemethoden kaum erreicht. Das häufigste Einsatzgebiet im Rahmen der Wasseruntersuchung besteht wohl in der quantitativen Bestimmung von Spuren verschiedener organischer Verbindungen wie z.B. Schmieröl in Wasser. Da Wasser im infraroten Bereich eine intensive Eigenabsorption aufweist und darüber hinaus auch die üblicherweise verwendeten Fenstermaterialien angreift, muß vielfach vor der eigentlichen Messung eine Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel vorgenommen werden.

2. Chromatographische Analyseverfahren

Chromatographische Verfahren sind in erster Linie Trennmethode, die eine Aufteilung einer Probe in deren Einzelbestandteile ermöglichen und damit verbunden auch eine quantitative Auswertung erlauben.

Durch Kombination mit anderen Analysetechniken (z.B. IR-Spektrophotometrie, Massenspektroskopie) können auch wertvolle qualitative Informationen gewonnen werden.

2.1. Gas-Chromatographie

Die Gas-Chromatographie eignet sich zur Analyse von praktisch allen unzersetzt verdampfbaren Verbindungen. Durch den Einsatz element- bzw. verbindungsspezifischer

Detektoren (Stickstoff/Phosphor-Detektor, Flammenphotometrischer Detektor, Photo-Ionisations-Detektor) kann die Selektivität auf ganz bestimmte zu untersuchende Spezies ausgerichtet werden.

Eine besonders wichtige Form der Probendosierung für die Wasseranalyse stellt die Dampfraum-Chromatographie dar. Die Probe wird hiezu in einem geschlossenen Probengefäß thermostatisiert, mit Trägergas unter Druck gesetzt und darauffolgend ein definierbares Volumen der Gasphase auf die Trennsäule dosiert. Dadurch werden einerseits die zu bestimmenden flüchtigen Substanzen von der Matrix abgetrennt und andererseits kann durch entsprechende Vorkehrungen auch eine Anreicherung in der Dampfphase erreicht werden.

Auf diese Art und Weise können nicht nur flüssige Proben, sondern auch Suspensionen oder sogar Fettstoffe (z.B. Klärschlämme) selbst als Probe vorgelegt werden (Abb. 1).

2.2. Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC)

Bei der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie erfolgt der chromatographische Trennprozeß in der flüssigen Phase. Ein vorheriges Verdampfen der Probe kann daher unterbleiben, womit auch thermisch-labile Substanzen der Analyse zugeführt werden können.

Durch die Möglichkeit, die aufgetrennten Probenfraktionen auf einfache Art zu sammeln bietet sich die Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie geradezu ideal für die Kombination mit anderen Methoden wie z.B. der IR-Spektroskopie an (Abb. 2).

Für die Wasseranalytik von Bedeutung sind neben dem nahezu universellen UV/VIS-Absorptions-Detektor folgende Detektoren:

- Fluoreszenz-Detektor: für polyzyklische Kohlenwasserstoffe, Phenole
- Elektrochemischer Detektor: für Nitrosamine, Phenole
- Leitfähigkeits-Detektor: für anorganische und organische Anionen

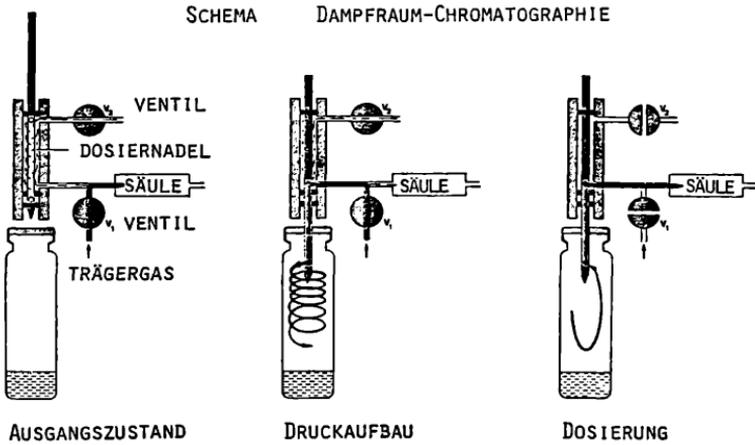
Vor allem der Leitfähigkeits-Detektor in Verbindung mit der Ionen-Chromatographie erschloß der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie ein wichtiges Einsatzgebiet. Eine Reihe von anorganischen und organischen Anionen kann vielfach ohne wesentliche Probenvorbereitung in einem Arbeitsgang bestimmt werden.

Abschließend und zusammenfassend kann festgehalten werden, daß künftige Entwicklungen auf dem Sektor der instrumentellen analytischen Chemie neben Verbesserungen der analytischen Leistungsfähigkeit auch die modernen Errungenschaften der Datenverarbeitung berücksichtigen werden.

Abb. 1

GAS-CHROMATOGRAPHIE (GC)

- WICHTIGSTE EIGENSCHAFTEN: - QUANTITATIV (QUALITATIV)
 - FÜR PRAKTISCH ALLE UNZERSETZT VERDAMPFBAREN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN
 - SPEZIFISCH (NPD, FPD, PID)
 - AUCH PRÄPARATIV
 - GUT KOMBINIERBAR (GC/IR, GC-MS)

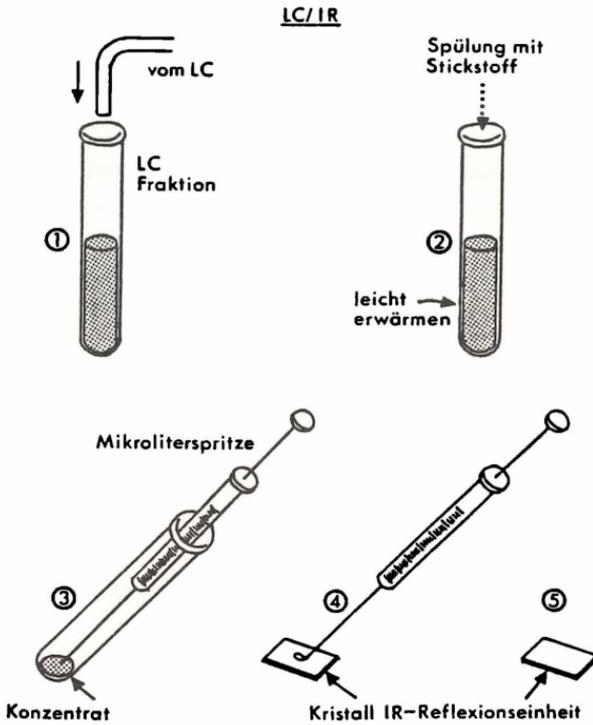


PHYSIKALISCHE GRUNDLAGE:

$$p_i^G \quad k \quad p_i^L$$

- p_i^G PARTIALDAMPFDRECK
 x_i ... MOLENBRUCH
 k AKTIVITÄTSKOEFFIZIENT
 p_i^L DAMPFDRECK D. REINSUBSTANZ

Abb. 2



Anschrift des Verfassers: Ing. Franz G. REISINGER, Fa. Perkin-Elmer
Ges.m.b.H., Rotenhofg. 17, A-1100 W i e n

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Wasser und Abwasser](#)

Jahr/Year: 1984

Band/Volume: [1984](#)

Autor(en)/Author(s): Reisinger F. G.

Artikel/Article: [Stand und Entwicklungstrends der instrumentellen Analytik
229-240](#)