

Symposium 6: Analysis of water quality from an environmental pollution aspect

Analytik der Wassergüte unter den Aspekten der Umweltbelastung

Erfahrungen mit der ICP-Massenspektrometrie in der Wasseranalytik

Friedrich Dietz

Chemisches und Biologisches Laboratorium, Ruhrverband,
Kronprinzenstraße 37, D-4300 Essen 1,
Bundesrepublik Deutschland

Experiences with ICP mass spectrometry in water analysis

Die in den letzten Jahren hinsichtlich Umfang und Empfindlichkeit sprunghaft gestiegenen Anforderungen an die Wasseranalytik haben auf dem Gebiet der anorganischen Spurenanalyse zur Erprobung neuer physikalisch-chemischer Methoden geführt. Zu den bekannten Methoden der Atomabsorptionsspektrometrie, der Polarographie und der ICP-Emissionsspektroskopie ist als neue Anwendungstechnik die ICP-Massenspektrometrie getreten. Es handelt sich bei diesen Instrumenten um die Kombination eines induktiv gekoppelten Plasmas (ICP) als Ionenquelle mit einem Quadrupol-Massenspektrometer als Detektor. Der erforderlichen Anwendung eines Hochvakuums bei der Massenspektrometrie wird einerseits durch ein neuentwickeltes dreistufiges Vakuumsystem Rechnung getragen, andererseits durch die Begrenzung des eintretenden ionisierten Gasstromes mittels einer Mikroblendeneinrichtung.

Der schematischen Abb. 1 sind die funktionellen Teile des Gesamtsystems zu entnehmen.

Mit diesem System können nahezu alle die im Plasma aus den eingesprühten Lösungen entstehenden positiven Ionen der Elemente analysiert werden. Darüberhinaus können Isotopen aufgetrennt werden, was sowohl eine vergleichende Kontrolle der Meßergebnisse aufgrund der natürlichen Isotopenhäufigkeiten als auch die Durchführung einer Isotopenverdünnungsanalyse ermöglicht, die allgemein ein hervorragendes Standardisie-

rungsverfahren ist, um weitgehend unabhängig von Matrixeinflüssen messen zu können.

Da grundsätzlich bis zum Uran nur 238 Massenlinien (die Transurane ausgenommen) möglich sind, ist das Massenspektrum recht einfach. Man erhält somit bei einer Übersichtsanalyse Informationen über alle vorhandenen, und was ebenso wichtig ist, über alle nicht bzw. unter einer gewissen Konzentration vorhandenen Elemente. Dabei erweist sich diese Methode als besonders nachweisstark bei relativ kurzen Meßzeiten aufgrund der Tatsache, daß es sich um die impulstechnische Messung einzelner Massennionen handelt.

Für die Aufnahme einer Übersichtsanalyse wird eine Analysenzeit von 2 min benötigt, wobei die Nachweisgrenze, hier definiert durch $3 \cdot \sqrt{2} \cdot s_{\text{Blindwert}} / \text{Empfindlichkeit}$, bei den meisten Elementen im Bereich von $1 \mu\text{g/l}$ liegt.

Durch Bestimmung von Einzelisotopen können bei einer Meßzeit von je 1 min durchschnittlich $0,02 \mu\text{g/l}$ als Nachweisgrenze erreicht werden. Die weitere Steigerung der Nachweisempfindlichkeit hängt von der Betriebskonstanz des Systems ab. Diese hohe Nachweisempfindlichkeit gilt insbesondere für den Massenbereich oberhalb 80 amu; hier ist der Untergrund extrem niedrig und sehr konstant. Für den Anwender ist dies besonders vorteilhaft für die Bestimmung umweltrelevanter Schwermetalle wie z. B. Ag, Bi, Cd, Hg, Pb, Tl.

Die genannten Merkmale der einfachen Interpretierbarkeit der Massenspektren und die Nachweisstärke sind wohl die hervorstechendsten Eigenschaften dieser neuen Meßtechnik.

Ein weiterer Vorteil ist der relativ große dynamische Meßbereich, der aufgrund der bisherigen praktischen Erfahrungen 3,5 Dekaden beträgt und dessen oberer Konzentrationsbereich grundsätzlich durch das zeitliche Auflösungsvermögen des massenspektrometrischen Detektors begrenzt ist.

Hinzu kommt die besondere Möglichkeit der Qualitätskontrolle durch Prüfung der Isotopenverhältnisse der bestimmten Elemente.

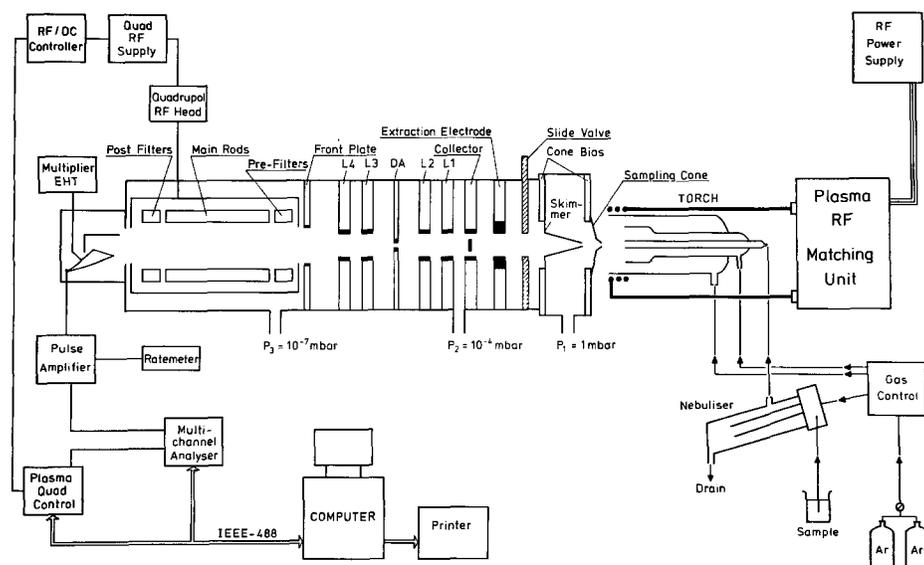


Abb. 1. Funktionelle Teile des ICP-MS-Systems

Wie jede Methode hat auch die ICP-Massenspektrometrie Grenzen der Anwendbarkeit. Grundsätzlich ist die Anwendung bei Isobaren kritisch, da keine eindeutige Elementidentifizierung möglich ist, so daß ein anderes (möglicherweise weniger häufiges) Isotop des zu bestimmenden Elementes benutzt werden muß. Dieser Einschränkung wird in der Anwendung durch entsprechende ausgelegte Software Rechnung getragen.

Weitere systembedingte Einschränkungen sind die Masseninterferenzen, die vom Argonplasma hervorgerufen werden, so sind z. B. die Massen von Ar, Ar₂, ArO, (ArOH), ArN mit mehr oder weniger hoher Intensität zu finden.

Luftbestandteile und das eingesprühte Wasser des Aerosols haben ebenfalls deutlichen Einfluß auf die Massensignale; so sind die Massenanzeigen für N₂, O₂, N, O, NO, H₂O, N₂H, H₂O₂, H₃O, OH mehr oder weniger intensiv vorhanden und schränken die Anwendung für die entsprechenden Massenzahlen der Elemente deutlich ein.

Für einige leichtere Elemente ist die Nachweisgrenze daher erheblich höher als für die o. g. Schwermetalle, so für Ca, Fe, K, P etwa 0,1 mg/l, für Si 1 mg/l und für S 3 mg/l.

Ein spezifisches Problem ist die Kontamination des Gasstromes und damit die Veränderung der Massenspektren durch das Material der Mikrobündeln (z. B. Cu oder Ni) an der Eintrittsöffnung, das als noch nicht zufriedenstellend gelöst anzusehen ist. Ebenso hat die Änderung der Säurematrix der Proben nicht nur den auch aus der OES bekannten Effekt der Beeinflussung der Empfindlichkeit, sondern es treten zusätzlich einzelne störende Massenlinien auf.

Aufgrund der Betriebsbedingungen und der Meßergebnisse dürfte die Anwendung eines inneren Standards für den Vergleich und die Korrektur von Bezugskurven für diese Meßtechnik besonders angezeigt sein; als innerer Standard ist Indium wegen seiner günstigen Massenposition besonders geeignet, zumal es in Proben kaum analysiert wird.

Die bisherigen Meßergebnisse, die mit Proben aus Oberflächenwasser und Trinkwasser, kommunalen und gewerblichen Abwässern, Klärschlämmen und Gewässersedimenten sowie submersen Makrophyten insbesondere hinsichtlich der Schwermetallkonzentrationen gewonnen wurden, stimmen gut mit den mit anderen Methoden (AAS, OES, Polarographie) erhaltenen Werten überein. Ebenso wurden Messungen des NBS-Standard Reference Material 1643b „trace elements in water“ mit guter Übereinstimmung der Ergebnisse ausgeführt.

Unter der Voraussetzung der Behebung einzelner, spezieller methodischer Probleme ist die ICP-MS eine aussichtsreiche Methode speziell für die Umweltanalytik, dies sowohl hinsichtlich ihrer breiten Anwendungsmöglichkeiten und Empfindlichkeit als auch der rationellen Arbeitsweise.

Für diese Untersuchungen wurde ein Plasma-Quad-Instrument der Fa. VG Instruments GmbH eingesetzt. Dem Umweltbundesamt wird ausdrücklich für die finanzielle Unterstützung dieses Vorhabens gedankt.

Fresenius Z. Anal. Chem. (1986) 324: 222–223
© Springer-Verlag 1986

Zur Bestimmung organisch gebundener Heteroatome in Gewässern

F. H. Frimmel

Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der Technischen Universität München, Marchioninstr. 17, D-8000 München 70, Bundesrepublik Deutschland

The determination of organic hetero-atoms in waters

Zu den Heteroatomen, die in organischen Wasserinhaltsstoffen gebunden und von aktueller Bedeutung sind, gehören neben Sauerstoff vor allem Stickstoff, Phosphor, Schwefel und Halogene sowie einige Metalle. Die Kenntnis der Rolle der heteroatomhaltigen Verbindungen in aquatischen Systemen und bei Aufbereitungsverfahren hängt maßgeblich von der analytischen Erfassbarkeit ab. Auch die Information, die über toxische oder ökologische Effekte vorliegt, setzt naturgemäß die Zuordnung zu Molekülstrukturen und die Identifizierung von Metaboliten voraus. Nur von einem geringen Teil der organischen Substanzen sind entsprechende Daten verfügbar. Von der allgemeinen Bedeutung der anorganischen Endprodukte, die beim Abbau der organischen Materie entstehen, läßt sich jedoch eine Relevanz der Heteroatome ableiten, die eine weitergehende Untersuchung fordert. Aus analytisch-chemischer Sicht ist die folgende Einteilung sinnvoll:

1. Wenig wasserlösliche oder leichtflüchtige Substanzen;
2. gut wasserlösliche, identifizierbare Substanzen;
3. summarisch bestimmbare Substanzen.

In der angegebenen Reihenfolge nimmt die operationelle Definition der Ergebnisse zu, gleichzeitig sinkt die kausale Interpretierbarkeit [1]. Die im Gewässer üblichen Substanzkonzentrationen erlauben in der Regel nicht den direkten Einsatz von Analysenverfahren. Die organischen Verbindungen müssen vielmehr in Anreicherungsschritten aus der Gewässermatrix isoliert werden. Hier wird je nach der Polarität und Flüchtigkeit der

Substanzen mit den Phasenübergängen flüssig-gasförmig, flüssig-flüssig und flüssig-fest gearbeitet.

Summarische Bestimmungen verwenden als integrierende Spezies meist eine anorganische Form der Heteroatome, wie sie nach einem Aufschluß resultieren. Dabei ist anzustreben, daß möglichst alle Substanzen erfaßt werden, die das gleiche Heteroatom besitzen. Das ist bei den häufig sehr unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der Verbindungen nicht unproblematisch. Erschwerend kommt hinzu, daß die Werte aufgrund ihrer operationellen Definition nur schwer durch unabhängige Methoden überprüft werden können. Die um Größenordnungen höheren Konzentrationen der anorganischen Ionen in den Gewässern (Tabelle 1) sind der Grund dafür, daß nicht einfach nach dem Prinzip der Differenzbestimmung (mit und ohne Aufschluß) die Anteile der organisch gebundenen Heteroatome mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden können. Zusätzlich erwächst auch die Problematik, daß die Anionen in der Originalprobe leicht bei den Anreicherungsschritten verschleppt werden und so zu Mehrbefunden bei der Bestimmung der mineralisierten organischen Substanzen führen.

Tabelle 1. Typische Konzentrationsbereiche für gelöste, anorganisch und organisch gebundene Heteroatome in Gewässern (Konzentrationswerte in mg/l) [2]

Atome	anorganisch $c(A_{an})$	organisch $c(A_{or})$	$\frac{c(A_{an})}{c(A_{or})}$
C	25–70	1–5	20
N	0,4–4	0,01–0,1	50
P	0,03–1	0,01–0,1	< 10
S	5–30	0,02–0,1	200
Cl	$10–10^2$	0,03–0,5	200
Sn	$10^{-5}–10^{-3}$	$10^{-4}–10^{-3}$	< 10
Hg	$10^{-5}–10^{-3}$	$10^{-4}–10^{-3}$	< 10