

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 entsprechend 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, Klärschlamm 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

Stickstoffverbindungen. Die organischen Stickstoffverbindungen sind meist gut wasserlöslich. Die mit organischen Lösungsmitteln extrahierbaren können im Bereich von $\mu\text{g/l}$ mit GC/MS oder GC mit stickstoffspezifischem Detektor identifiziert bzw. quantifiziert werden. Die summarische Bestimmung mit einem Stickstoffanalysator (als Stickstoffmonoxid) oder nach Überführung in Nitrat erfordert eine Anreicherung und Isolierung an Adsorberharzen. Für die Bestimmung der Nitrilotriessigsäure (NTA) stehen ein voltammetrisches und ein GC-Verfahren zur Verfügung, die Bestimmungsgrenzen von etwa $0,1 \text{ mg/l}$ bzw. $1 \mu\text{g/l}$ erreichen [3].

Schwefelverbindungen. Organische Schwefelverbindungen werden vorteilhaft durch Adsorption an Aktivkohle oder makroporösen Harzen angereichert bzw. isoliert [4]. Die Bestimmung erfolgt nach oxidativer Überführung in Sulfat, das ionenchromatographisch quantifiziert werden kann. Die Bestimmungsgrenze liegt bei etwa $10 \mu\text{g/l}$ (bezogen auf S).

Phosphorverbindungen. Die organischen Phosphorverbindungen in Gewässern reichen von Phosphorpestiziden über ATP-ähnliche Substanzen bis zu den Phosphonaten. Die in der Regel gut mit organischen Lösungsmitteln extrahierbaren Pesticide können empfindlich ($< 1 \mu\text{g/l}$) mit dem phosphorspezifischen Detektor nach gaschromatographischer Trennung bestimmt werden. Hydrolyse und oxidative Aufschlüsse führen zu Phosphat, das quantitativ sehr empfindlich ($> 10 \mu\text{g/l}$) mit der Molybdänblaureaktion bestimmt werden kann. Eine einfache Bestimmung gelingt auch mit der Atomspektroskopie. Durch die verfügbaren Plasmen läßt sich der Phosphor ($> 50 \mu\text{g/l}$) unabhängig von seiner Bindungsform messen. Die nähere Spezifizierung erfolgt durch unterschiedliche Probenbehandlung.

Halogenverbindungen. Halogenverbindungen kommen in polaren bis unpolaren Substanzen vor. Die leichtflüchtigen Halogenverbindungen (Tetrachlormethan, Trichlormethan, Tetrachlorethen, Trichlorethen, Tribrommethan usw.) gehören zu den aktuellsten Schadstoffen in Gewässern und können durch die „Head-Space“-Technik [5] oder nach Flüssigkeitsextraktion sehr leistungsfähig ($< \mu\text{g/l}$) als Einzelsubstanzen nach gaschromatographischer Trennung mit einem Massenspektrometer oder

ECD quantifiziert werden. Für die summarische Bestimmung, die auch die mehr polaren und höhermolekularen Substanzen erfaßt, wurde eine standardisierte Methode auf der Basis von Aktivkohleadsorption entwickelt. Mit ihr lassen sich Konzentrationen bis $10 \mu\text{g/l}$ (bezogen auf Halogen) erfassen.

Organometallverbindungen. Zu den bekanntesten Vertretern in Gewässern gehören die metallorganischen Verbindungen des Quecksilbers und des Zinns. Die äußerst empfindlichen atomspektroskopischen Bestimmungsmethoden ermöglichen es, bis in den ng/l -Bereich zu messen. Die gezielte Probenaufbereitung (Derivatisierung, Aufschluß, Anreicherung etc.) erlaubt die Zuordnung zu Einzelsubstanzen oder zu Substanzgruppen [6, 7].

Literatur

1. Frimmel FH (1985) Möglichkeiten und Grenzen von Summen-, Gruppen- und Einzelparametern zur Gewässerüberwachung. Wasser Berlin '85. Wissenschaftsverlag Spiess, Berlin, S 843–850
2. Frimmel FH (1982) Komplexbildung natürlicher Wasserinhaltsstoffe. Abschlußbericht eines Forschungsvorhabens (DFG: Fr. 536/4) München
3. Meier WP (1984) Die Entwicklung der Umweltanalytik der Nitrilotriessigsäure. In: Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh (Hrsg) Studie über die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitrilotriacetat (NTA). Hans Richarz, Sankt Augustin, S 269–292
4. Schnitzler M, Lévy G, Kühn W, Sontheimer H (1983) Vom Wasser 61: 263–276
5. Hellmann H (1985) Z Wasser-Abwasser-Forsch 18:92–98
6. Kaiser G, Tölg G (1980) Mercury. In: Hutzinger O (ed) Environmental chemistry, Bd. 3, Teil A. Springer, Berlin Heidelberg New York, S 1–58
7. Donard OFX, Weber JH (1985) Environ Sci Technol 19: 1104–1110

Fresenius Z Anal Chem (1986) 324:223–224
© Springer-Verlag 1986

Chemischer und biochemischer Sauerstoffbedarf (CSB, BSB) als Schlüsselparameter für die summarische Beurteilung organischer Wasserbelastungstoffe

R. Wagner

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität, D-7000 Stuttgart, Bundesrepublik Deutschland

Chemical and biochemical oxygen demand (COD, BOD) as key parameters for the summarizing assessment of organic water contaminants

Organische Stoffe, die das Element Kohlenstoff in einer Oxidationsstufe < 4 enthalten, wirken in der Umwelt allgemein als Reduktionsmittel, die im Zuge der Rückführung ihres Stoffinventars in den natürlichen Kreislauf – insbesondere durch die Destruenten – Sauerstoff verbrauchen. Dieser Umstand ist für die biologische Abwasserreinigung und für die Gewässer von besonderer Bedeutung, da der Sauerstoff als Bestandteil der Atmosphäre in Wasser nur sehr begrenzt löslich ist (10 mg/l

bei ca. $15,3^\circ\text{C}$ und Atmosphärendruck) und daher für stärker belastete Wässer von Natur aus für die Selbstreinigung nicht in ausreichendem Maße zur Verfügung steht bzw. durch technische Maßnahmen beigebracht werden muß (Kläranlage, Seenbelüftung).

Beide Parameter stehen mit diesem Problemkreis in sehr engem Zusammenhang:

Der CSB war von seinen „Erfindern“ gedacht als Größe, welche die für die vollständige Oxidation erforderliche Sauerstoffmenge kennzeichnet, wie sie sich für definierte chemische Substanzen aus der Stöchiometrie der Verbrennungsgleichung berechnen läßt. Zu seiner Bestimmung – eine Art Naßverbrennung – sind daher sehr energische Reaktionsbedingungen vorgesehen: Cr(VI) als Oxidationsmittel (im Überschuß zugegeben) in 50%iger (v/v) Schwefelsäure, Siedehitze ($\approx 148^\circ\text{C}$) als Reaktionstemperatur, Reaktionsdauer 2 h in Gegenwart von katalytisch wirkenden Ag^+ -Ionen [wonach das nicht verbrauchte Cr(VI) ermittelt wird].

Störungen ergeben sich bei Vorhandensein von Cl^- -Ionen in der Wasserprobe, die – wegen innerer Reaktionscyclen – einen überstöchiometrischen Cr(VI)-Verbrauch verursachen und letzten Endes zu Cl_2 oxidiert werden. Diese Originalversion ist bei der CSB-Methode für das Abwasser-Abgaben-Gesetz (DIN 38 409 Teil 41) im wesentlichen erhalten geblieben, wobei