

# **Erläuterungen chemischer Begriffe und Verfahren im Bereich Altlastenanalytik**

Landesanstalt für Umweltschutz  
Baden-Württemberg  
Griesbachstr. 1  
76185 Karlsruhe

Mai 1995

bearbeitet von

Dr. Sabine Kempf  
Offenburg

**Bei diesem Ausdruck handelt es sich um eine Adobe Acrobat Druckvorlage.  
Abweichungen im Layout vom Original sind rein technisch bedingt.  
Der Ausdruck sowie Veröffentlichungen sind -auch auszugsweise- nur für  
eigene Zwecke und unter Quellenangabe des Herausgebers gestattet.**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>PROBENVORBEREITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>CHROMATOGRAPHIE</b>	<b>5</b>
2.1	GRUNDLAGEN	5
2.1.1	Definition und Systematik	5
2.2	MEßPRINZIP	7
2.2.1	Der chromatographische Trennvorgang	7
2.2.2	Auswertung von Chromatogrammen	8
2.3	ANWENDUNGSBEREICH	9
2.4	MODIFIKATIONEN	9
2.4.1	Flüssigkeits (Säulen)-Chromatographie (LC)	9
2.4.2	Dünnschicht-Chromatographie	13
2.4.3	Gas-Chromatographie	15
<b>3</b>	<b>SPEKTROSKOPISCHE METHODEN</b>	<b>20</b>
3.1	ATOMABSORPTIONS-SPEKTROMETRIE (AAS)	20
3.1.1	Grundlagen	20
3.1.2	Meßprinzip	20
3.1.3	Anwendungsbereich	20
3.1.4	Modifikationen	21
3.2	ATOMEMISSIONS-SPEKTROMETRIE (AES) (AUCH OPTISCHE EMISSIONS-SPEKTROMETRIE (OES) GENANNT)	23
3.2.1	Grundlagen	23
3.2.2	Meßprinzip	23
3.2.3	Anwendungsbereich	24
3.2.4	Modifikationen	24
<b>4</b>	<b>ANDERE METHODEN</b>	<b>26</b>
4.1	NACHCHEMISCHE ANALYSEMETHODEN	26
4.2	PHOTOMETRIE	27
4.3	FLIEßANALYSENVERFAHREN	27
<b>5</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>28</b>
	<b>ANHANG 1: STRUKTURFORMELN DER WICHTIGSTEN ORGANISCHEN ALTLASTENPARAMETER</b>	<b>30</b>
	<b>ANHANG 2: LISTE WICHTIGER ALTLASTENPARAMETER UND IHRE GEBRÄUCHLICHEN ANALYSEMETHODEN</b>	<b>33</b>
	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>36</b>
	<b>TABELLENVERZEICHNIS</b>	<b>36</b>
	<b>INDEXVERZEICHNIS</b>	<b>37</b>

# 1 Probenvorbereitung

Im Rahmen der technischen Erkundung werden in der Regel umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, mit denen die von der Altlast ausgehende Beeinflussung der verschiedenen Schutzgüter sowohl quantitativ als auch räumlich erfaßt werden soll. Mit Hilfe physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden werden die Konzentrationen der Schadstoffe in Grund-, Sicker- und Oberflächenwasser, in Boden und Abfall exakt bestimmt. Darüber hinaus gilt es, Deponiegas, Bodenluft oder auch Raumluft zu analysieren. Die zu ermittelnden Konzentrationsspannen reichen vom Gramm- bis in den Femtogrammbereich.

Ein erster wichtiger und folgenschwerer Schritt bei der Gewinnung vernünftiger Analyseergebnisse ist die sachgerechte Probenahme. Die Beprobung am "falschen Ort", die Verwendung verunreinigter Probenahmegeräte oder ungeeigneter Probenahmebehälter u.ä. können ein Analyseergebnis erheblich mehr verfälschen als alle Fehler bei der eigentlichen Analyse. Hinzu kommt, daß es aufgrund der normalerweise sehr inhomogenen Verteilung der Kontaminanten, vor allem in Festproben, oft schwierig ist, eine repräsentative Probe zu gewinnen. Anleitungen zur Probenahme und Verfahrensempfehlungen für die chemisch-physikalischen Untersuchungen von Boden, Abfall, Grund- und Sickerwasser sowie Bodenluft und Deponiegas sind in mehreren Schriften der LfU zusammengefaßt (z.B. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung: Verfahrensempfehlungen für die Probennahme bei Altlasten (Boden, Abfall, Grundwasser, Sickerwasser, Bodenluft), 1990/1991).

Nach der sachgerechten Entnahme der Probe vor Ort findet die weitere Vorbereitung zur Analyse im Labor statt. Während Gas-, Luft- und Wasserproben weniger Schwierigkeiten bereiten, können Feststoffproben nicht unmittelbar analysiert werden. Es bedarf vielmehr einer oft aufwendigen Aufbereitung, um einzelne chemische Verbindungen oder Stoffgruppen der instrumentellen Analytik zugänglich zu machen. Nachdem die Probe zerkleinert und/oder in geeigneter Weise homogenisiert worden ist, werden die Schadstoffe in mehreren Stufen aufgeschlossen, eluiert, extrahiert und/oder angereichert. Bei der Interpretation der Analysenwerte ist deshalb immer auch die Vorgeschichte der Probe zu berücksichtigen.

In der Wasseranalytik kann auf die bestehenden, genormten DEV/DIN-Verfahren, in der Luftanalytik auf die VDI-Richtlinien zurückgegriffen werden. Vergleichbare Arbeitsanleitungen im Bereich der Analytik von Boden- und Abfallproben sind, trotz langjährigen Anwendungsbedarfs, bislang noch kaum verfügbar. Hier arbeitet man häufig in Anlehnung an die gängigen Methoden der Wasseranalytik.

Für die Untersuchung organischer Komponenten existiert eine Auswahl von Extraktionsmethoden, mit denen einzelne Substanzgruppen gezielt aus der Matrix (sei sie fest oder flüssig) abgetrennt werden können. Dabei gelangen verschiedene Lösungsmittel (Toluol, n-Hexan, Cyclohexan, Aceton u.a.) zur Anwendung, wobei die Extraktionszeiten zwischen 30 Minuten und 24 Stunden variieren können. Die Proben werden geschüttelt, mit Ultraschall behandelt oder in der Soxhletapparatur warm extrahiert. Zur weiteren Aufreinigung der Proben eignen sich Festphasenabsorption, Säulenchromatographie, Dünnschichtchromatographie oder HPLC (s. auch Kap. 2 ff.).

Anorganische Parameter (Metalle, Schwermetalle) werden in der Regel erfaßt, indem man die Probe entweder mit Königswasser (DIN 38 414-S7) aufschließt und den säurelöslichen Anteil der Metalle nachfolgend mit Hilfe der für die Wasseranalytik gängigen Verfahren bestimmt oder aber nach der DIN-Vorschrift 38 414-S4 den mit Wasser eluierbaren Anteil nach Methoden der DEV bestimmt.

Ziel eines Aufschlusses ist immer das vollständige Lösen des Analysenobjekts, wobei die Lösung alle zu untersuchenden Elemente und Verbindungen der Probe in unveränderter Menge enthalten muß. Als Naßaufschluß bezeichnet man Methoden, die in wäßrigen Lösungen mit Säuren - mit und ohne Zusatz von Oxidationsmitteln oder Katalysatoren - ablaufen. Die Aufschlüsse können dabei in "offenen Systemen" (am einfachsten in einem Becherglas) oder in "geschlossenen Systemen" (z.B. in einer Druckbombe) durchgeführt werden. Die gebräuchlichsten Aufschlußmittel sind  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw. deren Gemische (z.B. Königswasser:  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ). Einen vollständigen Säureaufschluß kann man innerhalb kurzer Zeit durch den Einsatz von Mikrowellen erzielen.

Aufschlußmethoden sind aber keineswegs auf Feststoffproben beschränkt; Säureaufschlüsse sind beispielsweise auch für die Schwermetallbestimmung in stark organisch belasteten Abwässern erforderlich. Darüber hinaus muß die Vollständigkeit des Aufschlusses auch an das anschließend eingesetzte Analysenverfahren angepaßt sein. So erfordert eine Bestimmung der Schwermetalle mittels ICP-AES bei mittleren organischen Belastungen des zu untersuchenden Wassers keinen Aufschluß.

In den Abbildungen 1.1 und 1.2 sind gängige Ablaufschemata für die Untersuchung von Proben auf organische und anorganische Stoffe dargestellt.

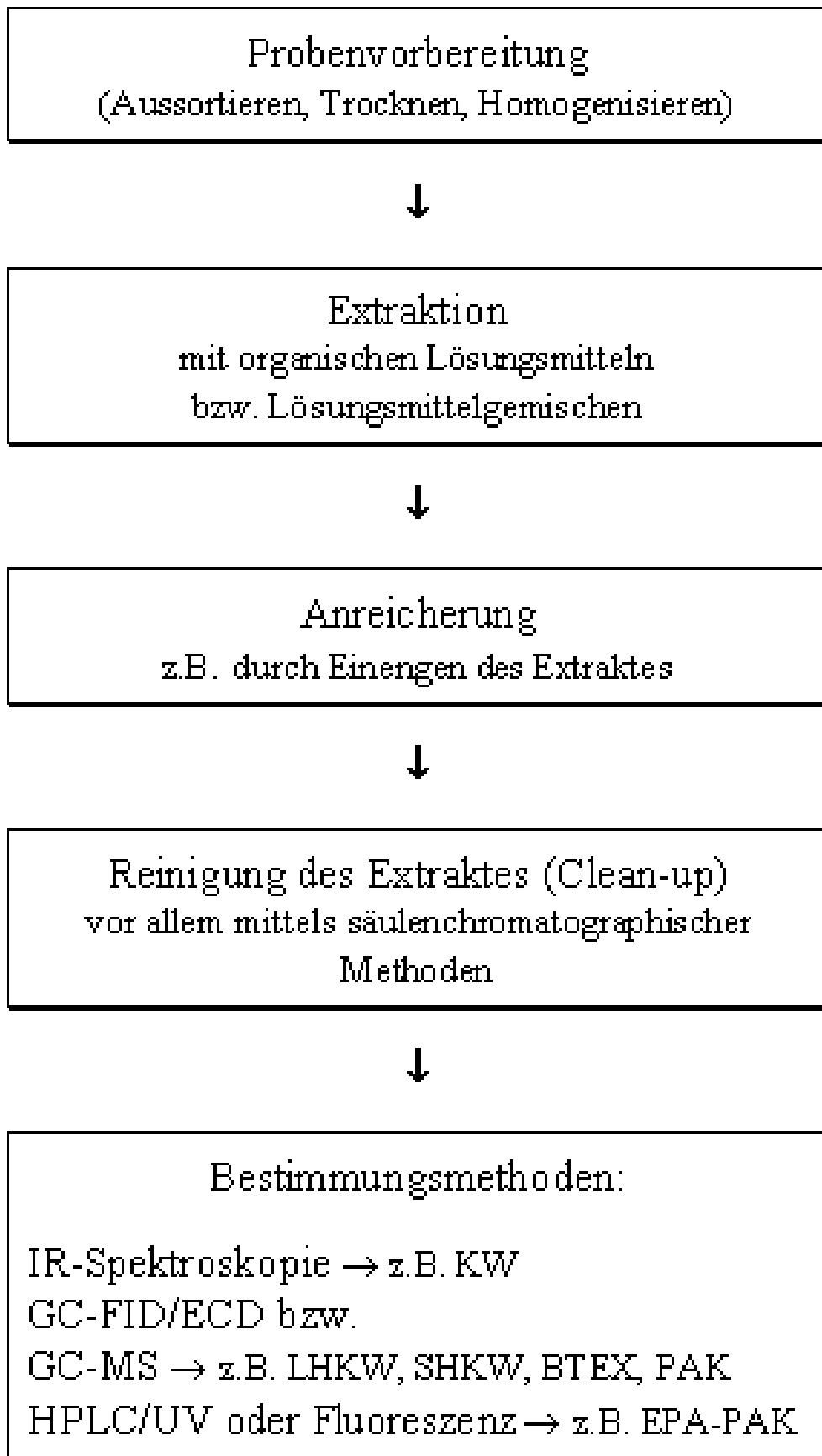


Abb. 1.1: Probenvorbereitung für die Bestimmung organischer Parameter

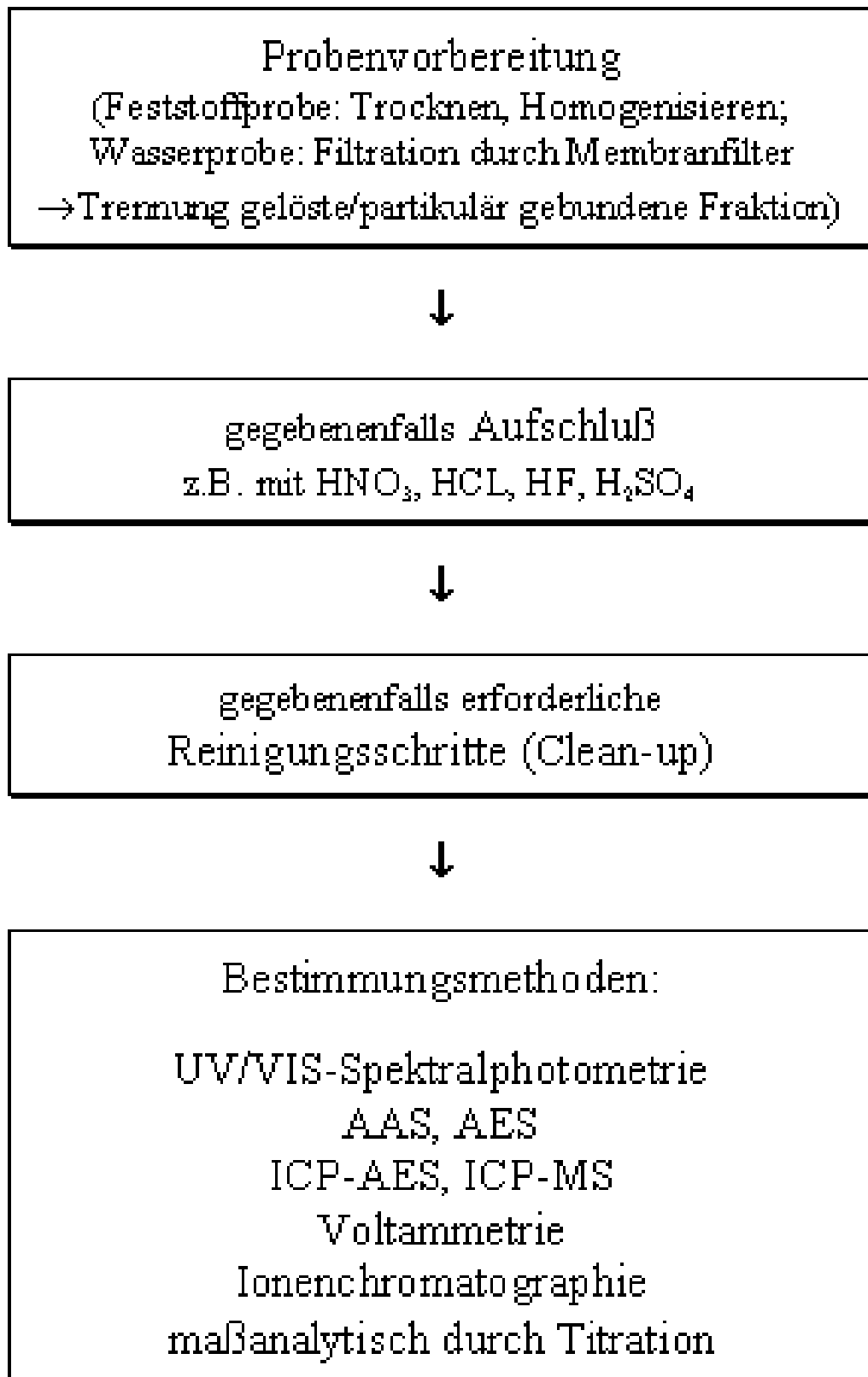


Abb. 1.2: Probenvorbereitung für die Bestimmung anorganischer Parameter

## 2 Chromatographie

### 2.1 Grundlagen

#### 2.1.1 Definition und Systematik

Unter dem Begriff Chromatographie werden eine Reihe mikroanalytischer Trennverfahren zusammengefaßt, die zur Abtrennung einzelner Verbindungen aus einem vorgegebenen Substanzgemisch dienen. Chromatographische Trennverfahren nehmen eine zentrale Stellung in der Analytik vor allem organischer Stoffe ein, bilden aber auch zusammen mit den verschiedensten Detektionsmethoden eine eigenständige Analysenmethodik zur qualitativen und quantitativen Analyse anorganischer Stoffe.

Ihre Anwendung in Verbindung mit Bestimmungsmethoden kann aus zwei unterschiedlichen Gründen erforderlich sein:

1. Reicht die Selektivität einer Bestimmungsmethode nicht aus, müssen die störenden Begleitstoffe vorher abgetrennt werden.
2. Sollen möglichst viele Stoffe in einem Arbeitsgang erfaßt und bestimmt werden, so muß das vorliegende Gemisch in die Einzelkomponenten aufgetrennt werden (hochauflösende Trennung komplexer Gemische!).

Darüber hinaus reichen die analytischen Aufgaben chromatographischer Trennverfahren von der bloßen Stoffanreicherung über die Probenvorbereitung für z. B. spektroskopische Untersuchungen bis hin zur quantitativen Analyse von Spurenstoffen im **Nano- bis Picogramm-Bereich** mittels geeigneter Detektions- und Bestimmungsmethoden.

##### 2.1.1.1 Einteilung nach Verteilungsmechanismen

Ein chromatographisches System besteht aus zwei nicht miteinander mischbaren Phasen, von denen die eine sich an der anderen vorbeibewegt. Die Stofftrennung erfolgt durch die unterschiedliche Verteilung der einzelnen Komponenten des Substanzgemisches zwischen der ruhenden (stationären) und der sich bewegenden (mobilen) Phase. Voraussetzung für den chromatographischen Prozeß ist, daß die Substanzen in der stationären Phase verteilt, d.h. adsorbiert oder gelöst werden können.

Die eine Trennung bestimmenden physikalisch-chemischen Vorgänge ermöglichen eine grobe Einteilung der chromatographischen Methoden in zwei Hauptgruppen:

1. Erfolgt die Verteilung durch Adsorption an einen Feststoff (Adsorbens) als stationäre Phase, spricht man von **Adsorptionschromatographie**. Als mobile Phase kann sowohl eine Flüssigkeit als auch ein Gas eingesetzt werden.
2. Wird die Stofftrennung durch den Lösevorgang in beiden, nicht miteinander mischbaren Phasen bestimmt, spricht man von **Verteilungschromatographie**. Dabei besteht das System aus zwei praktisch nicht mischbaren Flüssigkeiten und dem in beiden Pha-

sen löslichen Stoff. Die Trennung beruht auf den unterschiedlichen Löslichkeiten des Stoffes in den beiden Solvenzien.

Daneben spielen **Siebeffekte** (Trennung nach Molekülgröße -> Molekülausschlusschromatographie), **Ionenaustauschvorgänge** (Ionenaustauschchromatographie) und **selektive Bindungen**, die auf Strukturbeziehungen zwischen stationärer Phase und zu trennenden Stoffen beruhen (-> Affinitätschromatographie), eine Rolle. Diese Effekte treten jedoch fast niemals in "reiner Form" auf. Im allgemeinen sind Mischformen mit sich überlagernden Verteilungsmechanismen zu beobachten.

Allen chromatographischen Trennmethoden gemeinsam ist die vielfach wiederholte (multiplikative) Verteilung der Komponenten zwischen einer stationären Phase und einer gasförmigen oder flüssigen mobilen Phase, die an der stationären Phase vorbeifließt. Sie unterscheiden sich jedoch, außer in den Verteilungsmechanismen, auch in der Art der Phasensysteme und den Entwicklungsverfahren.

### 2.1.1.2 Einteilung nach Systemphasen

Obige Trennprinzipien erlauben nur eine grobe Einteilung. Günstiger ist es, die Systematik der Chromatographie nach den Aggregatzuständen der Phasen vorzunehmen.

Je nach Art der verwendeten mobilen Phase unterscheidet man zwischen

--> **Gaschromatographie** mit einem Trägergas (Stickstoff, Helium, Wasserstoff oder andere Gase) als mobile Phase und

--> **Flüssigkeitschromatographie** mit geeigneten organischen Lösungsmitteln oder Wasser bzw. wäßrigen Lösungen als mobile Phase.

Die stationäre Phase kann ein Feststoff oder eine Flüssigkeit auf einem möglichst inerten Träger sein. Damit ergeben sich die vier Grundtypen chromatographischer Trennverfahren (vgl. Tab. 1).

**Tab. 1: Einteilung der chromatographischen Verfahren nach Art der Phasen**

Mobile Phase	Stationäre Phase	
	fest	flüssig
flüssig	LSC (engl. liquid solid chromatography) <i>Adsorptionschromatographie</i>	LLC (engl. liquid liquid chromatography) <i>Verteilungschromatographie</i>
	GSC (engl. gas solid chromatography) <i>Adsorptionschromatographie</i>	GLC (engl. gas liquid chromatography) <i>Verteilungschromatographie</i>



### 2.1.1.3 Einteilung nach der Ausführungstechnik

Neben der Einteilung nach dem Phasenaufbau sind auch Bezeichnungen gebräuchlich, die Chromatographie nach der Ausführungstechnik klassifizieren: Dabei unterscheidet man **Säulenchromatographie** (SC), **Dünnschichtchromatographie** (DC oder TLC, engl. thin layer chromatography), **Papierchromatographie** (PC) oder **Gaschromatographie** (GC). Nähere Informationen zu den einzelnen Techniken finden sich in Kapitel 2.4.

## 2.2 Meßprinzip

### 2.2.1 Der chromatographische Trennvorgang

Der chromatographische Vorgang läßt sich am einfachsten anhand des folgenden Modells veranschaulichen (vgl. Abb. 2.1): Das zu trennende Gemisch wird am Beginn der Trennstrecke aufgegeben und von der mobilen Phase durch die stationäre Phase transportiert. Die treibende Kraft hierfür kann der Kapillareffekt (wie z.B. bei der Dünnschichtchromatographie) oder ein angelegtes Druckgefälle zwischen Beginn und Ende einer Trennstrecke (wie z.B. bei der Säulenchromatographie) sein. Aufgrund der unterschiedlichen Affinitäten der individuellen Moleküle zur stationären Phase kommt es zu einer (ungleichen) Verteilung der Stoffe zwischen den Phasen, die schließlich zu einer Auftrennung der Probe führt. Die einzelnen Komponenten des Gemischs passieren die Säule mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und erscheinen nacheinander am Ende der Trennstrecke. Ihre Wanderungsgeschwindigkeit ist gegenüber der reinen mobilen Phase verringert, da sie durch die Wechselwirkungen mit der stationären Phase "gebremst" werden. Diesen Sachverhalt erfaßt man mit dem Begriff **Retention** ("Zurückhaltung").

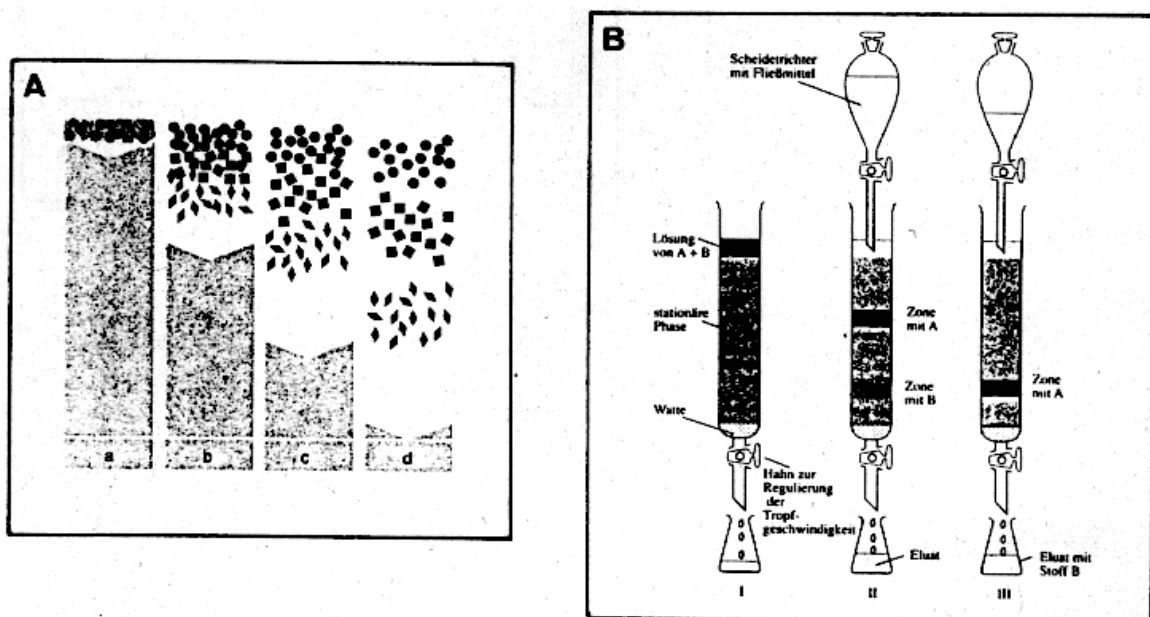


Abb. 2.1: A. Schematische Darstellung des chromatographischen Vorgangs B. Stofftrennung durch Säulenchromatographie als Beispiel (Quellen: A. Georg Schwedt, Taschenatlas der Analytik, B. Axel Zeeck, Chemie für Mediziner)

## 2.2.2 Auswertung von Chromatogrammen

Die Auswertung von **Chromatogrammen**, d.h. die Ermittlung der charakteristischen Kenngrößen, hängt davon ab, ob mit einem *geschlossenen* System (Säulenchromatographie) oder einem *offenen* System mit frei zugänglicher stationärer Phase (Papier- oder Dünnschichtchromatographie) gearbeitet wurde. In geschlossenen Systemen wird der chromatographische Prozeß, d.h. die **Elution**, im allgemeinen so lange fortgesetzt, bis alle Probekomponenten die Trennstrecke wieder verlassen haben. Das Erscheinen der Substanzen im Eluat wird mit einem geeigneten **Detektor** registriert. Die Darstellung der registrierten Substanzmengen in Abhängigkeit von der Zeit ergibt das Chromatogramm.

Die chromatographischen Daten, die eine Substanz charakterisieren, sind der **R<sub>F</sub>-Wert** bei der DC bzw. die **Retentionszeit (t<sub>r</sub>)** bei der HPLC oder GC. Die Retentionszeit (in Minuten) ist die Zeit, die ein Stoff benötigt, um durch eine Trennsäule hindurchzuwandern. Sie wird zur qualitativen Beschreibung des Trennvorgangs aus dem Chromatogramm bestimmt. Der R<sub>F</sub>-Wert ist der Quotient aus der Laufstrecke der Substanz zur Laufstrecke des Fließmittels (vgl. Abb. 2.2).

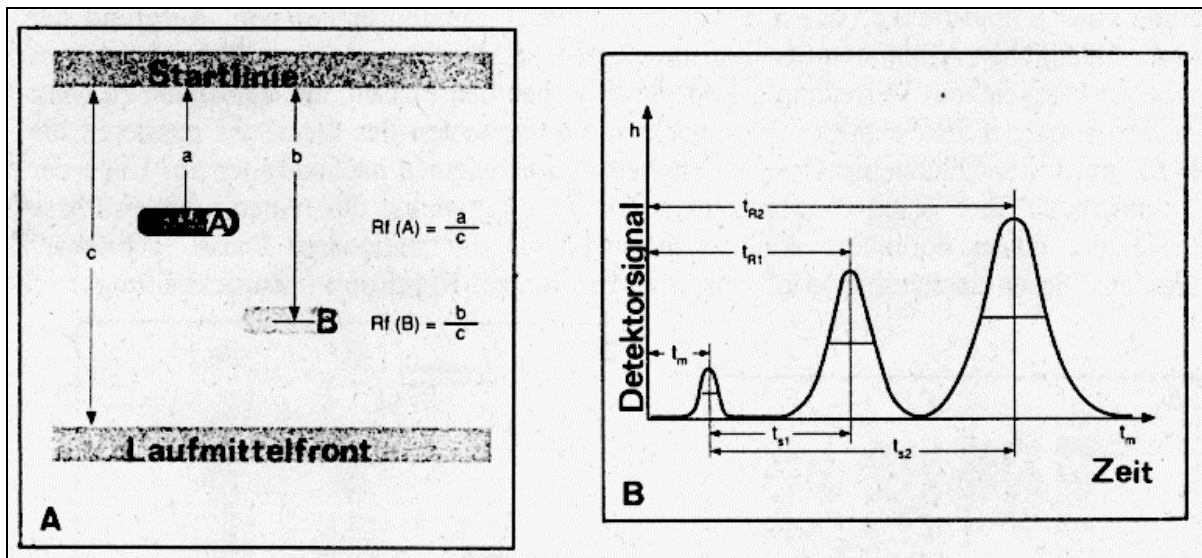


Abb. 2.2: A. Dünnschichtchromatogramm zweier Substanzen A und B  
 B. Elutionschromatogramm:  $t_s$  ist die Aufenthaltszeit in der stationären Phase,  $t_m$  die Durchflußzeit der mobilen Phase ohne Retention. (Quelle: Georg Schwedt, Taschenatlas der Analytik)

Voraussetzung für die quantitative Auswertung ist, daß zwischen Detektorsignal und Substanzmenge über den gesamten Konzentrationsbereich ein linearer Zusammenhang besteht. Die Stoffmenge entspricht dann der Peakfläche im Chromatogramm.

## 2.3 Anwendungsbereich

Die Chromatographie in ihren verschiedenen Anwendungsformen ist die einzige Trennmethode, die auf **alle Molekülgrößen und Aggregatzustände** Anwendung findet. Sie setzt nur voraus, daß die Stoffe unzersetzt löslich oder verdampfbar sind. In Verbindung mit empfindlichen Meßmethoden können chromatographische Verfahren komplexe stoffliche Systeme schnell und in ihrer Vielfalt erfassen und bestimmen. Sie können dabei sowohl zur qualitativen als auch quantitativen Bestimmung (im **Nano- bis Picogramm**bereich) einzelner Stoffe herangezogen werden.

## 2.4 Modifikationen

### 2.4.1 Flüssigkeits (Säulen)-Chromatographie (LC)

In der **Flüssigkeits (Säulen)-Chromatographie** (LC, engl. liquid chromatography) ist die stationäre Phase in einem langgestreckten Trennbett meist senkrecht in einem Rohr als Säule angeordnet. Mit *Säule* werden sowohl die chromatographische Trennstrecke selbst ("chromatographische Säule") als auch das Gefäß, in dem sie sich befindet ("leere Säule") sowie Gefäß und Trennstrecke zusammen ("gefüllte" Säule) bezeichnet.

Das zu trennende Gemisch wird auf das obere Ende der Säule gegeben, die mobile Phase fließt infolge der Schwerkraft oder mit Hilfe einer Pumpe unter Überdruck durch die gefüllte Säule. Am Ende der chromatographischen Trennstrecke befindet sich zur Identifizierung und quantitativen Analyse der getrennten Substanzen entweder ein Detektor für die kontinuierliche Analyse im Durchfluß oder ein Fraktionssammler zur diskontinuierlichen Analyse einzelner Fraktionen.

Je nach Art der verwendeten Apparatur unterscheidet man die **klassische** (Niederdruck-) von der **Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie** (HPLC, engl. high performance liquid chromatography): Die klassische Flüssigkeitschromatographie verwendet Glassäulen mit Innendurchmessern von 1 cm (oder mehr) und Trägermaterial (stationäre Phase) von 100-200 µm Durchmesser. Der Durchfluß der mobilen Phase erfolgt unter Atmosphären- oder geringem Überdruck bis 5 bar. Die klassische Säulenchromatographie eignet sich für präparative Trennungen.

#### 2.4.1.1 Hochdruck-bzw. Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC)

In der **HPLC** (Abb. 2.3) werden durch den Einsatz dünner Säulen (Durchmesser 2-6 mm) mit Packungsmaterial von < 50 µm Durchmesser und Arbeitsdrücken bis etwa  $4 \times 10^7$  Pa im Vergleich zur klassischen LC wesentlich höhere Trennleistungen erzielt. Darüber hinaus zeichnet sich die HPLC durch bedeutend kürzere Analysezeiten aus; häufig genügen schon wenige Minuten, um ein komplettes Chromatogramm zu erhalten.

Neben diesen Vorzügen ermöglicht es diese Technik, direkt zu hochempfindlichen und besonders gut reproduzierbaren Chromatogrammen zu gelangen. Hierzu wurden spezielle Detektoren entwickelt (vgl. Kap. 2.4.1.3). Mit Nachweisgrenzen im Bereich von  $10^{-12}$  -  $10^{-15}$  mol und Standardabweichungen im Bereich von 1% hebt sich die HPLC deutlich von der klassischen LC ab.

Das Gelingen einer hochauflösenden Trennung mittels HPLC hängt maßgeblich von der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemischs ab. Bei komplexen

Probengemischen ist es häufig sinnvoll, die Zusammensetzung der mobilen Phase (Elutionsmittel) während der Trennung so zu verändern, daß die Elutionskraft zunimmt (**Gradientenelution**). In manchen Fällen kann sogar erst nach Anwendung eines Temperaturgradienten die erforderliche Trennleistung erzielt werden.

Immer dann, wenn neben Hauptbestandteilen Beimengungen und Spuren erfaßt werden sollen, bietet sich die Wahl der HPLC als Methode an. Sie eignet sich sowohl zur Bestimmung von organischen Verbindungen, wie zum Beispiel chlorierten Kohlenwasserstoffen, Pestiziden und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen als auch zur Analyse anorganischer Schadstoffe.

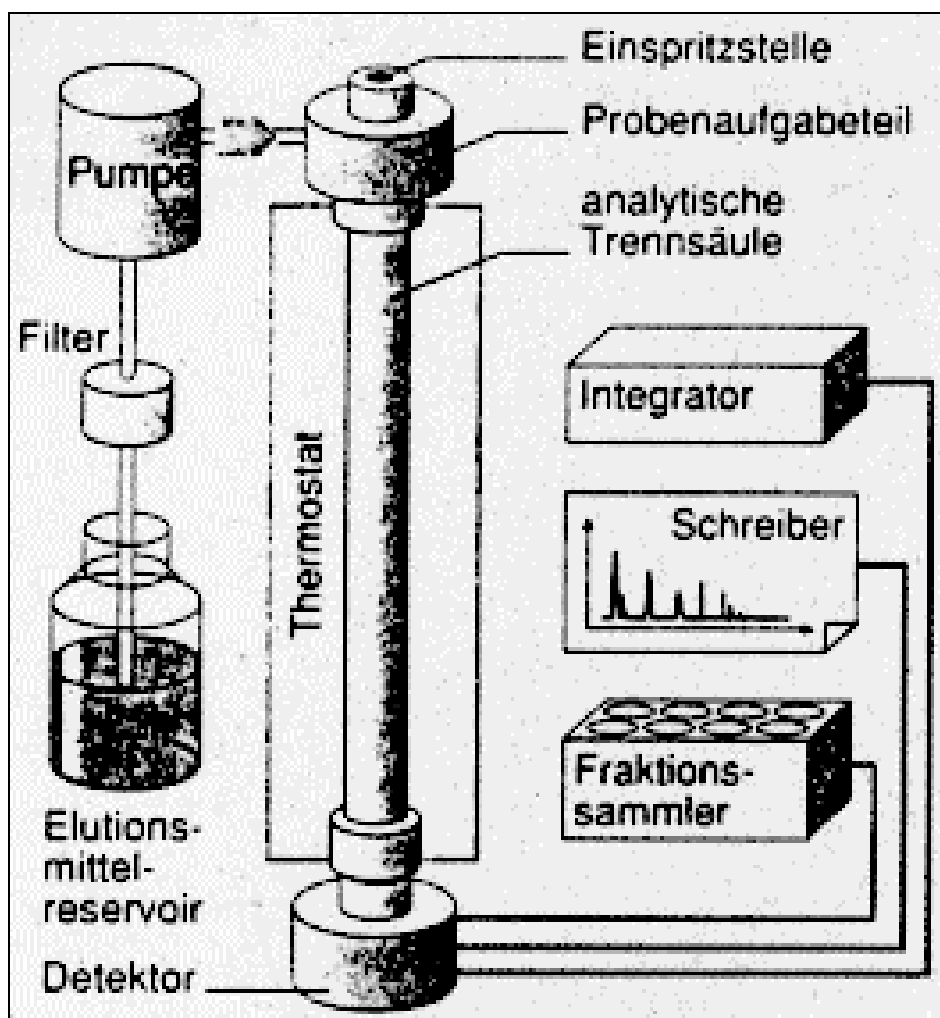


Abb. 2.3: Aufbau eines HPLC (Quelle: Georg Schwedt Taschenatlas der Analytik)

### 2.4.1.2 Ionen- und -Ionenaustausch Chromatographie (IC bzw. IEC(X))

Zur Ionenchromatographie im weiteren Sinne gehören die Chromatographie über Ionenaustausch (engl. ion exchange), durch Ionenausschluß, mit Hilfe von Ionenpaaren (Ionenwechselwirkungs-Chromatographie) sowie die Chromatographie mittels Ionenunterdrückung. Hier soll nur die Chromatographie über Ionenaustausch näher besprochen werden. Sie stellt einen Spezialfall der HPLC dar.

Das Prinzip der Ionenaustauschchromatographie beruht darauf, daß Ionen zwischen stationärer und mobiler Phase ausgetauscht werden. Als stationäre Phase findet gewöhnlich ein unlösliches, hochpolymeres Harz (Austauschermatrix) mit dissoziierbaren funktionellen Gruppen Verwendung. Diese reagieren in Austauschaktionen mit Ionen aus der mobilen Phase.

In Abhängigkeit von Ionenradius und -ladung treten die in der Probelösung enthaltenen Anionen bzw. Kationen unterschiedlich stark mit dem (Anionen- bzw. Kationen-) Austauscher in Wechselwirkung und wandern letztendlich verschieden schnell durch die Trennsäule. Im Idealfall kann jede Spezies für sich aus der Säule eluiert werden.

Mit dem Austritt einer Komponente aus der Trennsäule ändert sich die elektrische Leitfähigkeit des Eluats. Da aber der Eluent selbst eine hohe Leitfähigkeit aufweist (für Kationen wird im allgemeinen eine Säure, für Anionen eine Base eingesetzt), ist dieser Parameter für eine quantitative Auswertung in der vorliegenden Qualität nicht brauchbar. Zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit wurde dem Austauscher früher eine sogenannte Suppressorsäule nachgeschaltet, deren Aufgabe es ist, die Untergrundleitfähigkeit der mobilen Phase zu eliminieren. Heute setzt man anstelle der Suppressoren Hohlfasermembranen ein. Bei ihnen entfallen die im Fall von Suppressorsäulen notwendigen Regenerierschritte.

Die Ionenaustauschchromatographie hat sich vor allem in der Wasseranalytik durchgesetzt. Dabei beeinflussen Ionenstärke und pH-Wert des Eluenten maßgeblich die Trennung. Sie eignet sich prinzipiell zur Analyse folgender Verbindungen bzw. deren Ionen:

- Halogene, Nitrat, Nitrit, Sulfat, Sulfit, Sulfid, Phosphat, Cyanid, Borat
- Alkalimetalle (Natrium, Kalium, Lithium)
- Erdalkalimetalle (Magnesium, Calcium, Strontium, Barium)
- Schwermetalle
- Ammoniumverbindungen- organische Säuren

### 2.4.1.3 Detektoren in der Säulen-Chromatographie

#### UV-Detektor

Beim Durchtritt eines Lichtstrahls der Intensität  $I_0$  durch eine Lösung (in einer Küvette der Schichtdicke  $d$ ) wird dessen Intensität durch Absorption in charakteristischer Weise verringert. Mit Hilfe eines Photometers kann die durchgelassene Restintensität  $I$  als Absorption oder Durchlässigkeit (Transmission) gemessen werden (vgl. Abb. 2.4). Der Zusammenhang zwi-

schen der Absorption, der Schichtdicke  $d$  der Meßküvette und der molaren Konzentration  $c$  des lichtabsorbierenden Stoffes beschreibt das Lambert-Beersche Gesetz:

$$A = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d$$

$\varepsilon$ : molarer oder spektraler Absorptionskoeffizient in  $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

$\lambda$  Wellenlänge

$d$ : Schichtdicke in cm

$c$ : Konzentration in mol/l

Wird der durch die Moleküle absorbierte Anteil an eingestrahler Lichtintensität ( $A$ ) in Abhängigkeit von der Wellenlänge ( $\lambda$ ) registriert, entsteht das Absorptionsspektrum ( $A/\lambda$ ). Sind die Konstanten  $\varepsilon$  und  $d$  bekannt, so kann über die Absorption  $A$  die Konzentration der zu untersuchenden Substanz ermittelt werden.

Die Absorption von UV- oder sichtbarem Licht führt zur Anregung ganz bestimmter Elektronen des Moleküls (Anhebung der Elektronen aus dem Grundzustand auf ein höheres Energieniveau). Deshalb können UV-Spektren generell Hinweise auf vorhandene Doppel- und Dreifachbindungen, aromatische Systeme und nichtbindende Elektronenpaare von Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen der zu untersuchenden Substanz geben.

Der UV-Detektor wird in der Flüssigkeitschromatographie am häufigsten eingesetzt. Geräte, bei denen die Absorption von Licht verschiedener Wellenlänge beim Durchgang durch die Probenküvette gemessen wird, sind heute am weitesten verbreitet.

Nahezu universell einsetzbar sind auch **Photodiodenarray-Detektoren**. Mit ihrer Hilfe können „zweidimensionale“ Chromatogramme erhalten werden. Im Gegensatz zu konventionellen UV-Geräten wird nicht nur bei einer Wellenlänge gemessen. Die einzelnen Photodioden oder der Photomultiplier werden durch eine ganze Reihe sehr kleiner Photodioden ersetzt. Dadurch wird es möglich, gleichzeitig bei verschiedenen Wellenlängen zu messen und zu jedem Zeitpunkt des Chromatogramms ein vollständiges UV-Spektrum zu erhalten. Mit Hilfe aufwendiger elektronischer Auswertesysteme lassen sich sowohl die klassischen Chromatogramme als auch die zu einzelnen Peaks gehörenden UV-Spektren herauslesen.

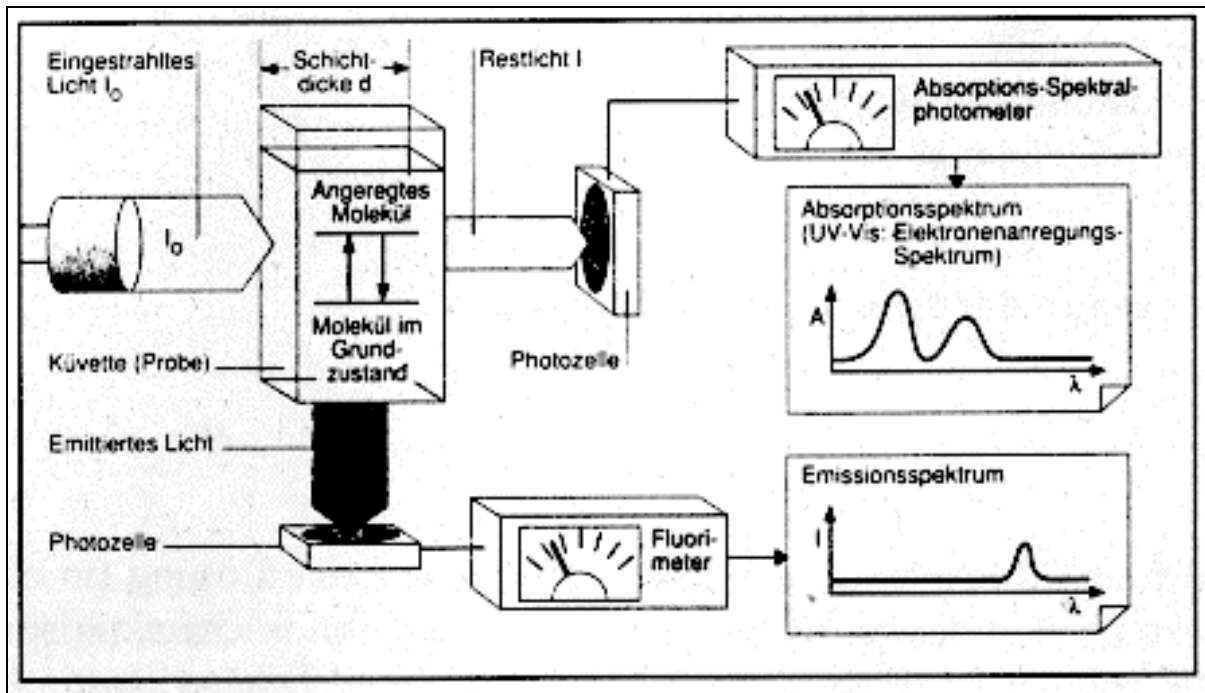


Abb. 2.4: Absorption und Emission von Licht durch Moleküle (Quelle: Georg Schwedt, Taschenatlas der Analytik)

### Fluoreszenz-Detektor

Im Unterschied zur Photometrie (s. UV-Detektor) wird in einem Fluorimeter die Strahlungsintensität der Fluoreszenz(Emissions)Strahlung senkrecht zur Richtung der Anregungsstrahlung gemessen. Als Lichtquellen werden meist Hochdruckgasentladungslampen verwendet, als Empfänger dient ein Photomultiplier.

Die Anwendung von Fluoreszenzdetektoren ist auf fluoreszierende Verbindungen beschränkt. Neben den Dämpfen von Quecksilber und Natrium zeigen u.a. insbesondere organische Stoffe Fluoreszenz. Um die hohe Selektivität und Nachweisempfindlichkeit auch für nichtfluoreszierende Substanzen auszunützen, wird häufig eine Markierung mit fluoreszierenden Resten durchgeführt. Auf diese Weise lassen sich noch Stoffmengen von weniger als  $10^{-16}$  mol eindeutig nachweisen.

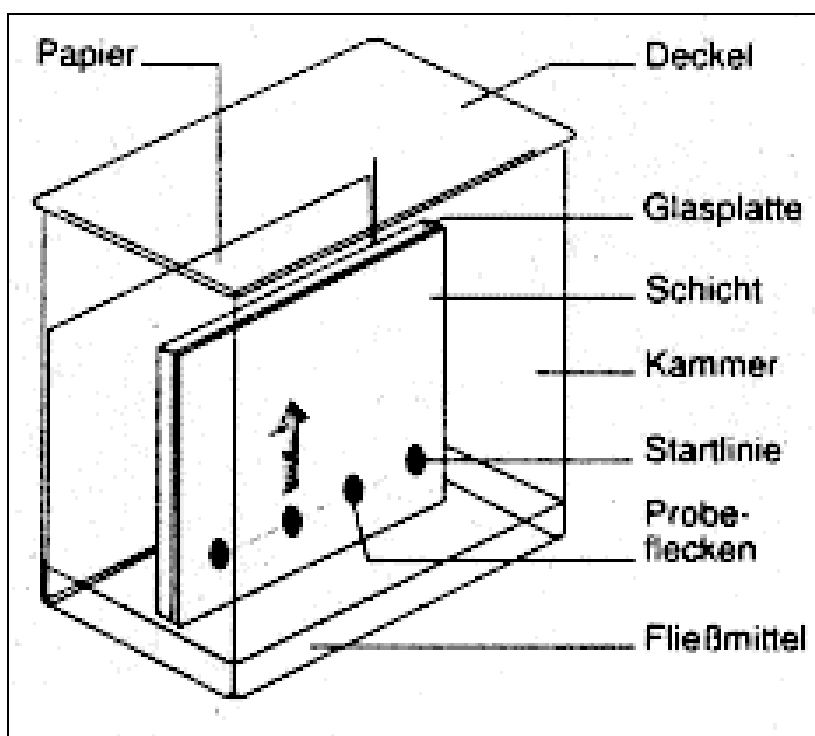
## 2.4.2 Dünnschicht-Chromatographie

In der **Dünnschichtchromatographie** erfolgen Trennung, Identifizierung und Quantifizierung prinzipiell auf einer dünnen Schicht von ca. 0,25 bis 0,5 mm Dicke (Abb. 2.5). Das zu trennende Substanzgemisch wird ca. 1 cm vom unteren Rand der DC-Platte entfernt punkt- oder streifenförmig aufgetragen. In einer Entwicklungskammer läßt man ein geeignetes Lösungsmittel (Fließ- oder Laufmittel, mobile Phase) kapillar in der Schicht aufsteigen. Dabei werden die einzelnen Komponenten der Probe unterschiedlich weit transportiert. Substanzflecken können durch ihre Eigenfarbe, UV-Absorption, Fluoreszenz oder chemische Reaktionen sichtbar und über die  $R_F$ -Werte (vgl. Kap. 2.2.2) identifiziert werden.

Gegenüber säulenchromatographischen Verfahren erfordert die quantitative Auswertung der DC-Platten allerdings einen merklich größeren Aufwand. Dafür, daß die für Trennprobleme universell anwendbare Dünnschichtchromatographie dennoch neben der HPLC bestehen kann, sind vor allem folgende Gründe maßgebend:

- Der apparative Aufwand dieser Technik ist gering; Resultate können in wesentlich kürzerer Zeit erhalten werden.
- Die erzielbaren Trennleistungen sind mit jenen anderer, auch aufwendigerer chromatographischer Techniken vergleichbar.
- Mit entsprechenden Reagentien lassen sich selektive Nachweise und sehr niedrige Nachweisgrenzen erreichen.

Eine besondere Bedeutung erlangte die **programmierte Vielfachentwicklung (PMD)**, engl. programmed multiple development), die inzwischen auch kommerziell automatisiert wurde (**AMD**). Bei ihr wird eine größere Zahl von Läufen (10 bis 25) mit Lösungsmitteln abnehmender Elutionsstärke unter jeweiliger Zwischen-trocknung hintereinander durchgeführt. Mit dieser Technik lassen sich Proben extrem unterschiedlicher Polarität im gleichen Lauf auf derselben Platte chromatographieren. Es ist sogar ein Probenscreening (Übersichtschromatogramm) ohne vorheriges Clean-up (Vorreinigung) an komplexen Proben durchführbar. Darüber hinaus ist das PMD-Verfahren auch für die Handhabung sehr verdünnter Proben in der Spurenanalytik vorteilhaft.



**Abb. 2.5:** Durchführung einer DC-Trennung in einer Flachbodenkammer (Quelle: Georg Schwedt, Taschenatlas der Analytik)

Im Altlastenbereich findet die Dünnschichtchromatographie zum Nachweis der Komponenten von Mineralöl sowie der sechs polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) gemäß Trinkwasserverordnung Anwendung.



### 2.4.3 Gas-Chromatographie

Voraussetzung für den Einsatz der **Gaschromatographie** ist, daß die zu untersuchenden Proben vollständig und unzersetzt in den Gaszustand überführt werden können oder unter Zersetzung reproduzierbar verdampfbar sind. Die Probe wird von einem Trägergasstrom (z.B. Helium, Stickstoff oder Wasserstoff) einer Trennsäule zugeführt, wo eine Zerlegung in die Einzelkomponenten erfolgt. Der Nachweis erfolgt dann in einem nachgeschalteten Detektorsystem (vgl. Kap. 2.4.3.1).

Gewöhnliche GC-Säulen haben Durchmesser von 3 bis 8 mm und eine Länge von 1 bis 3 m. Entsprechend dem Trennproblem kann die Füllung (stationäre Phase) aus einem festen Adsorptionsmaterial (GSC, engl. gas solid chromatography) oder aus einem Material bestehen, bei dem auf einem festen, inerten Träger eine flüssige Trennphase aufgebracht ist (GLC, engl. gas liquid chromatography).

Kapillarsäulen weisen Innendurchmesser von 0,1 bis 1 mm und Längen von 30 bis 300 m auf. Dabei wird die trennwirksame Schicht an der Innenwandung der Kapillare so angebracht, daß ein gasdurchgängiger Mittelkanal frei bleibt. Zu den Vorteilen der **Kapillargaschromatographie** zählen die ausgezeichnete Auftrennung sehr komplexer Gemische und chemisch sehr ähnlicher Verbindungen, die relativ große Sicherheit bei der Peakidentifizierung, die erhöhte Empfindlichkeit und hohe Trennleistung sowie die Möglichkeit der Kopplung mit spektroskopischen Methoden.

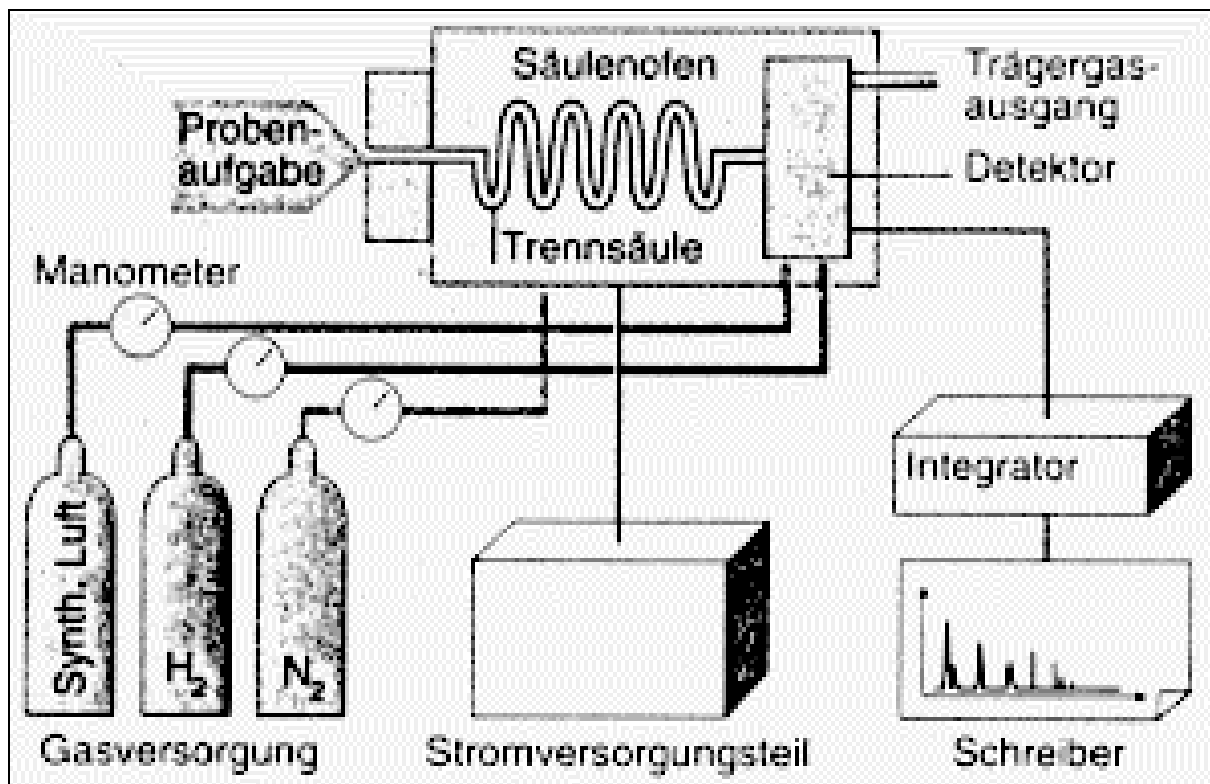


Abb. 2.6: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen (Quelle: Georg Schwedt, Taschenatlas der Analytik)

Die GC eignet sich prinzipiell für

- die Trennung von chemisch sehr ähnlichen Substanzen (z.B. homologen Reihen) mit unterschiedlichen Siedetemperaturen sowie
- die Trennung von Substanzen gleicher Siedetemperatur mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften und damit verschiedenen Wechselwirkungen mit der stationären Phase.

Der Erfolg einer gaschromatographischen Trennung ist im wesentlichen abhängig von der richtigen Wahl der Trennmedien. Darüber hinaus kann das Ergebnis der Trennung aber auch durch die Wahl einer geeigneten Temperatur bzw. eines Temperaturprogramms optimiert werden.

Nichtflüchtige oder unzersetzliche Verbindungen können durch chemische Umsetzungen in flüchtige stabile, für die GC geeignete Derivate überführt werden. Damit ist diese Technik zu Trennungen vor allem organischer, aber auch flüchtiger anorganischer Verbindungen einsetzbar. So können organische Einzelkomponenten oder Stoffgruppen bei Gehalten von bis zu wenigen  $10^{-3}$  mg/m<sup>3</sup> simultan bestimmt werden. Die Analysezeiten (ohne Probenvorbereitung) schwanken je nach Aufgabenstellung zwischen wenigen Minuten und mehreren Stunden bei schwierigen Trennproblemen.

Eine spezielle Technik der GC ist die **Dampfraumanalyse**, auch **Head-Space-Technik** genannt. Sie bietet sich immer dann an, wenn aus einem Gemisch von Stoffen unterschiedlicher Flüchtigkeit die leichtflüchtigen Bestandteile ohne Störungen der Matrix bestimmt werden sollen. Die zu trennenden Verbindungen werden bei einer bestimmten Temperatur in einem geschlossenen System in die Gasphase, genauer in ein Gleichgewicht mit der Gasphase gebracht, wobei die Zusammensetzung der homogenen Dampfphase von der Temperatur, der Konzentration und der chemischen Natur der einzelnen Substanzen im Gemisch und von der Matrix abhängt. Neben der statistischen Arbeitsweise gibt es die Möglichkeit des Strippings (Austreiben im Gasstrom, engl. **dynamic headspace**). Dabei werden die flüchtigen Komponenten an einem geeigneten Sorptionsmittel sorbiert und anschließend zur Analyse wieder (z.B. thermisch oder durch Elution) desorbiert. Bekannt ist dieses Verfahren auch unter der Bezeichnung **Purge and Trap-Technik**. Mit ihrer Hilfe können erste Hinweise auf die Anwesenheit von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen in Wasser- und Bodenproben erhalten werden.

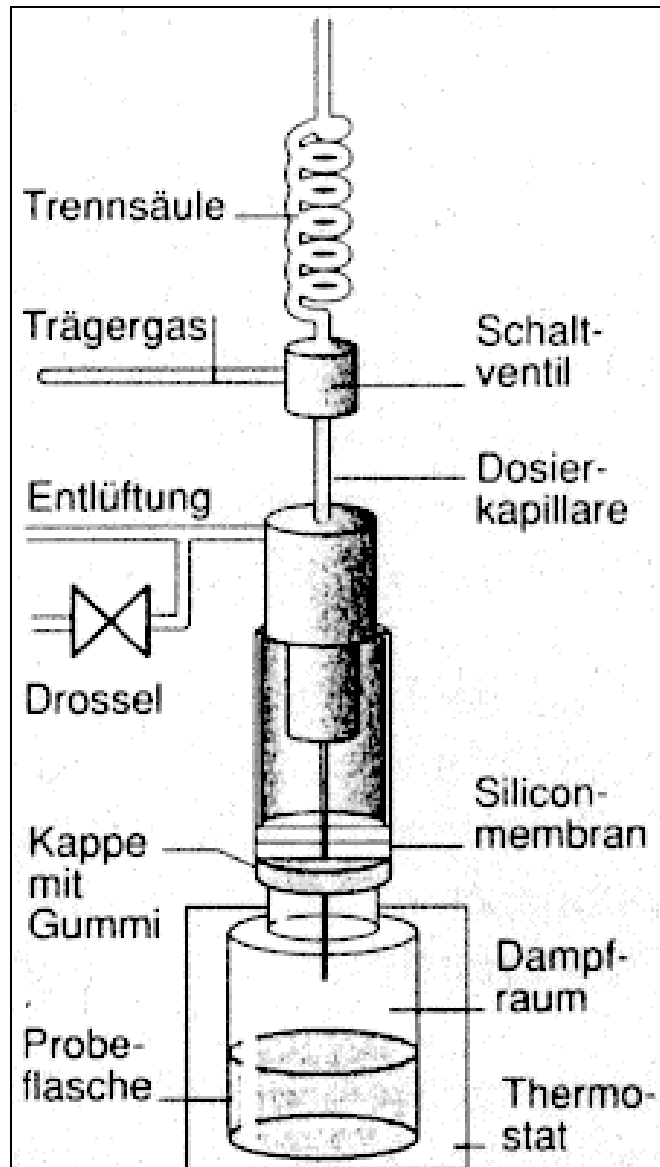


Abb 2.7: Head-Space-Technik (Quelle: Georg Schwedt, Taschenatlas der Analytik)

### 2.4.3.1 Detektoren in der Gas-Chromatographie

#### Elektroneneinfang-Detektor (ECD)

Das Prinzip des Elektroneneinfangdetektors (ECD) beruht auf einem Ionisierungs-vorgang. Durch einen  $\beta$ -Strahler (z.B.  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^3\text{H}$ ) werden im Trägergas (Stickstoff oder Helium) zunächst freie Elektronen und positive Ionen erzeugt, die unter dem Einfluß der angelegten Spannung den Grundstrom des Detektors erzeugen. Gelangen Verbindungen in die Ionisierungskammer, die Elektronen einfangen können, bilden sich negative Ionen, die mit den vorhandenen positiven Trägergasionen unter Bildung neutraler Moleküle rekombinieren. Der Grundstrom nimmt ab. Gemessen wird die im Detektor vorhandene Elektronendichte (Grundstrom) meist mit Hilfe einer an die Anode angelegten gepulsten Gleichspannung.

Der ECD ist geeignet zum Nachweis kleinster Mengen an halogen- und schwefelhaltigen Verbindungen, metallorganischen Verbindungen, Nitroverbindungen u.a.m..

### Flammenionisations-Detektor (FID)

Bei diesem Detektor ändert sich die elektrische Leitfähigkeit einer Wasserstoffflamme, sobald organische Verbindungen in die Flamme gelangen. In der 2000 bis 2200°C heißen, nicht oxidierenden Luft/Wasserstoff- Flamme pyrolysieren Stoffe mit C-C- oder C-H-Bindungen zu  $\text{CH}^\cdot$ -Radikalen. Durch von außen hinzutretenden Sauerstoff bilden sich daraus gemäß  $\text{CH}^\cdot + \text{O} \rightarrow \text{CHO}^+ + \text{e}^-$  Ionen und Elektronen. Die thermischen Ionen erzeugen in einem Spannungsfeld zwischen zwei Elektroden einen Strom, der als Signal des Detektors registriert wird.

Der Flammenionisationsdetektor (FID) ist ein nahezu unentbehrliches Detektionsmittel der Gaschromatographie, denn er erfüllt drei wesentliche an Detektoren zu stellende Anforderungen in nahezu idealer Weise: Er besitzt universelle Anwendbarkeit, hohe Detektionsempfindlichkeit und einen großen Linearitätsbereich. Er ist dadurch z.B. für die Spurenanalyse besonders geeignet.

Verbindungen, die keine  $\text{CH}^\cdot$ -Radikale bilden, z.B. Stickstoff, Kohlendioxid, Tetrachlorkohlenstoff und Ammoniak, werden nicht detektiert.

### Wärmeleitfähigkeits-Detektor (WLD)

Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) macht sich die großen Unterschiede in den Wärmeleitfähigkeiten des Trägergases (z.B. Helium, Wasserstoff, mit sehr hoher Wärmeleitfähigkeit) und der zu analysierenden Substanz im Meßgas (mit wesentlich niedrigeren Wärmeleitfähigkeiten) zunutze. Der Detektor besteht aus einem thermostatisierten Metallblock mit zwei Meßzellen für das Vergleichsgas (reines Trägergas) und den Eluentenstrom aus der GC-Säule (Meßgas). In den Zellen befinden sich Hitzedrähte (z.B. aus Platin, Wolfram), die an eine Wheatstonesche Brückenschaltung angeschlossen sind. Solange nur Trägergas durch beide Zellen fließt, werden keine Unterschiede registriert. Tritt eine gaschromatographisch getrennte Substanz mit geringerer Leitfähigkeit in die Meßzelle, ändert sich dort (im Vergleich zu dem von reinem Trägergas umspülten Hitzedraht) die Wärmeabgabe des Widerstandselements und damit der meßbare Widerstand.

Bevorzugtes Anwendungsgebiet des WLD ist die Gasanalytik (Deponiegas).

### Massenspektroskopie (MS)

Bei der Massenspektroskopie werden die aufgrund chemischer Zerfallsreaktionen entstehenden Molekülionen bzw. deren Fragmente zur Strukturaufklärung von Stoffen herangezogen. Voraussetzung für ihre Anwendbarkeit ist, daß die Proben substanz im Vakuum ohne Zersetzung den zur Aufnahme des Spektrums erforderlichen Dampfdruck erreicht. In einer Ionisierungskammer werden die gasförmigen Moleküle dann mit Elektronen bombardiert, die gewöhnlich eine Energie von ca. 70 eV besitzen. Diese Energie reicht nicht nur aus, um die Moleküle durch Herausschlagen eines Elektrons zu ionisieren, sondern darüber hinaus die entstandenen positiven Ionen zu fragmentieren. In Abhängigkeit von der Molekülstruktur entstehen so charakteristische Bruchstücke, die entsprechend ihrem Verhältnis Masse/Ladung in einem Analysator (magnetisches oder elektrisches Feld) aufgetrennt (Massenfokussierung) und schließlich einem Empfänger zugeführt werden. Die Gesamtheit der Signale ergibt das Massenspektrum. Die Lage des Signals (Peak) entspricht dem Verhältnis Masse/Ladung (m/z-Wert), die Intensität der Häufigkeit des jeweiligen Ions. Der m/z-Wert gibt zum einen Aus-

kunft über die relative Molekülmasse. Zum anderen lassen sich aus ihm die Strukturen der geladenen Bruchstücke ableiten, die ihrerseits wiederum zur Struktur des intakten Moleküls in Beziehung stehen.

Analytisch wichtige Charakteristika der MS sind ihr hohes Nachweis- und Auflösungsvermögen sowie ihr Informationsgehalt hinsichtlich Molmasse und Molekülstruktur. Aufgrund seiner schnellen Ansprechzeit und seiner Aussagekraft ist das MS besonders gut zur Kombination mit GC-Säulen geeignet.

## 3 Spektroskopische Methoden

### 3.1 Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS)

#### 3.1.1 Grundlagen

Grundlage der Atomabsorptions-Spektrometrie ist die sogenannte Resonanzabsorption in Gasen: Die Elektronen eines Atoms können durch die Aufnahme von Energiequanten (z.B. durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung) in einen energiereicheren, angeregten Zustand überführt werden. Diese angeregten Zustände sind jedoch nicht stabil. Die Elektronen "fallen" vielmehr sofort wieder auf tiefere Energieniveaus zurück, wobei eine der Differenz zwischen den beiden Energiezuständen entsprechende Energie freigesetzt wird. Diese wird als Strahlung einer ganz bestimmten Frequenz (und damit auch Wellenlänge) ausgesandt (Spektrallinie). Sie ist für jedes einzelne Element charakteristisch. Linien, deren zugehörige Übergänge auf dem Grundniveau enden, bezeichnet man als Resonanzlinien. Gemäß dem Kirchhoffschen Gesetz der Umkehrbarkeit von Emission und Absorption beobachtet man dann Resonanzabsorption, wenn man extern erzeugte Strahlung der Wellenlänge einer Resonanzlinie durch Atomdampf des zugehörigen Elements leitet.

#### 3.1.2 Meßprinzip

Das **Meßprinzip** der AAS beruht darauf, die gelöste Probe zunächst thermisch zu atomisieren. Die hierbei im Grundzustand freigesetzten Atome des zu bestimmenden Elements werden dann im Strahlengang einer elementspezifischen Spektrallichtquelle (Hohlkathodenlampe (HKL), elektrodenlose Entladungslampe (EDL)), die hinreichend scharfe und charakteristische Emissionslinien liefert, angeregt (Atomabsorption). Dadurch wird die Intensität des Primärlichts geschwächt. Die durch die Probe absorbierte Strahlung wird vom Detektor (Photomultiplier) registriert und das resultierende Spektrum schließlich auf der Grundlage des Lambert-Beerschen Gesetzes quantitativ ausgewertet. Die Absorptionsintensität steht in unmittelbarem Zusammenhang zur Konzentration bzw. der Masse des Analyten.

#### 3.1.3 Anwendungsbereich

Die AAS ist ein Verfahren, bei dem immer nur ein Element nach dem anderen bestimmt werden kann. Sie ist jedoch eine sehr präzise Methode, die einfach und mit kurzen Analysenzeiten einsetzbar ist. Sie eignet sich zur routinemäßigen Erfassung von ca. 70 Elementen des Periodensystems. Im Prinzip lassen sich mit der AAS alle Elemente bestimmen, deren Resonanzlinien im Bereich der verwendeten Monochromatoren und Detektoren liegen. Hierzu gehören alle Metalle und Halbleitermetalle. Nicht direkt bestimmbar sind Halogene, Schwefel, Kohlenstoff und gasförmige Elemente, deren Resonanzwellenlängen unterhalb von 190 nm liegen. Dort absorbieren der Sauerstoff der Luft und die heißen Flammengase bereits so stark, daß kein sinnvolles Arbeiten mehr möglich ist.

Durch Wahl der geeigneten Atomisierungstechnik, Wellenlänge und Dosiermenge läßt sich die AAS **zur Elementbestimmung vom Pikogrammbereich bis in den %-Bereich** erfolgreich einsetzen.

### 3.1.4 Modifikationen

Ziel der Atomisierung ist es, einen möglichst hohen Anteil des zu bestimmenden Elementes in den atomaren Zustand zu überführen. Hierfür bieten sich diverse Atomisierungseinrichtungen an. Aufgrund ihrer Besonderheiten ergeben sich bevorzugte Einsatzbereiche, auf die im folgenden noch eingegangen werden soll.

#### 3.1.4.1 Flammentechnik --> **Flammen-AAS**

Die gelösten Proben werden zumeist nach pneumatischer Zerstäubung als Aerosol in eine Flamme gesprüht, wo die Probe verdampft und in die Atome dissoziiert.

Die am häufigsten in der AAS verwendete Flamme ist die Acetylen-Luft-Flamme ( $T \approx 2200^\circ\text{C}$ ). Ihre Temperatur ist für die Atomisierung der meisten bestimmbaren Elemente ausreichend. Lediglich bei der Bestimmung von Alkalien und Erdalkalien können Analysenstörungen durch Ionisationsprozesse bereits merklich sein. Schwerverdampfbare Verbindungen wie z.B. die sehr stabilen Oxide von Vanadin, Titan, Zirkonium und Tantal erfordern die heißere Acetylen-Lachgas(Distickstoffoxid)-Flamme ( $T \approx 2800^\circ\text{C}$ ). Der Nachteil dieser Flamme beruht auf den erheblich stärkeren Eigenemissionen.

Die Flammen-AAS liefert ein Meßsignal, dessen Höhe proportional zur Konzentration des zu bestimmenden Elements ist.

Die Flammentechnik ist ein vergleichsweise schnelles Verfahren. Ihr Haupteinsatzgebiet liegt im Konzentrationsbereich mg/l. Sie wird für Routineanalysen in fast allen Bereichen der Analytik eingesetzt, so zum Beispiel auch zur Bestimmung der Schwermetallkonzentrationen in Wasser.

#### 3.1.4.2 Graphitrohrtechnik --> **Graphitrohr-AAS**

Bei dieser Technik erfolgt die Atomisierung in einem elektrisch aufgeheizten ( $T \leq 3000^\circ\text{C}$ ) und von Schutzgas durchströmten Graphitrohr (Abb. 3.1). Gelöste Proben werden mittels Mikroliterspritze (3 bis 100  $\mu\text{l}$ ) in das noch kalte Rohr dosiert, durch stufenweises Aufheizen vom Lösungsmittel und anderen Begleitsubstanzen befreit, und schließlich atomisiert. Analog lassen sich auch feste Proben direkt eingeben und analysieren.

Eine besser definierte Probenverdampfung erreicht man, wenn man in das Graphitrohr eine Plattform (auch Graphitschiffchen bzw. *L'vov-Plattform* genannt) einsetzt, auf die man die zu untersuchende Substanz aufbringt. Dabei wird die Probe überwiegend durch Strahlungswärme von der Rohrwand bzw. durch das Schutzgas aufgeheizt. Die Atomisierung erfolgt in eine Atmosphäre hinein, die sich thermisch bereits weitgehend stabilisiert hat, einem Zustand, der für eine störfreie Analyse von wesentlicher Bedeutung sein kann.

Die Graphitrohr-AAS liefert ein Meßsignal, dessen Fläche proportional zu der Masse des zu bestimmenden Elements ist. Die Konzentration in der ursprünglichen Lösung läßt sich über das dosierte Probenvolumen berechnen.

Gegenüber der Flammen-AAS zeigt die Graphitrohr-AAS eine **um den Faktor  $10^3$  höhere Empfindlichkeit**. Der Meßbereich liegt in der Größenordnung von ng und pg, bzw. bei einem Dosiervolumen von gewöhnlich 10 bis 50 µl im Konzentrationsbereich µg/l bis ng/l. Durch die bei dieser Technik erforderliche thermische Vorbehandlung der Probe wird die Meßfolge in der Graphitrohr-AAS relativ langsam. Dieser Nachteil wird jedoch durch die hohe Empfindlichkeit des Verfahrens mehr als ausgeglichen, da viele Proben ohne aufwendige externe Probenvorbereitung und -anreicherung direkt analysiert werden können. Die Graphitrohr-AAS ist eines der nachweisstärksten Verfahren zur Elementbestimmung in der Spuren- und Ultraspurenanalytik.

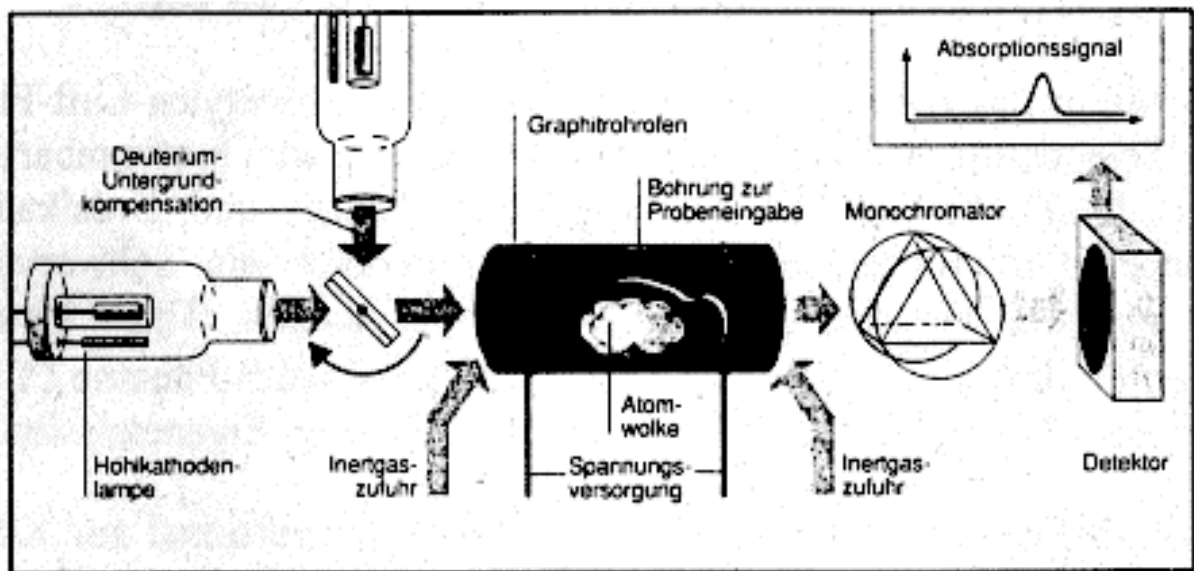


Abb. 3.1: Aufbau eines AAS-Gerätes mit Graphitrohr (Quelle: Georg Schwedt, Taschenatlas der Analytik)

### 3.1.4.3 Hydridtechnik -->Hydrid-AAS

Bei dieser Technik wird das zu bestimmende Element unter Verwendung eines Reduktionsmittels (z.B. Natriumborhydrid in saurer Lösung) in das leichtflüchtige Hydrid überführt, das durch ein inertes Trägergas unmittelbar einer Atomisierungszelle (Flamme oder beheizte Quarzküvette) zugeleitet werden kann. Diese Methode eignet sich für alle Elemente, die unter den gegebenen Bedingungen gasförmige Hydride bilden, wie z.B. Antimon, Arsen, Bismut, Selen, Tellur und Zinn.

Das beobachtete Signal ist proportional zur Masse des zu bestimmenden Elementes.

Der besondere Vorteil der Hydridtechnik ist ihr hohes Nachweisvermögen bei gleichzeitiger Trennung von Spurenbestandteilen aus der Matrix. Die absoluten Nachweisgrenzen (in Mas-



seneinheiten) der Hydrid-AAS-Technik sind um fast zwei Zehnerpotenzen schlechter als die der Graphitrohren-AAS. Da aber bei der Hydrid-Technik ein 1000fach größeres Probenvolumen (50 ml im Vergleich zu 50 bis 100 µl) eingesetzt werden kann, sind die relativen Nachweisgrenzen durchschnittlich um eine Zehnerpotenz besser. Darüber hinaus bietet diese Technik die Möglichkeit der getrennten Bestimmung von Oxidationsstufen, was für die Speziesanalytik von Bedeutung ist.

#### 3.1.4.4 Kaltdampftechnik --> **Kaltdampf-AAS**

Die **Kaltdampftechnik** eignet sich ausschließlich für die Bestimmung von Quecksilber, das als einziges metallisches Element bei Zimmertemperatur (20°C) einen so hohen Dampfdruck (0,0016hPa) aufweist, daß es unschwer mit einem Gasstrom angetrieben werden kann. Quecksilber wird aus seinen Verbindungen durch Reduktionsmittel wie Zinn(II)chlorid oder Natriumborhydrid freigesetzt und mit einem Trägergasstrom der Durchflußküvette eines Atomabsorptionsspektrometers zugeführt. Besonders empfindlich wird das Verfahren, wenn das Quecksilber zunächst z.B. auf Gold als Amalgam gesammelt und dann durch rasches Erhitzen wieder freigesetzt und in die Absorptionsküvette geleitet wird.

Das Verfahren ist mit einer Nachweisgrenze um 1ng Hg sehr empfindlich und zudem für dieses Element spezifisch, so daß es heute eine breite Anwendung findet. Bei vorheriger Anreicherung, z.B. an Goldgaze, kann die Empfindlichkeit um mehr als eine Größenordnung gesteigert werden.

## 3.2 Atomemissions-Spektrometrie (AES) (auch optische Emissions-Spektrometrie (OES) genannt)

### 3.2.1 Grundlagen

Bei der Emissionsspektralanalyse erzeugt man durch Energiezufuhr ("Anregung", vgl. auch Grundlagen AAS) das Emissionsspektrum der Analysenprobe: Atome absorbieren elektromagnetische Strahlung bei einer ganz bestimmten, für sie charakteristischen Wellenlänge (Spektrallinien). Die durch die Strahlungsabsorption angeregten Atome geben beim Übergang in den Grundzustand die aufgenommene Energie in Form von Licht wieder ab. Man bezeichnet das emittierte Licht als Atomemissions- oder Fluoreszenz-Strahlung.

### 3.2.2 Meßprinzip

Die Probenlösung wird über einem Zerstäuber als Aerosol dem Brenner zugeführt. Die spektrale Zerlegung der von der Flamme ausgehenden Emissionsstrahlung erfolgt nach Durchgang durch einen Spalt mit Hilfe eines Monochromators (Gitter oder Prisma). Die für die Bestimmung des Elements gewählten Spektrallinien werden von anderen Emissionslinien aus der Strahlungsquelle abgetrennt. Als Detektoren werden photoelektrische Strahlungsempfänger verwendet.

Die in der Analysenprobe enthaltenen Elemente werden anhand der Frequenz (oder der Wellenlänge) und der relativen Lage der Spektrallinien identifiziert, während die Intensitäten die Mengenverhältnisse wiedergeben. Da die Emissionsspektren der meisten Elemente sehr linienreich sind, verwendet man zur Auswertung die sogenannten "letzten Linien", d.h. die Linien größter Intensität. Sie fallen bei allmählicher Konzentrationsabnahme des betreffenden Elements zuletzt weg. Zur Identifizierung von Substanzgemischen gibt es käufliche Standardmischungen, deren Spektren nur ein bis zwei letzte Linien jedes Elements zeigen.

### 3.2.3 Anwendungsbereich

Die Methode eignet sich wegen der geringen erforderlichen Substanzmengen und der hohen Empfindlichkeit (günstiger Bereich: 5-10 ppm) zur Spurenanalyse. Neben Probenlösungen können auch feste Stoffe analysiert werden. Die Nachweisgrenzen für feste Proben liegen zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-1}$   $\mu\text{g/g}$  (Bogenmethode), bei flüssigen Proben sind Gehalte von  $10^{-2}$  bis  $10$   $\text{ng/ml}$  (Plasmamethode) nachweisbar. In der Altlastenanalytik findet die AES beispielsweise zur Bestimmung der Alkali-, Erdalkali- und Schwermetalle Anwendung.

Die Emissionsspektrometrie eignet sich prinzipiell zur gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Elemente. Neben Geräten zur sequentiellen Mehrelement-Bestimmung, gelangen Simultanspektrometer zum Einsatz. In letzterem können z.B. bis zu 48 Elemente in einer Probe innerhalb weniger Sekunden analysiert werden.

### 3.2.4 Modifikationen

Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich durch Art und Energie der Anregung. Als Anregungsquellen kommen Lichtbögen, elektrische Funken, Glimmentladungen, Flammen und Plasmen, Laser und elektrothermische Techniken in Betracht. Hier sollen nur die Flammen-Atomemissions-Spektrometrie und die Atomemissions-Spektrometrie mit Plasmaanregung näher besprochen werden.

#### 3.2.4.1 Flammen-Atomemissions-Spektrometrie (Flammen-AES) (auch Flammenphotometrie genannt)

Die Temperatur der Flamme ist vergleichsweise geringer als die eines Lichtbogens oder Funken. Daher beobachtet man meist ausschließlich Resonanzlinien, die dem Übergang vom ersten angeregten Zustand in den Grundzustand entsprechen ("letzten Linien", s.o.). Gemessen wird die Intensität der durch die Flamme angeregten Atomemissionen.

Flammen werden nahezu ausschließlich für die Analyse von Flüssigkeiten verwendet. Besonders günstige Voraussetzungen für diese Methode liegen bei den Alkali- und Erdalkalimetallen vor, aber auch die meisten der interessierenden Schwermetalle sind damit nachweisbar. Hierzu reichen die Temperaturen der Acetylen-Luft-Flamme aus. Anstelle der heißeren Acetylen-Lachgas-Flamme verwendet man für die AES die vielseitigeren Plasmen.

Zu den unerwünschten Nebenreaktionen zählt die Ionisation des Metalls, da sie die Intensität des emittierten Lichts verringert und zu Sekundäranregung führen kann. Ebenso stören sehr stabile Oxide.

### 3.2.4.2 Atomemissions-Spektrometrie mit Plasmaanregung (hier speziell: ICP-AES bzw. ICP-OES)

Mit der Entwicklung einer leistungsfähigen und präzisen Multielementanalytik für Flüssigkeiten sind eine Reihe neuer Plasma-Anregungsquellen entstanden. Von diesen hat das induktiv gekoppelte Plasma ICP (engl. inductively coupled plasma) die größte Verbreitung gefunden. Bei dieser Plasmafackel wird anstelle eines brennbaren Gases ein Edelgas (zumeist Argon oder ein Argon/Stickstoff-Gemisch) durch das Hochfrequenzfeld einer Induktionsspule angeregt. Das Edelgas wird ionisiert. Durch die anschließend erfolgenden Kollisionen und Rekombinationen der Ionen und Elektronen wird die zugeführte Hochfrequenzenergie in thermische Energie umgesetzt, wobei Temperaturen von 6000-8000°K (bis zu 10<sup>4</sup> K im Kern) erreicht werden.

Der Einsatz der ICP-AES bietet sich insbesondere als Methode der Wahl an, wenn viele Elemente in vielen Proben analysiert werden müssen. Die ICP-AES ist eine Analysenmethode, die aufgrund der Anregungsquelle erheblich geringere Matrixeffekte als die AAS aufweist, aber vergleichbare Nachweisgrenzen erzielt (in der Regel besser als bei der Flammen-AAS, aber etwas ungünstiger als bei der AAS mit Graphitrohrtechnik). Durch die relativ langen Verweilzeiten ergibt sich eine hohe Ausbeute an Spektrallinien. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Brennzonen im Vergleich zu konventionellen Flammen fast keinen Sauerstoff enthält, so daß Elemente wie Erdalkalien, Lanthanoide, Bor, Silicium etc. keine Oxide oder Hydroxide bilden können, die nicht emittieren. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit können auch Elemente erfaßt werden wie Bor, Molybdän und Phosphor, die sich dem Nachweis durch die weniger empfindliche AAS entziehen.

Der für die ICP-AES typische große lineare Arbeitsbereich erlaubt die gleichzeitige Bestimmung von Haupt- und Nebenbestandteilen sowie von Spuren. Durch vorgeschaltete geeignete Verfahren der chemischen Probenvorbereitung lassen sich nahezu alle Materialien auf diese Weise analysieren. Durch die elektrothermische Verdampfung und Anregung mittels ICP gelingt auch die direkte spektrometrische Analyse von Feststoffen.

Nachteilige Aspekte sind der relativ hohe Zeitbedarf und der vergleichsweise hohe Probenverbrauch. Probleme bereiten die oft linienreichen Spektren sowie spektrale Interferenzen. Für einige Elemente wie z.B. Calcium sind die Nachweisgrenzen verhältnismäßig hoch.

Die Multielementbestimmung mit der ICP-AES kann prinzipiell als simultanes oder sequentielles Spektrometer realisiert werden. Simultanspektrometer benötigen nur geringe Analysenzeiten und bieten eine hohe Präzision, sind aber in der Regel wegen fest installierter Bauelemente (z.B. Gitter) nur bei einer sich wiederholenden, genau definierten Aufgabenstellung sinnvoll. Flexibler sind sequentiell arbeitende Geräte, bei denen die zu bestimmende Elemente nacheinander durch Drehung des Monochromators (Gitter) analysiert werden. Derartige Geräte sind von den Einsatzmöglichkeiten her mit AAS-Geräten vergleichbar und können diese sinnvoll ergänzen.

## 4 Andere Methoden

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen chromatographischen und spektroskopischen Methoden nehmen eine zentrale Stellung in der Altlastenanalytik ein. Darüber hinaus bedient sich die Altlastenanalytik aber auch anderer, nicht weniger wichtiger Bestimmungsmethoden. Eine vollständige Auflistung und Erläuterung aller für die Altlastenbearbeitung relevanten analytischen Verfahren würde jedoch den Rahmen dieser Abhandlung sprengen. Die im folgenden skizzierte Auswahl wurde im Hinblick auf die in der Liste des Anhangs 2 erwähnten Methoden getroffen. Technik und Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen Verfahren sollen anhand einzelner Beispiele aufgezeigt werden.

### 4.1 Naßchemische Analysemethoden

Die quantitative chemische Analytik läßt sich vereinfacht in die klassischen naßchemischen und die modernen instrumentellen Methoden unterteilen. Zu letzteren zählen optische Methoden, wie Atomspektrometrie (z.B. AAS und AES, vgl. Kap. 3) und Molekülspektroskopie (z.B. Infrarot(IR)-Spektroskopie, Massenspektrometrie (MS), vgl. Kap. 2), chromatographische Trennmethoden in Verbindung mit Detektoren (vgl. Kap. 2) und elektroanalytische Methoden (z. B. Potentiometrie, Voltammetrie, Polarographie). Elektroanalytische Methoden verwenden den elektrischen Strom (die Meßgrößen Stromstärke und Spannung bzw. Potential) zur Erzeugung einer analytischen Information.

Von den klassischen **naßchemischen Analysemethoden** haben bis heute die **Gewichtsanalyse (Gravimetrie)** und die **Maßanalyse (Volumetrie)** als Titrationsverfahren ihren Stellenwert als einfache, aber zuverlässige Verfahren behalten.

Bei der **Gravimetrie** wird die gelöste, zu analysierende Substanz durch Zugabe geeigneter Reagentien vollständig in eine Verbindungsform überführt, die praktisch unlöslich ist, eine genau bekannte Zusammensetzung hat und eine exakte Gewichtsbestimmung zuläßt.

Ganz anders hingegen wird bei der **Maßanalyse** verfahren. Hier werden zu der den zu bestimmenden Stoff enthaltenden Lösung gerade so viele Milliliter einer Reagenzlösung hinzugesetzt (**Titration**), als für die quantitative Umsetzung erforderlich ist. Bei Kenntnis des der Umsetzung zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus (z.B. Säure/Base-Reaktion bei der Neutralisationsanalyse) läßt sich aus der Menge der verbrauchten Reagenzlösung, deren Gehalt an chemisch wirksamer Substanz bekannt ist, die Menge des zu bestimmenden Stoffes berechnen. Voraussetzung ist, daß das Ende der Reaktion eindeutig erkennbar ist. Bei den klassischen Titrierverfahren zeigen Farbindikatoren oder Niederschlagsbildungen das Ende der für die analytische Bestimmung erforderlichen Reaktion an. Bei maßanalytischen Reaktionen, deren Beendigung durch keinen anderen Indikator erkannt werden können, bieten sich elektrochemische Indikationsverfahren (Konduktometrie, Potentiometrie) an.

In der Altlastenanalytik gelangt die Maßanalyse beispielsweise bei der Bestimmung von Cyaniden zur Anwendung - durch Titration des abgetrennten Cyanids mit Silbernitrat-Lösung. Dabei kann die Endpunktbestimmung durch den Tyndall-Effekt (Trübung) oder eine Farbindikation erfolgen. Darüber hinaus kann die Konzentration des Cyanids aber auch durch Ab-

trennung des Cyanwasserstoffs und nachfolgende photometrische Bestimmung der Cyanidionen ermittelt werden. Dabei wird der in Lösung vorliegende Cyanwasserstoff mit Hilfe entsprechender Reagentien in einen Farbstoff überführt, dessen Konzentration ein Maß für die Massenkonzentration an Cyanidionen in der Probe ist.

## 4.2 Photometrie

Die **Photometrie** als Bestimmungsmethode wird u.a. auch zur Analyse von Arsen, Chromat, Ammonium-Stickstoff und Phenolen eingesetzt. Das Prinzip der Photometrie beruht auf der molekulspezifischen Schwächung eines Lichtstrahls beim Durchgang durch die Probelösung (vgl. UV-Detektor, Kap. 2.4.1.3). Da die Eigenabsorption von Metallionen für die photometrische Analyse im allgemeinen zu gering ist, überführt man die Ionen in (farbige) Komplexverbindungen mit höherem Absorptionsvermögen. Besonders häufig wird die Photometrie im Wellenlängenbereich der sichtbaren und ultravioletten Strahlung, daneben aber auch im Infrarotbereich angewandt. Sie eignet sich sowohl zur Bestimmung von Metallen und organischen Verbindungen (z.B. Benzolderivaten) als auch zur Gasanalyse (z.B. Kohlendioxid).

## 4.3 Fließanalysenverfahren

**Fließanalysenverfahren** automatisieren naßchemische Bestimmungsmethoden und sind daher zur Bestimmung zahlreicher Wasserinhaltsstoffe in großen Probenserien mit hoher Analysefrequenz (bis 100 Proben je Stunde) besonders geeignet.

Es wird zwischen der **Fließinjektionsanalyse (FIA)**, engl. flow injection analysis) und der **kontinuierlichen Durchflußanalyse (CFA)**, engl. continuous flow analysis) unterschieden. Beiden Verfahren gemeinsam ist die automatische Dosierung der Probe in ein Fließsystem (Manifold), in dem die Probeninhaltsstoffe durch Reagenzlösungen während des Durchfließens chemisch modifiziert werden. Die Probenaufbereitung kann in das Fließsystem integriert werden. Das Reaktionsprodukt wird in einem Durchflußdetektor (z.B. Photometer) gemessen.

Das FIA-Verfahren eignet sich beispielsweise zur Bestimmung von Ammonium-Stickstoff in Wasser in Massenkonzentrationen von 0,1 bis 10 mg/l (in der unverdünnten Probe). Die kontinuierlichen Durchflußanalyse findet u.a. bei der Cyanid-Bestimmung Anwendung.

## 5 Literaturverzeichnis

- K. Doerffel, R. Geyer u. H. Müller (Hrsg.) (1994)  
*Analytikum - Methoden der analytischen Chemie und ihre theoretischen Grundlagen*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, ISBN 3-342-00644-7
- E. Weber u. R. Weber (Hrsg.)  
*Buch der Umweltanalytik*, GIT Verlag GmbH, Darmstadt ISBN 3-928865-02-1
- A. Zeeck, S. Eick, B. Krone u. K. Schröder (1992)  
*Chemie für Mediziner*, Urban und Schwarzenberg, München, Wien, Baltimore, ISBN 3-541-13912-9
- Georg Schwedt (1994)  
*Chromatographische Trennmethode - Theoretische Grundlagen, Techniken und analytische Anwendungen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, ISBN 3-13-576403-6
- Enzyklopädie Naturwissenschaft und Technik* (1980)  
Verlag Moderne Industrie, München, ISBN 3-478-41810-0 Balac., ISBN 3-478-41850-X Hldr.
- Udo R. Kunze, 3., von G. Schwedt neubearb. Aufl. (1990)  
*Grundlagen der quantitativen Analyse*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York
- Friedhelm Korte (Gesamthrg.) (1973)  
*Methodicum Chemicum - Kritische Übersicht bewährter Arbeitsmethoden und ihre Anwendung in Chemie, Naturwissenschaft und Medizin, Band 1: Analytik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Academic Press, New York, London, ISBN 3-13-480101-9
- K. Beyermann (1982)  
*Organische Spurenanalyse*, (aus der Reihe: Analytische Chemie für die Praxis, Hrsg.: H. Hulpke, H. Hartkamp u. G. Tölg), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, ISBN 3-13-617901-3
- J. Falbe und M. Regitz (Hrsg.) (1992)  
*Römpf Chemie Lexikon*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, ISBN 3-13-735009-3
- D. H. Williams u. I. Fleming, übers. u. bearb. von K.-P. Zeller (1985)  
*Strukturaufklärung in der organischen Chemie - Eine Einführung in die spektroskopischen Methoden*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, ISBN 3-13-437205-3
- Georg Schwedt (1992)  
*Taschenatlas der Analytik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, ISBN 3-13-759301-8
- H. Keller (Bandhrsg.) (1980)  
*Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 5: Analysen- und Meßverfahren*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim  
ISBN 3-527-20000-2 (Gesamtwerk), ISBN 3-527-20005-3 (Band 5)
- H. Hein u. W. Kunze (1995)  
*Umweltanalytik*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, ISBN 3-527-28572-5
- I. L. Marr, M. S. Cresser u. L. J. Ottendorfer, übers. von L. J. Ottendorfer (1988)  
*Umweltanalytik - Eine allgemeine Einführung* (aus der Reihe: Analytische Chemie für die Praxis, Hrsg.: H. Hulpke, H. Hartkamp u. G. Tölg), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1988), ISBN 3-13-672101-2

Claus Biefert (1994)

*Umweltchemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim

ISBN 3-527-28692-6

H. Naumer u. W. Heller (Hrsg.) (1990)

*Untersuchungsmethoden in der Chemie - Einführung in die moderne Analytik*, Georg Thieme

Verlag, Stuttgart, New York, ISBN 3-13-681402-9

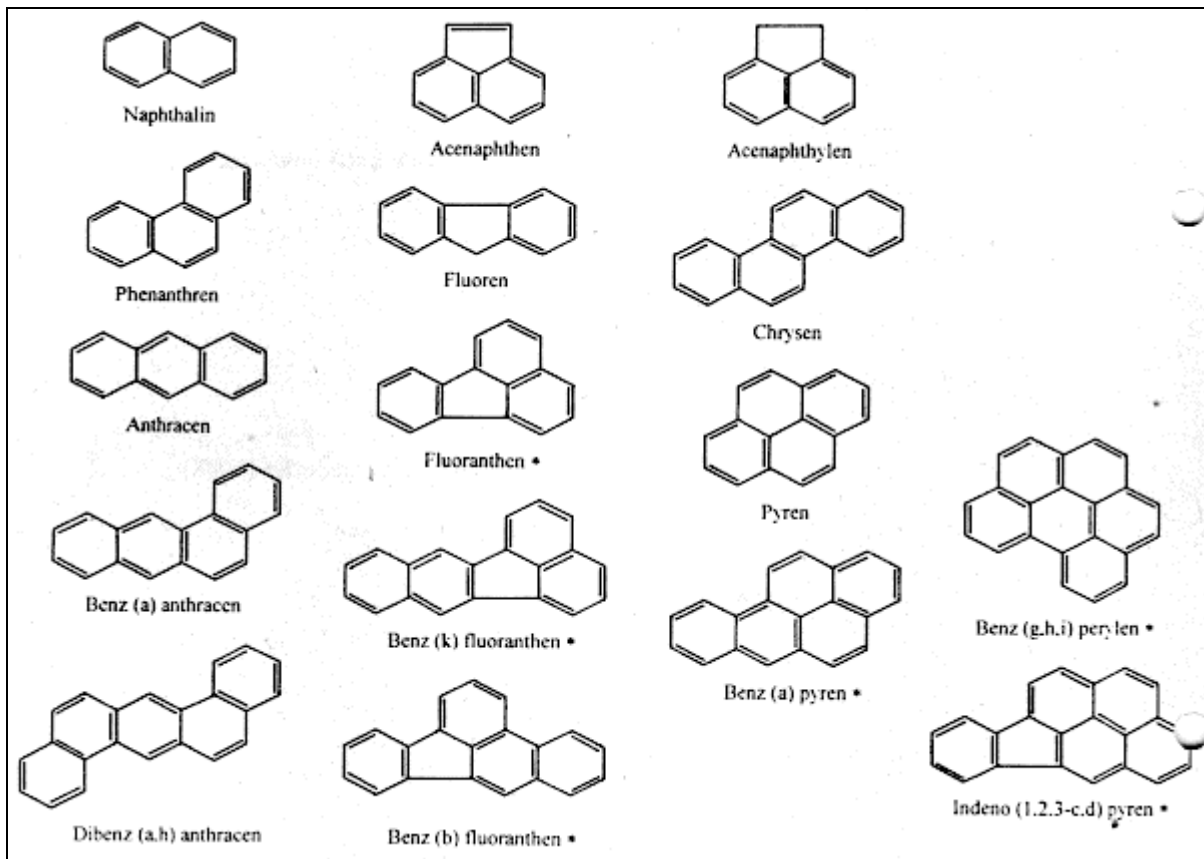
Franz Joseph Dreyhaupt (Hrsg.) (1994)

*VDI - Lexikon Umwelttechnik*, VDI Verlag, Düsseldorf, ISBN 3-18-400891-6

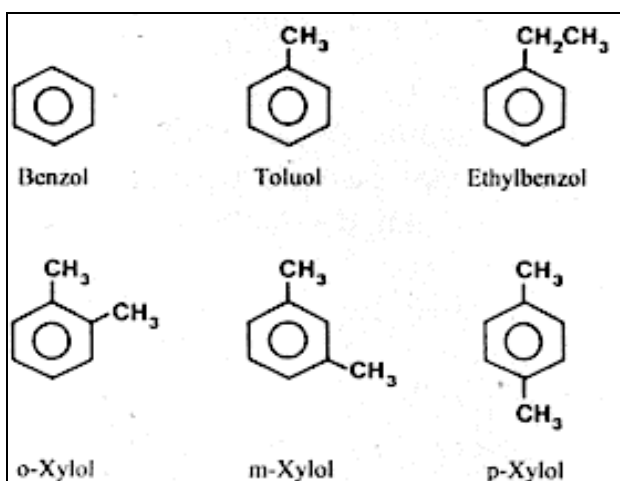
## Anhang 1: Strukturformeln der wichtigsten organischen Altlastenparameter

### PAK (Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe)

Auswahl von 16 PAK nach EPA; die mit \* gekennzeichneten PAK werden nach TVO bestimmt



### BTEX-Aromaten



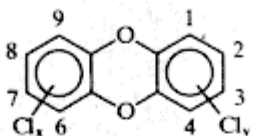
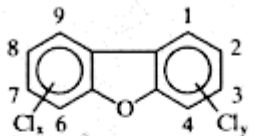


**CKW (LHKW) (chlorierte Kohlenwasserstoffe, leichtflüchtig)**

Tetrachlormethan	$\text{CCl}_4$
Trichlormethan (Chloroform)	$\text{CHCl}_3$
Dichlormethan (Methylenchlorid)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
1,2-Dichlorethan	$\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$
Chlorethen (Vinylchlorid)	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$
1,1-Dichlorethen (Vinylidenchlorid)	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$
cis, trans-1,2-Dichlorethen	$\text{ClCH}=\text{CHCl}$
Trichlorethen (TRI)	$\text{ClCH}=\text{CCl}_2$
Tetrachlorethen (PER)	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$

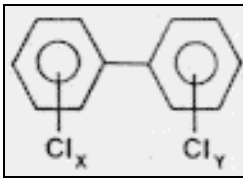
**CKW (SHKW) (chlorierte Kohlenwasserstoffe, schwerflüchtig)****→ PCDD/PCDF (polychlorierte Dibenzodioxine/Dibenzofurane)**

Die durch Chlorsubstitution möglichen Verbindungen, eingeteilt nach Chlorierungsgrad (Homologe), Isomere (gleiche Summenformel, jedoch unterschiedlich in der Anordnung der Atome im Molekül) und Kongenere.

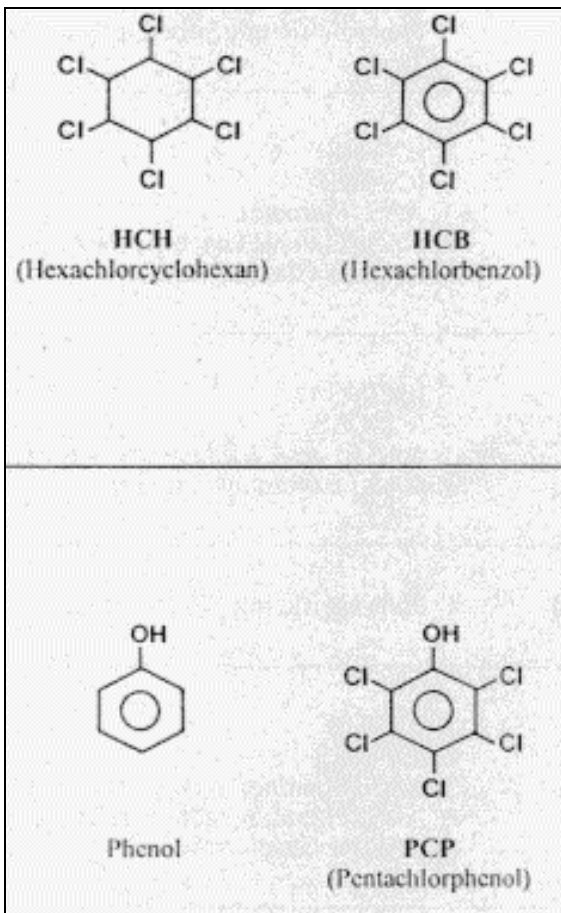
 <p>Polychlorodibenzo-p-dioxine (PCDD)</p>	 <p>Polychlorodibenzofurane (PCDF)</p>																														
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Anzahl der Chloratome</th> <th>Anzahl der PCDD-Isomere</th> <th>Anzahl der PCDF-Isomere</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>2</td><td>4</td></tr> <tr><td>2</td><td>10</td><td>16</td></tr> <tr><td>3</td><td>14</td><td>28</td></tr> <tr><td>4</td><td>22</td><td>38</td></tr> <tr><td>5</td><td>14</td><td>28</td></tr> <tr><td>6</td><td>10</td><td>16</td></tr> <tr><td>7</td><td>2</td><td>4</td></tr> <tr><td>8</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr> <td>Kongenere</td> <td>75</td> <td>135</td> </tr> </tbody> </table>	Anzahl der Chloratome	Anzahl der PCDD-Isomere	Anzahl der PCDF-Isomere	1	2	4	2	10	16	3	14	28	4	22	38	5	14	28	6	10	16	7	2	4	8	1	1	Kongenere	75	135	
Anzahl der Chloratome	Anzahl der PCDD-Isomere	Anzahl der PCDF-Isomere																													
1	2	4																													
2	10	16																													
3	14	28																													
4	22	38																													
5	14	28																													
6	10	16																													
7	2	4																													
8	1	1																													
Kongenere	75	135																													

Je nach Chlorierungsgrad und Anordnung der Atome im Molekül unterscheidet man 209 verschiedene Verbindungen.

## →PCB (polychlorierte Biphenyle)



## →Organochlorpestizide



## Anhang 2: Liste wichtiger Altlastenparameter und ihre gebräuchlichen Analysemethoden

Element /Verbindung	Kurzzeichen	Mögliche Verfahren
Aluminium	<b>Al</b>	1. ICP-OES 2. Photometrie mit Alizarin S
Arsen	<b>As</b>	1. ICP-MS 2. ICP-OES 3. AAS nach Hydridtechnik 4. Photometrie mit Silberdiethyldithiocarbamat
Cadmium	<b>Cd</b>	1. ICP-MS 2. ICP-OES 3. AAS (Flamme) 4. AAS (Flamme) nach Anreicherung durch Extraktion 5. AAS im Graphitrohrfen
Gesamtchrom	<b>Cr</b> (CrIII/CrVI)	1. ICP-MS 2. ICP-OES 3. AAS in der Lachgas-Acetylen-Flamme 4. AAS im Graphitrohrfen
Chromat	<b>Cr (VI)</b>	1. Photometrie mit 1,5-Diphenylcarbazid
Kupfer	<b>Cu</b>	1. ICP-MS 2. ICP-OES 3. AAS (Flamme) 4. AAS (Flamme) nach Anreicherung durch Extraktion 5. AAS im Graphitrohrfen
Quecksilber	<b>Hg</b>	1. AAS (flammenlos) nach Reduktion mit SnCl <sub>2</sub> o. NaBH <sub>4</sub> und Anreicherung durch Amalgamieren 2. AAS (flammenlos) nach Reduktion mit SnCl <sub>2</sub> o. NaBH <sub>4</sub> ohne Anreicherung
Nickel	<b>Ni</b>	1. ICP-MS 2. ICP-OES 3. AAS (Flamme) 4. AAS (Flamme) nach Anreicherung durch Extraktion 5. AAS im Graphitrohrfen
Blei	<b>Pb</b>	1. ICP-MS 2. ICP-OES 3. AAS (Flamme) 4. AAS (Flamme) nach Anreicherung durch Extraktion 5. AAS (Flamme) nach Chelatisierung mit HMDC 6. AAS im Graphitrohrfen
Selen	<b>Se</b>	1. ICP-OES 2. AAS
Zinn	<b>Sn</b>	1. ICP-MS 2. ICP-OES
Thallium	<b>Tl</b>	1. AAS (Flamme) nach Anreicherung durch Extraktion 2. AAS im Graphitrohrfen

Zink	<b>Zn</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. ICP-MS</li> <li>2. ICP-OES</li> <li>3. AAS (Flamme)</li> <li>4. AAS (Flamme) nach Anreicherung durch Extraktion</li> <li>5. AAS (Flamme) nach Chelatisierung mit HMDC</li> </ol>
Gesamtcyanid	<b>CN<sup>-</sup></b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. maßanalytische CN<sup>-</sup>-Best. durch Titration mit AgNO<sub>3</sub>-Lsg. /Endpunktbestimmung durch Beob. des Tyndall-Effekts</li> <li>2. maßanalytische CN<sup>-</sup>-Best. durch Titration mit AgNO<sub>3</sub>-Lsg. /Endpunktbestimmung mit p-Dimethylaminobenzyliden rhodanin</li> <li>3. photometrische CN<sup>-</sup>-Best. mittels Barbitursäure-Pyridin</li> </ol>
Fluorid	<b>F<sup>-</sup></b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ionenchromatographie</li> <li>2. direkte Bestimmung des gelösten Anteils mittels Fluorid-Ionenselektiver Elektrode</li> <li>3. Bestimmung des anorganisch gebundenen Gesamtfluorids nach Aufschluß u. Destillation mit Fluorid-Ionenselektiver Elektrode</li> </ol>
Ammonium-Stickstoff	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. maßanalytische Best. nach Destillation</li> <li>2. Photometrie mit Natriumdichlorisocyanurat u. Natriumsalicylat</li> <li>3. Fließinjektionsanalyse (FIA) u. photometrische Detektion</li> <li>4. kontinuierl. Durchflußanalyse u. photometrische Detektion</li> </ol>
Benzol, Ethylbenzol, Toluol, Xylol	<b>BTEX-Aromaten</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. gaschromatographische Dampfdruckanalyse (FID)</li> <li>2. GC (FID) nach Extraktion mit unpolarem Lösungsmittel</li> </ol>
Chlorierte Kohlenwasserstoffe (leichtflüchtig) hierzu gehören: 1,2-Dichlorethan, Tetrachlormethan, Vinylchlorid (Chlorethen), Trichlormethan (Chloroform), Dichlormethan (Methylenchlorid), 1,1-Dichlorethen (Vinylidenchlorid), cis-1,2-Dichlorethen, trans-1,2-Dichlorethen, Trichlorethen (TRI), Tetrachlorethen (PER)	<b>CKW (LHKW)</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. gaschromatographische Dampfdruckanalyse (ECD/FID)</li> <li>2. GC (ECD(FID)) nach Extraktion mit unpolarem Lösungsmittel</li> </ol>
Chlorierte Kohlenwasserstoffe (schwerflüchtig) hierzu gehören:	<b>CKW (SHKW)</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. GC (ECD) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion, Anreicherung u. clean-up</li> <li>2. GC-MS</li> </ol>

Polychlorierte Biphenyle	<b>PCB (Summe)</b>	
Organochlorpestizide wie z.B. oder $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan	<b>DDT HCB HCH (Summe)</b>	
Polychlorierte Dibenzodioxine u. Dibenzofurane	<b>PCDD/ PCDF</b>	
Kohlenwasserstoffe, Mineralöl u. dessen Produkte	<b>KW</b>	1. IR-Spektroskopie nach Extraktion 2. GC (FID) nach Extraktion
Polycyclische aromatische KW	<b>PAK</b>	1. zweidimensionale Dünnschicht-Chromatographie 2. Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) nach Extraktion mit Hexan (UV/Fluoreszenz) 3. Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) nach Extraktion (fluorimetrische Detektion) 4. Hochleistungs-Dünnschicht-Chromatographie (HPTLC) nach Extraktion (fluorimetrische Detektion)
Naphthalin		1. Head-Space-Analyse
Phenole wasserdampf-flüchtig (Phenolindex)		1. photometrische Best. mittels 4-Aminoantipyrin ohne Destillation mit Farbstoffextraktion 2. photometrische Best. mittels 4-Aminoantipyrin nach Destillation u. Farbstoffextraktion 3. photometrische Best. mittels 4-Aminoantipyrin nach Destillation ohne Farbstoffextraktion
Pentachlorphenol	<b>PCP</b>	1. GC nach Extraktion und Derivatisierung

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1: Probenvorbereitung für die Bestimmung organischer Parameter .....	3
Abb. 1.2: Probenvorbereitung für die Bestimmung anorganischer Parameter .....	4
Abb. 2.1: A. Schematische Darstellung des chromatographischen Vorgangs B. Stofftrennung durch Säulenchromatographie als Beispiel .....	7
Abb. 2.2: A. Dünnschichtchromatogramm zweier Substanzen A und B B. Elutionschromatogramm: $t_s$ ist die Aufenthaltszeit in der stationären Phase, $t_m$ die Durchflußzeit der mobilen Phase ohne Retention.....	8
Abb. 2.3: Aufbau eines HPLC .....	10
Abb. 2.4: Absorption und Emission von Licht durch Moleküle .....	13
Abb. 2.5: Durchführung einer DC-Trennung in einer Flachbodenkammer.....	14
Abb. 2.6: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen .....	15
Abb. 2.7: Head-Space-Technik .....	17
Abb. 3.1: Aufbau eines AAS-Gerätes mit Graphitrohrfen .....	22

## Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Einteilung der chromatographischen Verfahren nach Art der Phasen .....	6
--------------------------------------------------------------------------------	---

# Indexverzeichnis

## A

AAS-Gerät .....	22
Adsorptionschromatographie.....	5
Altlastenanalytik - Analysemethoden	
AAS-Gerät .....	22
Adsorptionschromatographie.....	5
Atomemissions-Spektrometrie mit Plasmaanregung (ICP-AES bzw. ICP- OES) .....	25
Dünnschichtchromatographie .....	13
Flammen-Atomemissions-Spektrometrie (Flammen-AES).....	24
Flammenphotometrie.....	24
Fließanalysenverfahren .....	27
Fließinjektionsanalyse (FIA) .....	27
Flüssigkeits (Säulen)-Chromatographie (LC) .....	9
Flüssigkeitschromatographie .....	6
Gaschromatographie .....	6, 15
Gewichtsanalyse (Gravimetrie) .....	26
Hochleistungs-Flüssigkeits- Chromatographie (HPLC) .....	9
kontinuierliche Durchflußanalyse (CFA) .....	27
Liste der wichtigsten Parameter.....	33
Literatur .....	28
Maßanalyse (Volumetrie) .....	26
naßchemische Analysemethoden.....	26
Photometrie.....	27
Probenvorbereitung .....	1, 2
Säulenchromatographie .....	11
Titration .....	26
Verteilungschromatographie.....	5
Analysenverfahren	
Allgemeines .....	33
Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS)	
Anwendungsbereich .....	20
Flammen-AAS.....	21
Graphitrohr-AAS .....	21
Grundlagen .....	20
Hydrid-AAS.....	22
Kaldampf-AAS.....	23
Meßprinzip .....	20
Modifikationen .....	21
Atomemissions-Spektrometrie (AES)	
Anwendungsbereich .....	24

Atomemissions-Spektrometrie mit Plasmaanregung (ICP-AES bzw. ICP- OES).....	25
Flammen-Atomemissions-Spektrometrie (Flammen-AES).....	24
Flammenphotometrie .....	24
Grundlagen.....	23
Meßprinzip.....	23
Modifikationen.....	24

Atomemissions-Spektrometrie mit Plasmaanregung (ICP-AES bzw. ICP- OES).....	25
-----------------------------------------------------------------------------------	----

## B

BTEX-Aromaten .....	30
---------------------	----

## C

chemische Analyseverfahren	
AAS-Gerät .....	22
Adsorptionschromatographie .....	5
Analysemethoden.....	33
Atomemissions-Spektrometrie mit Plasmaanregung (ICP-AES bzw. ICP- OES).....	25
Dünnschichtchromatographie .....	13
Flammen-Atomemissions-Spektrometrie (Flammen-AES).....	24
Flammenphotometrie .....	24
Fließanalysenverfahren .....	27
Fließinjektionsanalyse (FIA).....	27
Flüssigkeits (Säulen)-Chromatographie (LC).....	9
Flüssigkeitschromatographie .....	6
Gaschromatographie .....	6, 15
Gewichtsanalyse (Gravimetrie).....	26
Hochleistungs-Flüssigkeits- Chromatographie (HPLC).....	9
kontinuierliche Durchflußanalyse (CFA) .....	27
Literatur.....	28
Maßanalyse (Volumetrie).....	26
naßchemische Analysemethoden .....	26
Photometrie .....	27
Säulenchromatographie.....	11
Titration.....	26
Verteilungschromatographie .....	5
chemische Begriffe	
Literatur.....	28

chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW)	
leichtflüchtig (LHKW) .....	31
schwerflüchtig (SHKW) .....	31
Chromatogramme .....	8
Chromatographie	
Adsorptionschromatographie .....	5
Ausführungstechnik .....	7
Chromatogramme .....	8
Detektoren .....	11
Dünnschichtchromatogramm .....	8
Dünnschichtchromatographie .....	7, 13
Elektroneneinfang-Detektor (ECD) .....	17
Flammenionisationsdetektor (FID) .....	18
Fluoreszenz-Detektor .....	13
Flüssigkeits (Säulen)-Chromatographie (LC) .....	9
Flüssigkeitschromatographie .....	6
Gaschromatographie .....	6, 7, 15
Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) .....	9
Ionen- und -Ionenaustausch Chromatographie (IC bzw. IEC(X)) .....	11
Kapillargaschromatographie .....	15
Massenspektroskopie (MS) .....	18
Modifikationen .....	9
Papierchromatographie .....	7
Photodiodenarray-Detektor .....	12
Säulenchromatographie .....	7, 11
Systemphasen .....	6
Trennvorgang .....	7
UV-Detektor .....	11
Verteilungschromatographie .....	5
Verteilungsmechanismen .....	5
Wärmeleitfähigkeits-Detektor (WLD) .....	18
chromatographische Verfahren .....	6
<b>D</b>	
Dampfraumanalyse .....	16
Dünnschichtchromatogramm .....	8
Dünnschichtchromatographie .....	7, 13
<b>E</b>	
Elektroneneinfang-Detektor (ECD) .....	17
<b>F</b>	
Flammen-AAS .....	21
Flammen-Atomemissions-Spektrometrie (Flammen-AES) .....	24
Flammenionisationsdetektor (FID) .....	18
Flammenphotometrie .....	24
Fließanalysenverfahren .....	27
Fließinjektionsanalyse (FIA) .....	27
Fluoreszenz-Detektor .....	13
Flüssigkeitschromatographie .....	6, 9
<b>G</b>	
Gaschromatographie	
Allgemeines .....	6, 7, 15
Dampfraumanalyse .....	16
Detektoren .....	17
Elektroneneinfang-Detektor (ECD) .....	17
Flammenionisationsdetektor (FID) .....	18
Head-Space-Technik .....	16
Kapillargaschromatographie .....	15
Massenspektroskopie (MS) .....	18
Wärmeleitfähigkeits-Detektor (WLD) .....	18
Gewichtsanalyse (Gravimetrie) .....	26
Graphitrohr-AAS .....	21
Gravimetrie	
Allgemeines .....	26
<b>H</b>	
Head-Space-Technik .....	16
Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) .....	9
HPLC .....	10
Hydrid-AAS .....	22
<b>I</b>	
Ionen- und -Ionenaustausch Chromatographie (IC bzw. IEC(X)) .....	11
<b>K</b>	
Kaltdampf-AAS .....	23
Kapillargaschromatographie .....	15
kontinuierliche Durchflußanalyse (CFA) .....	27
<b>L</b>	
Literatur	
Altlastenanalytik - Analysemethoden .....	28
chemische Analyseverfahren .....	28
chemische Begriffe .....	28
<b>M</b>	
Maßanalyse (Volumetrie) .....	26
Massenspektroskopie (MS) .....	18
<b>N</b>	
naßchemische Analysemethoden	
Allgemeines .....	26
Gewichtsanalyse (Gravimetrie) .....	26
Maßanalyse (Volumetrie) .....	26
Titration .....	26
<b>O</b>	
Organochlorpestizide	
Allgemeines .....	32
<b>P</b>	
Papierchromatographie .....	7
Photodiodenarray-Detektor .....	12
Photometrie .....	27



polychlorierte Biphenyle (PCB)		Detektoren.....	11
Allgemeines .....	32	Fluoreszenz-Detektor .....	13
polychlorierte		Photodiodenarray-Detektor .....	12
Dibenzodioxine/Dibenzofurane		UV-Detektor.....	11
(PCDD/PCDF).....	31	spektroskopische Methoden	
polycyclische aromatische		AAS-Gerät .....	22
Kohlenwasserstoffe (PAK)		<b>T</b>	
Allgemeines .....	30	Titration.....	26
Probenvorbereitung		<b>U</b>	
Allgemeines .....	1, 2	UV-Detektor.....	11
anorganische Parameter .....	4	<b>V</b>	
organische Parameter.....	2	Verteilungschromatographie .....	5
<b>S</b>		Volumetrie .....	26
Säulenchromatographie		<b>W</b>	
Allgemeines .....	7, 11	Wärmeleitfähigkeits-Detektor (WLD)....	18