

Bestimmung von Arsen und Antimon (als Arsin bzw. Stibin) mittels Gaschromatographie mit Photoionisationsdetektion (GC-PID)

Autor(en): **Lüssi-Schlatter, Barbara / Brandenberger, Hans**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Jahrbuch der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. Wissenschaftlicher und administrativer Teil = Annuaire de la Société Helvétique des Sciences Naturelles. Partie scientifique et administrative**

Band (Jahr): **160 (1980)**

PDF erstellt am: **16.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-90796>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Bestimmung von Arsen und Antimon (als Arsin bzw. Stibin) mittels Gaschromatographie mit Photoionisationsdetektion (GC-PID)

Barbara Lüssi-Schlatter und Hans Brandenberger

Vor einigen Jahren entwickelten wir einen massenspektrometrischen Spurennachweis für Antimon, Arsen, Germanium und Zinn. Gaschromatographische Trennung und anschliessende massenspezifische Detektion erlaubte in steigendem Masse Anwendungen auf dem Gebiete der klinischen Chemie und Toxikologie. Die genannten Elemente, die wir auf der Tab. 1 sehen, können zwar ebenfalls mit Atomabsorption bestimmt werden, allerdings mit nicht allzu grosser Empfindlichkeit.

Die Elemente werden in ihre entsprechenden Hydride übergeführt und dann gaschromatographisch analysiert. Wir benutzen ein sehr einfaches Reduktionssystem, das auf Abbildung 1 dargestellt ist (2). Das Reaktionsgefäss ist ein Serumfläschchen von 6–20 ml Inhalt. Die Proben werden als Ionen in Salzsäure vorgegeben, d.h. organisches Material muss vorerst aufgeschlossen werden. Die Serumfläschchen werden mit Gummi-septa verschlossen. Die Reduktion wird durch Zugabe einer Natriumborhydridlö-

Tab. 1. Mit Atomabsorption bestimmte Nachweisgrenzen in $\mu\text{g/ml}$.

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8	1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	0			
H															He			
Li S .017 D .0015 670.8	Be									B S 8.4 D 2.8 208.2	C	N	O	F	Ne			
Na S .003 D .0003 589.0	Mg									Al S 8.7 D 2.7 282.3	Si S 1.8 D .6 223.1	P	S	Cl	Ar			
K S .010 D .003 766.5	Ca	Sc	Ti	V	Cr S .055 D .005 357.9	Mn S .024 D .003 279.5	Fe S .062 D .005 248.3	Co S .066 D .007 240.7	Ni S .068 D .008 232.0	Cu S .040 D .003 324.8	Zn S .009 D .002 213.9	Ga S 1.1 D .10 294.4	Ge S 1.2 D .12 265.2	As S .78 D .25 193.7	Se S 1.48 D .11 96.0	Br	Kr	
Rb S .042 D .003 780.0	Sr	Y	Zr	Nb	Mo S .33 D .04 313.3	Tc	Ru S .72 D .16 349.9	Rh S .15 D .006 343.5	Pd S .092 D .02 244.8	Ag S .036 D .003 328.1	Cd S .011 D .0006 228.6	In S .38 D .05 303.9	Sn S 1.2 D .12 261.2	Sb S .29 D .07 217.6	Te S .26 D .12 214.3	I	Xe	
Cs S .11 D .017 852.1	Ba	La	Hf	Ta	W S .12 D .03 287.5	Re	Os S .72 D .12 290.9	Ir S .77 D .36 208.9	Pt S 1.2 D .12 266.0	Au S .13 D .01 242.8	Hg S 2.2 D .20 253.7	Tl S .28 D .02 276.8	Pb S .11 D .02 217.0	Bi S .22 D .06 223.1	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
* Lanthanides	Ce					Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
** Actinides	Th	Pa				Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

fuel-oxidant mixtures

NOTE: Two colors indicate use of either of two mixtures

	N ₂ O/C ₂ H ₂		Air/C ₂ H ₂		Air/Propane		Air/H ₂

Air/Butane

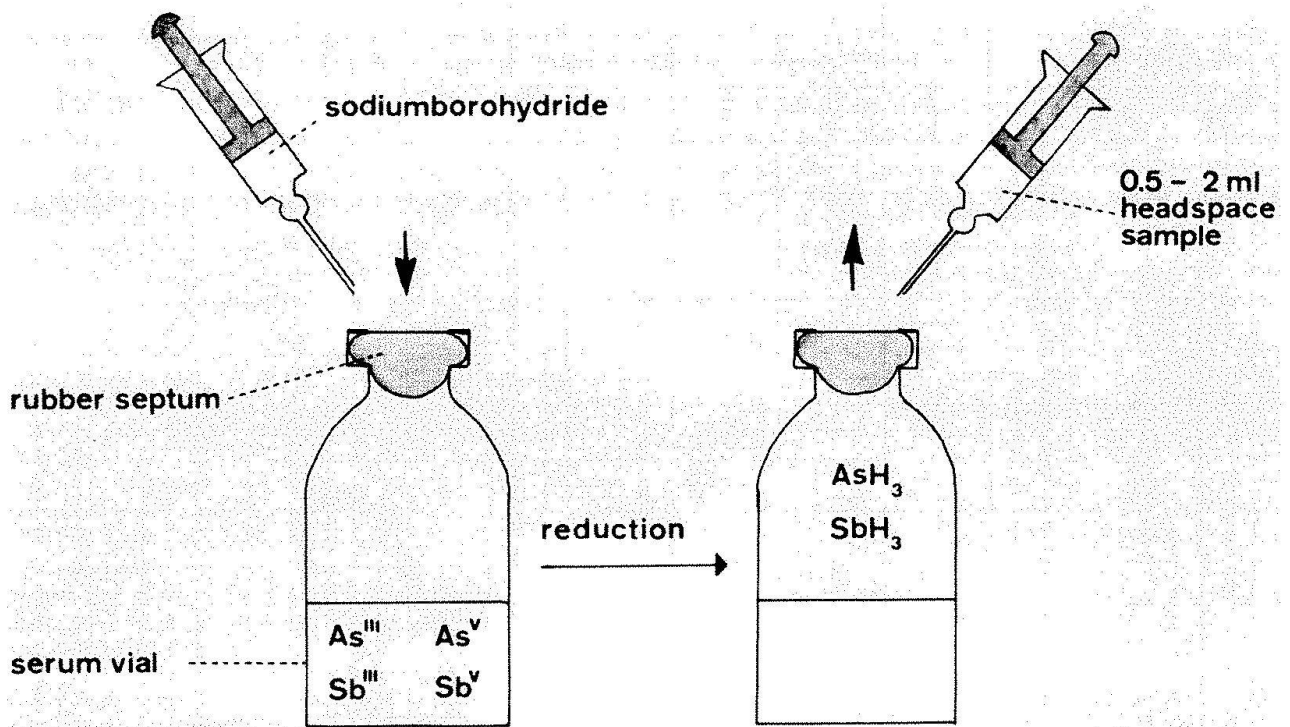


Abb. 1. Reduktionssystem mit Natriumborhydrid.

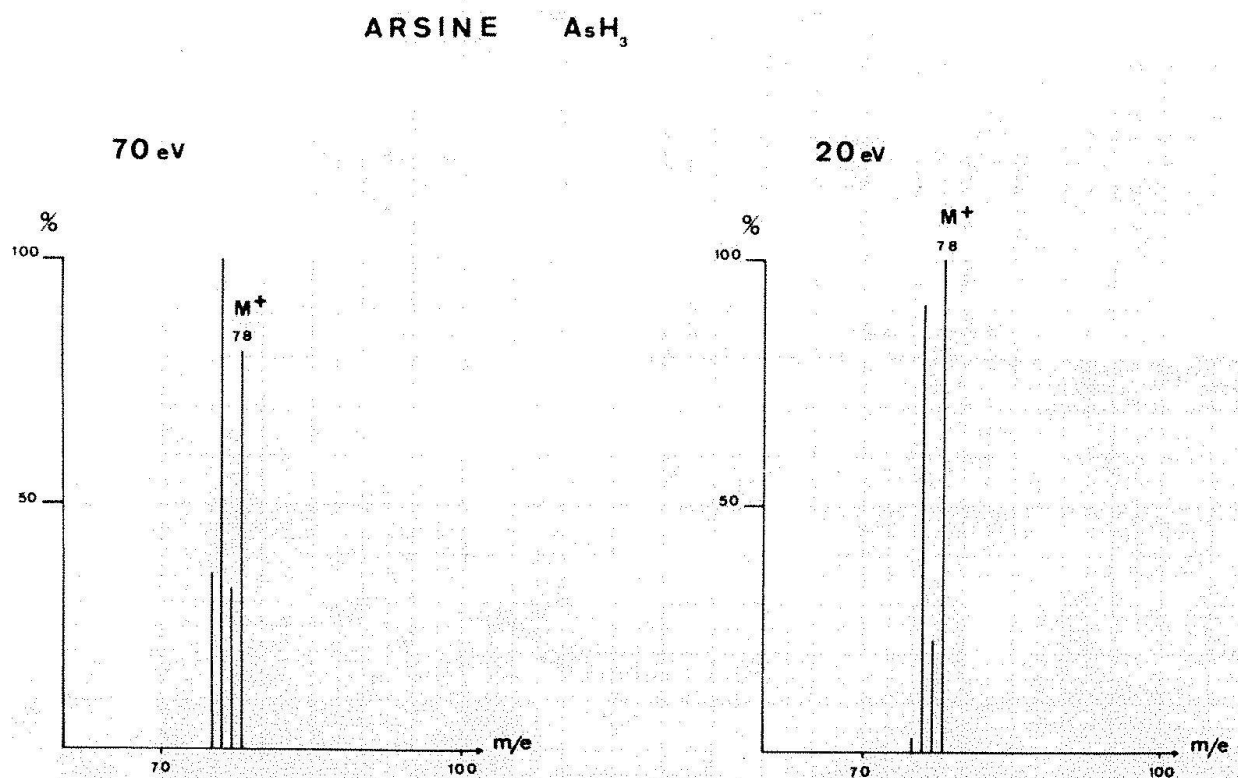


Abb. 2. Massenspektren von Arsin bei 70 und 20 eV.

sung durch das Septum ausgelöst. Nach ca. einer halben Stunde kann mit einer Plastikspritze 1–2 ml Gasraum auf die Trennkolonne gegeben werden. Für die Trennung von Arsin und Stibin wählten wir Tenax GC, ein poröses, polymeres 2,6-Diphenyl-phenylenoxid. Der Nachweis von Arsen allein kann auf Chromosorb 103 erfolgen.

Bei der Kolonnenwahl suchten wir folgendes zu verwirklichen:

- einerseits eine möglichst geringe Adsorption an das Füllmaterial,
- weiter eine Trennung bei niederen Temperaturen, um die Abgabe von Fremdstoffen aus der Kolonne gering zu halten und
- schliesslich gleiche Bedingungen für Arsin

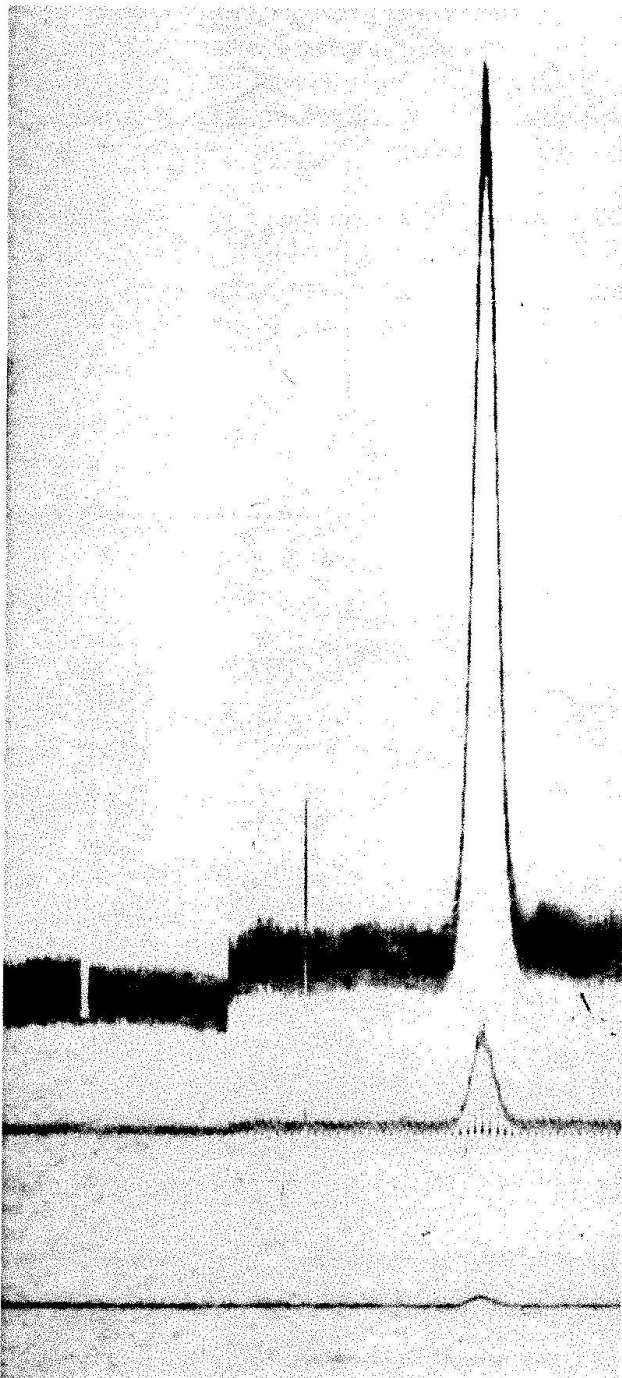


Abb. 3. Nachweis von 50 ng Arsin massenspezifisch erfasst bei den Massen 76 und 78.

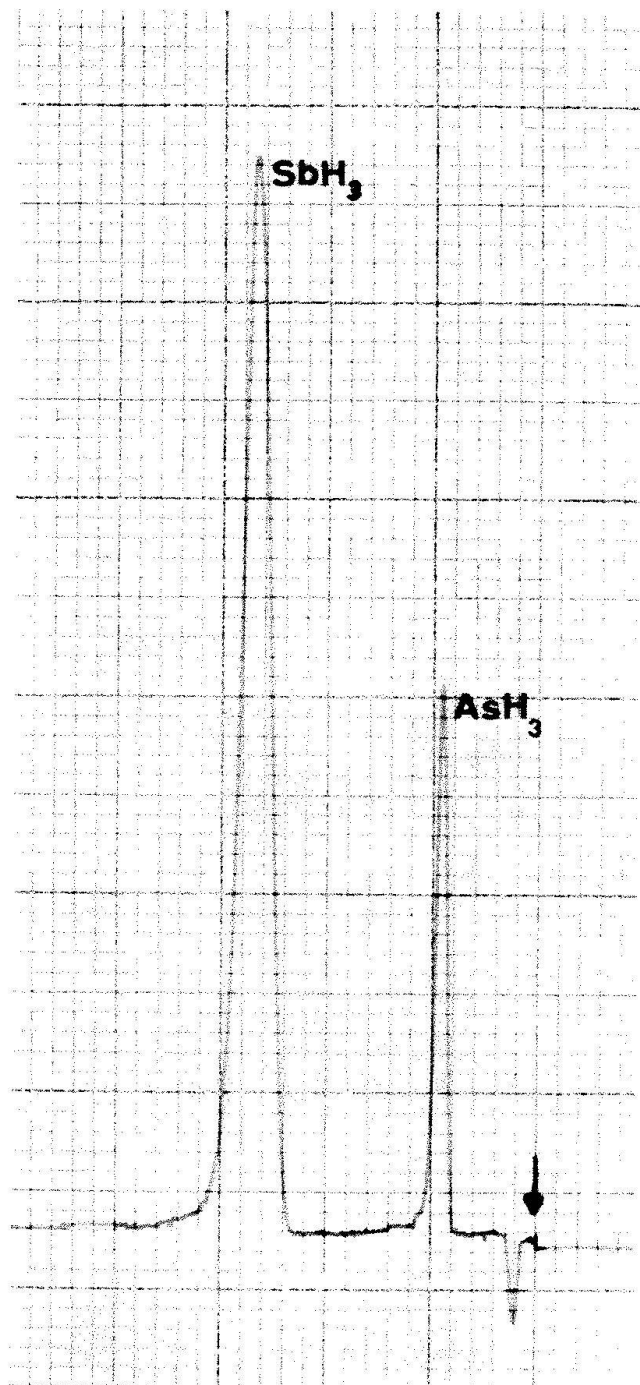


Abb. 4. 1 μ g Arsin und 1 μ g Stibin getrennt auf Tenax GC bei 80°C und erfasst durch Photoionisationsdetektion bei 10.2 eV.

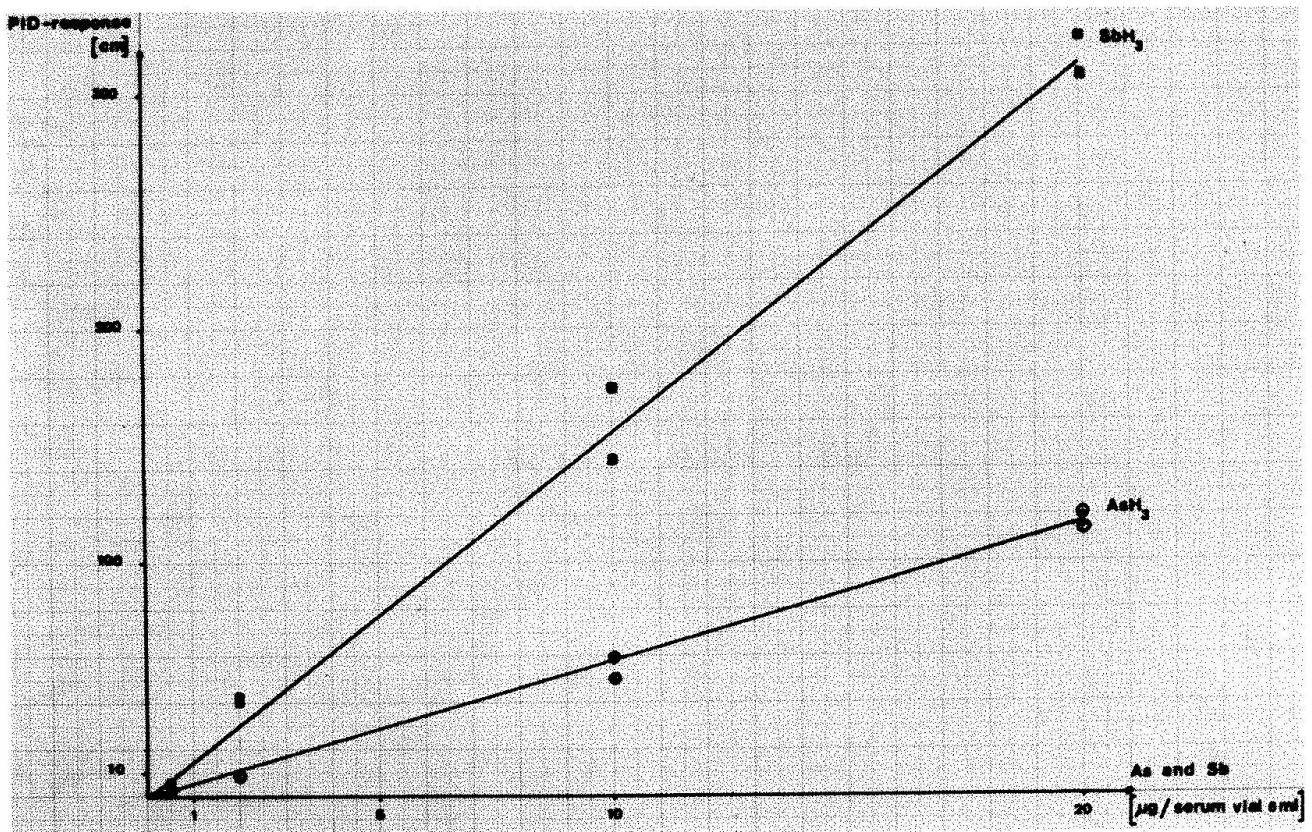


Abb. 5. Lineare Abhängigkeit der Detektorantwort von der Arsin- bzw. Stibin-Konzentration.

und Stibin, damit sie sich gegenseitig als interner Standard dienen können

Die zweite Abbildung zeigt Massenspektren von Arsin, aufgenommen bei 70 und 20 eV. Das Molekularion mit der Masse 78 ist bei 20 eV das intensivste Ion; die anderen Bruchstücke entstehen durch den Verlust von je einem Wasserstoffatom. Ein Molekül wie dieses ist sehr geeignet für massenspezifische Detektion, können doch alle entstehenden Ionen registriert werden. Die Spezifität ist die gleiche wie bei einem Massenspektrum, die Empfindlichkeit ist jedoch 100-1000mal grösser.

Auf der dritten Abbildung sehen wir 50 ng Arsin getrennt auf Chromosorb 103 und massenspezifisch erfasst bei den Massen 76 und 78. Die Nachweisgrenzen der mit massenspezifischer Detektion bestimmten Hydride betragen:

- 50 pg Arsin,
- 50 pg German,
- 2.5 ng Stibin,
- 2.5 ng Stannan.

In der Folge wurde auch von anderen Autoren nach weniger aufwendigen Gaschromatographie-Detektoren gesucht:

- Wir konnten mit Flammenionisationsdetektion nur 2 µg Arsen erfassen.
- Covello und Mitarbeiter bestimmten 2-5 µg Arsin mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (1).
- Der Einsatz eines Stickstoffdetektors durch Vycudilik brachte eine Nachweisgrenze von 50 ng Arsen (4).
- Da ein Photoionisationsdetektor für geeignete Verbindungen 10-50mal empfindlicher sein kann als ein Flammenionisationsdetektor, setzten wir ihn ein zur Erfassung von Arsin und Stibin.

Der Photoionisationsdetektor (PID) erfasst organische und einige anorganische Species vom pg- bis zum µg-Bereich. Die UV-Lichtquelle bestimmter Energie liefert Photonen, die in der Ionisationskammer von den anfallenden Substanzen absorbiert werden. Die Teilchen, die ein kleineres Ionisationspotential als die UV-Lichtquellenenergie aufweisen, werden ionisiert und als Ionen durch eine Elektrode beschleunigt. Der durch den Ionenfluss entstehende Strom wird vom Elektrometer gemessen und ist proportional zur Ionenkonzentration.

Zur Zeit sind fünf verschiedene UV-Lampen

von 9.5–11.7 eV im Handel. Uns steht aber erst die gebräuchlichste Lampe mit einer Energie von 10.2 eV zur Verfügung. Die Ionisationspotentiale von Arsin bzw. Stibin betragen 9.89 eV bzw. 9.51 eV (3), d.h. diese Verbindungen können mit einem Photoionisationsdetektor, dessen UV-Lampenenergie 10.2 eV beträgt, angezeigt werden. German und Stannan weisen höhere Ionisationspotentiale auf (11.34 eV bzw. 10.75 eV) (3). Für deren Bestimmung ist eine Lampe mit 11.7 eV Energie erforderlich. Diese Versuche werden wir in einem späteren Zeitpunkt durchführen.

Die vierte Abbildung zeigt ein Chromatogramm von 1 μg Arsin und 1 μg Stibin. Die Energie der UV-Lampe des Photoionisationsdetektors beträgt 10.2 eV. Der negative Ausschlag rührt vom Sauerstoff her, der den Untergrundstrom herabsetzt. Das Verhältnis der Peakhöhen war unter gleichen experimentellen Bedingungen konstant von 20 ng bis 4 μg .

Die fünfte Abbildung zeigt die lineare Abhängigkeit der Detektorantwort von der Arsin- bzw. der Stibin-Konzentration.

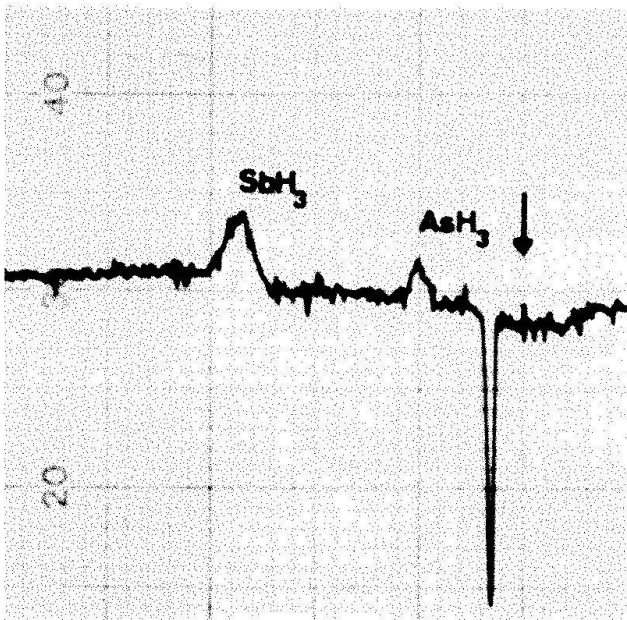


Abb. 6. Nachweisgrenzen von Arsin und Stibin. 20 ng Arsin und 20 ng Stibin getrennt auf Tenax GC bei 80 °C und erfasst durch Photoionisationsdetektion bei 10.2 eV.

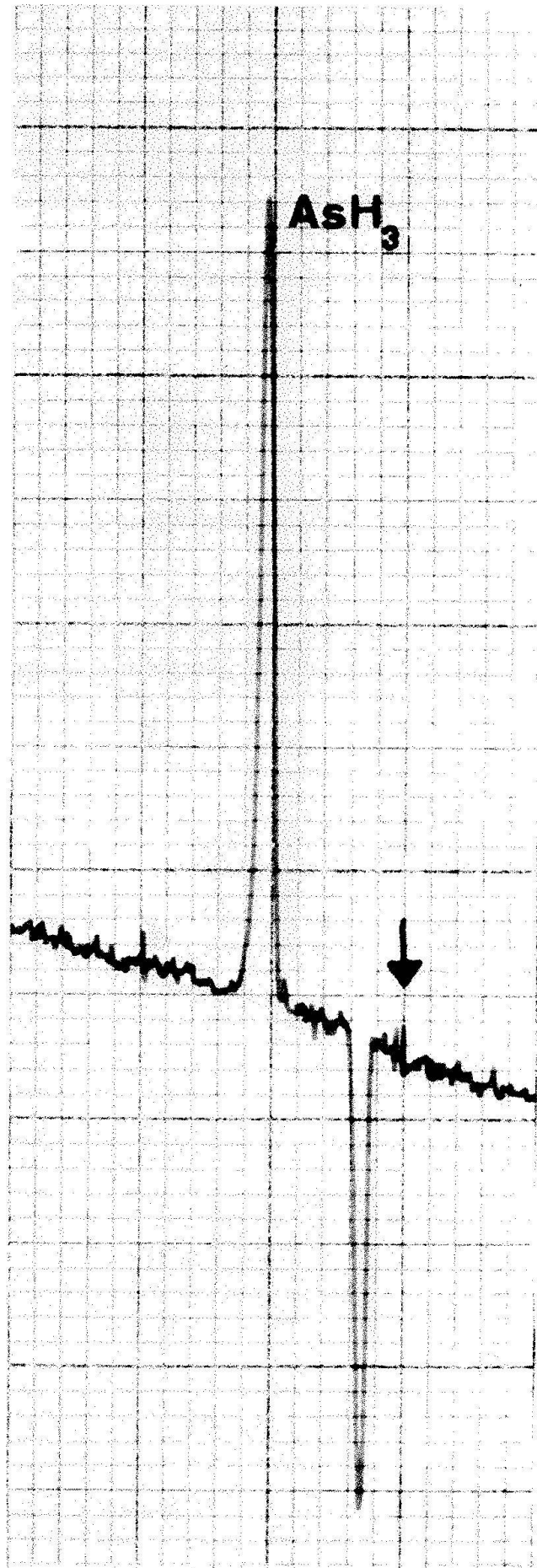


Abb. 7. Arsengehalt «Levico stark» (2 $\mu\text{g}/\text{ml}$), ermittelt durch Gaschromatographie mit anschließender Photoionisationsdetektion.

Die Nachweisgrenzen von Arsin und Stibin sind auf der 6. Abbildung ersichtlich. 20 ng Arsin und 20 ng Stibin lassen sich noch nachweisen. Sogar 10 ng Stibin sind unter den vorliegenden Bedingungen noch sichtbar. Ein eigens für den Photoionisationsdetektor gebautes Elektrometer steigert diese Nachweisgrenze ungefähr um den Faktor 4. Bei akuten Arsenvergiftungen sind Werte von mehr als 200 μg Arsen/l Urin zu erwarten. Solche Mengen können mittels Gaschromatographie mit Photoionisationsdetektoren direkt erfasst werden. Blut, dessen Arsenwerte bei akuten Vergiftungen oberhalb 70 μg /l liegen, und andere organische Materialien müssen vor der Reduktion zu den Hydriden aufgeschlossen werden. In den meisten Fällen wird dann eine massenspektrometrische Bestimmung unumgänglich sein. Zur Veranschaulichung bestimmten wir den Arsengehalt einer arsenhaltigen Mineralquelle aus Levico Italien und fanden 2 mg Arsen/l (Abb. 7).

Literatur

- (1) Covello, M., Ciampa, G. and Giamillo, E.: Possibilità di rivelare l'arsenico nell'analisi tossicologica mediante cromatografia gas-solido. *Farmaco Ed. Prat.* 22, 218 (1967).
- (2) Lüssi-Schlatter, B. and Brandenberger, H.: Trace Detection of some Inorganic Hydrides such as Arsine, Germanium Hydride, Stibine and Tin Hydride by Gas Chromatography with Mass Specific Detection (GC-MD). *Advances in Mass Spectrometry in Biochemistry and Medicine* Vol. II, 231-248 (1976).
- (3) Meyer, John P., *Physikalische Chemie*, Basel: persönliche Mitteilung der Ionisationspotentiale von AsH_3 , SbH_3 , GeH_4 und SnH_4 , 1980.
- (4) Vycudilik, W.: Die Anwendung des Stickstoffdetektors zur Arsenbestimmung in biologischem Material. *Archives of Toxicology* 36, 177 (1976).

Adresse der Autoren:

Dr. Barbara Lüssi-Schlatter
Prof. Dr. Hans Brandenberger
Gerichtschemische
Abteilung der Universität
Zürichbergstrasse 8
CH-8028 Zürich