

## PAK oder Öl-Bestimmung in Wasser mit Fluoreszenz-Spektroskopie

### Einfache Analyse mit hohen Nachweisgrenzen nach ASTM D 5412

Marion Egelkraut-Holtus

Shimadzu Europa GmbH

Was haben Trinkwasser und Abwasser thematisch gemeinsam? Die Verunreinigung. Während man bei Abwasser aber eher an die Summe der Verunreinigung denkt, möchte man beim Trinkwasser mehr Details über die Spuren der Verunreinigung in Erfahrung bringen. Bei Trinkwasser wird über Kontaminationen in Konzentrationen im ppm-Bereich und niedriger gedacht.

Diverse Analysetechniken stehen für die unterschiedlichsten Fragestellungen zur Verfügung:

- Mit der GC-Analytik nach DIN DEV 38409-H53 und ISO 9377-2 werden die Kohlenwasserstoffe (C5 - C44 und bis zu C60-Kettenlänge) chromatographisch aufgetrennt und mengenmäßig erfasst
- Die FTIR-Spektroskopie wird noch teilweise verwendet, um Kohlenwasserstoffe für Mineralöle und aromatische Kohlenwasserstoffe in Trinkwasser im ppm bis ppb Bereich zu bestimmen (DIN 38409-H18, wegen des Verbots der Lösungsmittel läuft diese Norm aus)
- Der Gesamtkohlenstoffgehalt in Trinkwasser und Abwasser wird mit TOC bestimmt. Die TOC Norm heißt EN 1484 „Water analysis – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC).“ Die Norm umfasst den Messbereich 0,3 - 1.000 mg/l.

Die erwähnten Techniken eignen sich hervorragend für das Auffinden der Verunreinigungen oder Kontaminationen im unteren ppm-Bereich. Für diese Techniken gibt es entsprechende Regularien in nationalen wie auch EU-Normen.

#### Fluoreszenzspektroskopie: wenig Probenvorbereitung, schnelle Ergebnisse

Eine weitere Analysetechnik, die mit wenig Probenvorbereitung zu schnellen Ergebnissen führt, ist die Fluoreszenzspektroskopie. Auf Grund der empfindlichen Messtechnik kann die Nachweisgrenze von Kontaminationen im ppm-Bereich einfach erreicht wer-

den. Die Regel oder der Standard, nach der diese Analytik erfolgt, ist von der „American Society for Testing and Materials“ (ASTM) aufgestellt worden. Die Standardtestmethode D5412 enthält die Bestimmung von komplexen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) oder Erdölen in Wasser [1].

Mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie werden die PAKs oder Öle in wässrigen Proben quantifiziert. Zur Kalibrierung werden geeignete Kalibrierstandards eingesetzt, die vergleichbare Emissions- und Synchron-Fluoreszenzspektren aufweisen.

Nach der ASTM ist die Testmethode für Verunreinigungen aus Erdöl, Heizöl und Teeröle geeignet. Industriell organische Verbindungen sind nicht ausgeschlossen.

Nach ASTM werden die PAKs oder Öle in Cyclohexan aufgenommen. Die Ausgangskonzentration von einer unbekannt Probe sollte ca. 100 µg/ml für eine Fluoreszenzmessung sein. Verdünnungen von dieser Lösung werden erforderlich sein, um den linearen Bereich zu erreichen und die Eigenabsorption der Matrix in der Fluoreszenz zu unterdrücken. Das Lösungsmittel Cyclohexan hat sich als geeignet für diese Analytik empfohlen. Andere Lösungsmittel können ebenfalls genutzt werden, sollten aber den Anforderungen der ASTM-Regeln entsprechen. Die Küvette, einer Schichtdicke von 10 mm, sollte aus nicht fluoreszierendem Quarz sein.

#### Die Darstellung selektiv fluoreszenzaktiver organischer Komponenten

Mit der Fluoreszenzspektroskopie ist es möglich, in Gemischen selektiv fluoreszenzaktive organische Komponenten darzustellen und zu quantifizieren. Fluoreszenzgeräte erlauben die Messung von Anregungs- und Emissionsspektren, die zur Identifizierung einer Substanz herangezogen werden können. In einem Gemisch aus mehreren fluoreszenzaktiven Substanzen kann die Anregung einer Substanz bereits die zweite stimu-

lieren und zur geringen Fluoreszenz anregen. Um diese Überlappungseffekte zu minimieren, wird die Synchronmessung eingesetzt.

Bei der Synchronmessung werden die zwei Gittersysteme des Fluoreszenzgeräts RF-6000 parallel bewegt. Für das Standardfluoreszenzspektrum fixiert man die Anregung auf die gewünschte analytische Wellenlänge und misst die Emission über den UV-VIS-Messbereich. Unter der Bedingung der Synchronmessung werden die Gitter synchron in einem festen Wellenlängenversatz bewegt. Zum Beispiel startet man die Anregung bei 220 und die Fluoreszenz wird ab 230 nm gemessen. Die Synchronmessung wird demnach mit einem Versatz von 10 nm durchgeführt. Der gewünschte Effekt ist, dass die Messung wie eine Untergrundkorrektur der Fluoreszenz von „Nachbar“-Komponenten wirkt. Bekannt ist, dass die Fluoreszenz immer etwas zeitversetzt zur Anregung zu höheren Wellenlängen als Streulichtphänomen auftritt.

In dem hier gezeigten Beispiel wurde eine Mischung aus fünf verschiedenen polyzyklischen Aromaten hergestellt. Ziel ist es zu zeigen, dass der Synchron-Scan eine der Substanzen darstellen kann.

#### Reaktion der organischen Verbindungen auf UV-Licht

In Abbildung 1 ist das Fluoreszenzspektrum der Mischung aus fünf Komponenten wiedergegeben. Hierzu wurde die Lösung mit der analytischen Wellenlänge von 300 nm angeregt. Die meisten der organischen Verbindungen mit chemischen Ringsystemen reagieren auf das UV-Licht mit Fluoreszenz. In dieser Mischung ist die Anregung mit 300 nm nicht selektiv.

Einige der PAKs reagieren mit Fluoreszenz auf die Anregung von 300 nm. Wiederholt man die Messung unter Verwendung der Synchronmessung, wird eine Signalgruppe herausgearbeitet. Vergleicht man dieses Ergebnis mit einer Synchronmessung von

Benzo[a]pyren, so kann man dieses PAK identifizieren. Außerdem wird durch die klare Isolierung des PAKs eine Quantifizierung der Substanz möglich.

In der ASTM sind einige Beispiele von Messungen unterschiedlichster Öle wiedergegeben.

In Abbildung 1 ist das Fluoreszenzspektrum der Mischung von PAKs mit fester Anregungswellenlänge zu sehen. Abbildung 2 zeigt das Synchronspektrum von Benzo[a]pyren mit einem Versatz von 6 nm. Die Isolierung des Benzo[a]pyren aus der Mischung gibt Abbildung 3 wieder. Dieses Spektrum wurde wegen der Vergleichbarkeit auch mit 6 nm Versatz gemessen.

### Fazit

Die Fluoreszenzspektroskopie eignet sich hervorragend für die Analyse von PAKs oder Ölen in wässrigen Proben. In dem oben gezeigten Fall konnte Benzo[a]pyren mit der Synchronmessung dargestellt werden. Benzo[a]pyren ist aufgrund seiner hohen Quantenabgabe in geringen Konzentration nachweisbar.

Nach der ASTM-Darstellung kann die Methode zum Beispiel Konzentrationen um 0,5 ppm für Öle aus Wasser zeigen. Nachweisgrenzen sind von der individuellen Fluoreszenzaktivität der PAKs und der Öle abhängig.

### Literatur

[1] ASTM D 5412 – 93 (Reapproved 2000), Standard Test Method for Quantification of Complex Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Mixtures or Petroleum Oils in Water

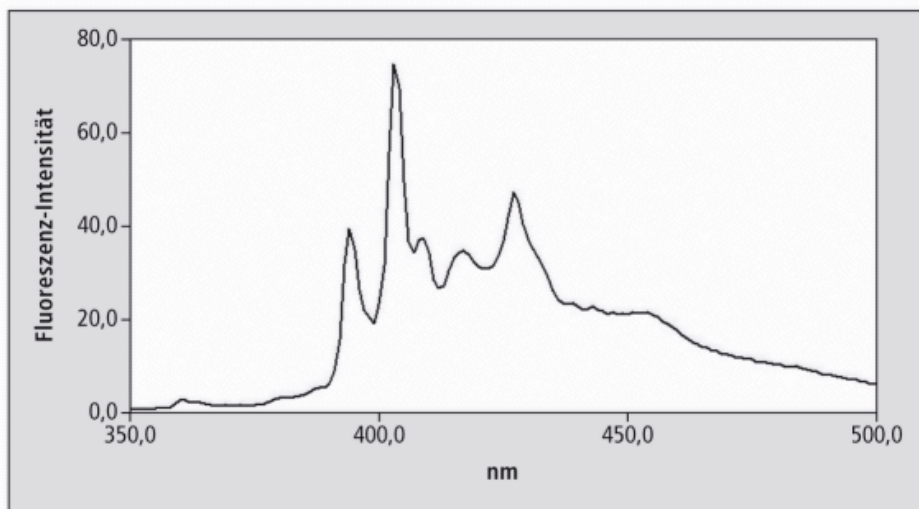


Abb. 1: Fluoreszenzspektrum einer Mischung aus fünf polyzyklischen organischen Verbindungen (PAKs) dargestellt im Messbereich von 350 - 500 nm als Ergebnis der Anregung mit 300 nm

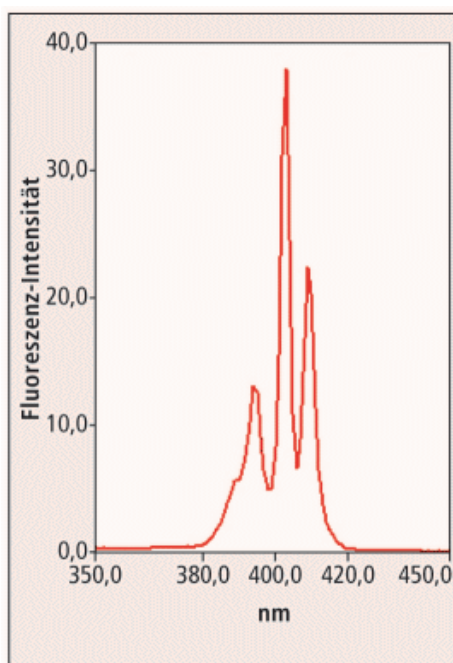


Abb. 2: Fluoreszenz-basierendes Synchronspektrum von Benzo[a]pyren im Messbereich von 350 bis 450 nm, mit einem Versatz von 6 nm zwischen Anregung und Emissionswellenlänge

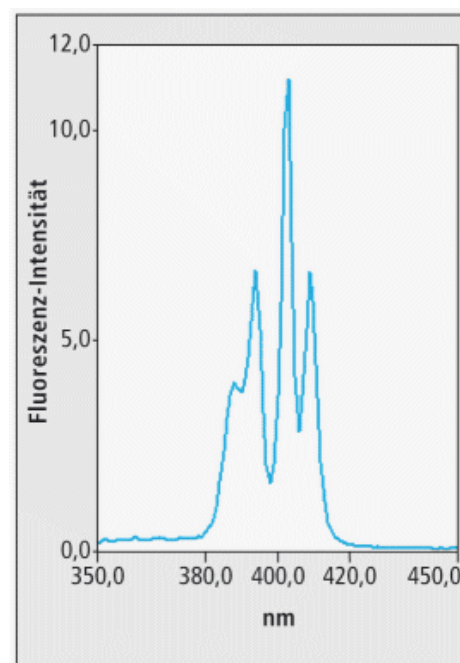
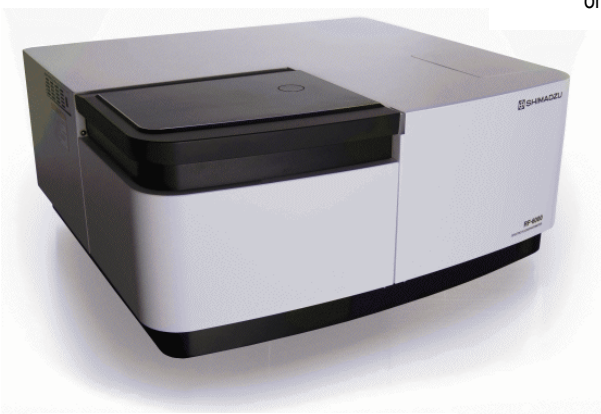


Abb. 3: Fluoreszenz-basierendes Synchronspektrum von der Mischung (Abb. 1) im Messbereich von 350 bis 450 nm, mit einem Versatz von 6 nm zwischen Anregung und Emissionswellenlänge



RF-6000 Fluoreszenz-Spektralphotometer