MODERNE TRENDS IN DER UMWELTMESSTECHNIK

(MODERN TRENDS IN ENVIRONMENTAL ANALYTICS)

Gunter Krautheim

ABSTRACT

Starting from the increasing demands in substance sensitivity and selectivity, efficiency and enivonmental justice new methods basing on the electromagnetic spectra, on mass spectroscopy and on chromatography are represented. Multicomponent and scanning methods are discussed as possibilities to increase the efficiency. Finally, new ways in sample preparation are introduced.

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von den zunehmenden Forderungen nach immer besserer Empfindlichkeit und Substanzunterscheidbarkeit, nach immer höherer Effizienz und schliesslich nach gerichtsfesten Untersuchungsmethoden werden neue Analysenverfahren, die auf dem Spektrum der elektromagnetischen Wellen, der Massenspektroskopie und der Chromatographie beruhen, vorgestellt. Durch Multikomponentenverfahren und Scanning-Methoden werden wesentliche Effizienzsteigerungen erreicht. Schliesslich werden neue Verfahren der Probenpräparation vorgestellt.

1. EINLEITUNG

Die Anzahl bekannter Stoffe wächst täglich und hat längst die Grenze von 12 Millionen verschiedener Substanzen überschritten. Hierzu trägt insbesondere die Vielfalt organischer Verbindungen, die aus den unterschiedlichen räumlichen Verknüpfungen der Kohlenstoffatome (ring- und kettenförmige Struktur, Ein- und Mehrfachbindung) mit relativ wenigen anderer chemischer Elementen (H, O, N, P, S, evtl. Halogenide) entsteht, bei. Von einem erheblichen Teil der Stoffe weiß oder vermutet man, daß sie gesundheits- und/oder umweltschädigend sind.

Mit der Stoffvielfalt nimmt zwangsläufig auch das spezifische Schädigungspotential zu. Es werden immer neue Substanzen entdeckt, die in immer geringeren Konzentrationen zu gesundheitlichen Schäden führen. Aus dieser Entwicklung resultiert die Forderung nach immer größerer Selektivität und Empfindlichkeit der Analysenverfahren.

- Die **Empfindlichkeit** eines Verfahrens wird durch die kleinste, meist substanzspezifische Nachweismenge beschrieben. Bei den Umweltschadstoffen liegen die Grenzwerte häufig im ppm (10^{-6})- bis ppt (10^{-12})- Bereich, was Absolutmengen von 10^{-9}g bis 10^{-15}g entspricht. Daraus folgt, daß die Untersuchungsmethoden bei derart niedrigen Konzentrationen sichere (und mit einem deutlich kleineren Fehler behaftete) Ergebnisse liefern müssen.
- Unter **Selektivität** versteht man die Fähigkeit zur Stoffunterscheidung. Da die Vielfalt möglicher Substanzen weniger durch die Elemente des Periodensystems, als durch die Strukturvielfalt der organischen Chemie bedingt ist, wächst der Bedarf an strukturselektiven Untersuchungsmethoden, deren Anregungsenergien zwangsläufig unter den Bindungsenergien im Molekül liegen müssen.
- **Wirtschaftlicher Effizienz** ist eine weitere Forderung an die Umweltanalytik. Je mehr Komponeneten analysiert werden sollen und je größer die Anzahl der zu untersuchenden

räumlichen und zeitlichen Abhängigkeiten ist, desto zeitaufwendiger und teuerer wird die Untersuchung. Die Frage *„Sag mir mal, was da drin ist?“* kann theoretisch mit den heute zur Verfügung stehenden Analysenverfahren bis zu kleinsten Verunreinigungen hin bearbeitet werden. Da proportional mit der Anzahl der zu analysierenden Stoffe auch die Kosten wachsen, ist die Antwort praktisch nicht bezahlbar. Wichtige Einsparpotentiale liegen vor allem bei der Probenaufbereitung und bei den laufenden Betriebskosten (insbesondere Chemikalieneinkauf und –entsorgung).

- Zu den Besonderheiten von Umweltanalysen gehört weiterhin, dass sie häufig mit erheblichen wirtschaftlichen, juristischen und/oder politischen Konsequenzen verbunden sind. Daraus ergibt sich die Forderung nach **international vergleichbaren und gerichtsfesten Analysenverfahren.** Diese werden in verbindlichen Normen (DIN in Deutschland, EN in Europa, EPA in den USA usw.) festgeschrieben.

Zumindest die ersten drei Forderungen sind mit traditionellen chemischen Untersuchungsmethoden zumeist nicht mehr erfüllbar. Physikalische und physikochemische Analysentechniken haben längst Einzug gehalten und werden zunehmend durch biologische und biochemische Messverfahren ergänzt.

In den folgenden Abschnitten sollen einige wesentliche Entwicklungstrends dargestellt werden, die zumeist generell für den Bereich der Ultraspurenanalytik gelten und nicht auf die Untersuchung von Umweltproblemen begrenzt sind. Bei dieser sicherlich unvollständigen Zusammenstellung soll unberücksichtigt bleiben, dass sich moderne wissenschaftliche Erkenntnisse und daraus resultierende Untersuchungsverfahren häufig nur langsam in Gesetzen und Normen niederschlagen.

2. WICHTIGE ANALYTISCHE VERFAHREN FÜR UMWELTPROBLEME

2.1. SPEKTROSKOPIE MIT ELEKTROMAGNETISCHEN WELLEN

Zu den universellsten Erscheinungen der uns umgebenden Natur zählt das Spektrum der elektromagnetischen Wellen. Alle in Bild 1 dargestellten Prozesse sind mit der Emission oder Absorption elektromagnetischer Strahlung verbunden. Da die Energien W_n, W_m atomarer Zustände gequantelt sind und sich von Elektron zu Elektron und damit von Element zu Element unterscheiden, wird gemäss Gl.(1) durch die Messung der Frequenz f bzw. der Wellenlänge λ eine eindeutige Substanzzuordnung möglich

$$\Delta W = W_n - W_m = h \cdot f = h\frac{c}{\lambda} \qquad (1)$$

h Plancksches Wirkungsquantum .

Der Bereich des sichtbaren Lichtes (W ≈1,8...3,1eV) stellt eine energetisch wichtige Grenze im elektromagnetischen Spektrum dar. In diesem Gebiet liegen nicht nur die Energiezustände der Valenzelektronen, sondern (erwartungsgemäß) auch die Energien der chemischen Bindung.

Traditionelle Verfahren, wie die **Atomabsorptionsspektroskopie** (AAS) und **UV-VIS Spektralphotometrie (**Ultraviolett λ≈200-400nm, sichtbares Lichtes (VIS) λ≈400-700nm) nutzen diesen Wellenlängenbereich. Beides sind in den Umweltlabors weitverbreitete Einkomponentenverfahren, die aus Wirtschaftlichkeitsgründen allerdings immer mehr durch Multikomponentenverfahren ersetzt werden.

a) Elementanalytik

Bei der Elementanalytik zeichnet sich die Tendenz ab, dass die klassische AAS durch **simultane Multielement-AAS** (SIMA) oder IPC-Verfahren ersetzt wird. SIMA ermöglicht die gleichzeitige Analyse von bis zu fünf Elementen durch die elementspezifische Anregung mit Hilfe mehrerer Hohlkatodenlampen oder Laserdioden. Damit bleibt einerseits die sehr gute

Empfindlichkeit des Verfahrens (ppb- bis ppt-Bereich) erhalten und andererseits wird die Analysenzeit wesentlich verkürzt.

Die ICP-Fackel (Inductively coupled plasma) ist eine Anregungsquelle sowohl für die optische Emissionspektroskopie (**ICP-OES**), als auch für die Massenspektroskopie (**ICP-MS**). Durch die induktive Anregung aus der Energie von Hochfrequenzfelder werden Probentemperaturen von 6000 bis 8000K erreicht. Wegen des sehr hohen Anregungsgrades emittieren fast alle Elemente Spektrallinien, sodaß eine Multielementanalyse möglich ist. Durch die Anregung mit Edelgasionen wird gleichzeitig Sauerstoff von den Probeatomen ferngehalten und damit eine Oxidation verhindert. Auf diese Weise können auch Elemente wie U, B, Mo, P, Ta, Ti und Zr in sehr niedrigen Konzentrationen nachgewiesen werden, deren Nachweis bei der Atomabsorptionsspektroskopie Schwierigkeiten bereitet.

Da die Empfindlichkeit der ICP-Atomemissionspektroskopie bei vielen Elementen etwa der der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie entspricht und durch die Multielementanalyse die Methode sehr effizient ist, setzt sich das ICP-Verfahren trotz der erheblichen Investitionskosten in immer mehr Umweltlaboratorien durch.

Die Kopplung der ICP-Fackel mit einem Massenspektrometer anstelle eines optischen Spektrometers bringt weitere Vorteile. Mit Hilfe der Massenspektroskopie lassen sich nicht nur Elemente, sondern auch einzelne Isotope dieser Elemente unterscheiden. Durch die Isotopenmuster der Elemente werden spektrale Interferenzen (Ueberlagerungen einzelner Elemente in der OES) fast vollständig ausgeschlossen. Die Nachweisgrenzen liegen bei den meisten Elementen unter 1ppb.

Für die Analyse von Einzelelementen bieten sich auch spektroskopische Verfahren bei höheren Energien (UV-, Röntgen-, γ-Strahlung) an, die bei den durch Normen und Gesetze vorgeschriebenen Umweltanalysenmethoden bisher allerdings kaum berücksichtigt werden. Röntgenspektren entstehen durch Energiezustandsänderungen kernnaher Elektronen, die ebenfalls für jedes Element charakteristisch sind. Die **Röntgenfluoreszenzspektroskopie** eröffnet damit die Möglichkeit, ohne aufwendige Probenvorbereitung direkt in festen Proben gleichzeitig viele Einzelelemente zu identifizieren und ihre Konzentration bis hinunter in den ppm-Bereich zu ermitteln. Auch biologisches Probenmaterial (z.B. Pflanzen) kann einfach in eine Kunststoffmatrix eingeschmolzen und danach auf den Gehalt einzelner Elemente untersucht werden. Anwendungen der Röntgenfluoreszenzspektroskopie im Umweltbereich sind z.B. bei Schwermetallanalyse von Schlämmen und Böden oder auch die AOX-Bewertung (adsorbierbare organische Halogenverbindungen) im Trinkwasser.

Eine attraktive Variante der Röntgenfluoreszenzspektroskopie ist die **Elektronenstrahlmikroanalyse** (ESMA, häufig einfach als Mikrosonde bezeichnet), die in der Regel mit einem Rasterelektronenmikroskop gekoppelt ist. Ein feingebündelter Elektronenstrahl (Brennfleckdurchmesser $\approx 2\mu m$) rastert die Probenoberfläche ab. Dabei entsteht (neben Sekundärelektronen, die für den Bildaufbau gebraucht werden) auch charakteristische Röntgenstrahlung, mit deren Hilfe die chemische Zusammensetzung sehr kleiner Gebiete (z.B. von Asbestfasern) ermittelt werden kann.

Die Emission von Röntgenstrahlung kann nicht nur durch die Anregung mit Elektronen, sondern auch durch Protonenbeschuss induziert werden. Das darauf aufbauende PIXE-Verfahren (**Proton-Induced X-ray Emission)** gestattet ebenfalls die gleichzeitige Analyse mehrerer Elemente. Der für den Protonenbeschuss erforderliche apparative Aufwand ist zwar wesentlich höher als der für die Röntgenfluoreszenzanalyse, aber wegen des grossen Ionisierungsquerschnittes werden besonders bei leichten Elementen deutlich bessere Ergebnisse erzielt. Bild 2 /2/ ist ein Beispiel für die Analyse einer Regenwasserprobe mit Hilfe von PIXE.

Im Bereich höherer Energien bietet die Physik eine Reihe weiterer Untersuchungsverfahren an, bei denen die Oberflächen mit Photonen, Elektronen oder Ionen beschossen werden und die dabei emittierten Teilchen oder Wellen Informationen über die Zusammensetzung der Proben liefern. Dazu gehören z.B. die Photoelektronenspektroskopie, die Augerelektronen-

spekroskopie, die niederenergetische Elektronenbeugung und die Rutherford-Rückstreuspektroskopie. All diese Methoden spielen im Bereich der Umweltanalytik bisher kaum eine Rolle. Da sie aber direkte Feststoffanalysen erlauben, dürfte ihre Bedeutung in Zukunft in Verbindung mit entsprechenden Oberflächenpräparationsverfahren (Laser-Ablation, Sputtering) zunehmen.

b) Analyse chemischer Verbindungen

Geht man von den inneren Elektronen in die Außenbereiche des Atoms, so reduzieren sich die Übergangsenergien wegen der schwächeren Bindung zum Kern auf 1...10 eV und das dabei ausgesandte Licht liegt im sichtbaren Bereich oder im Ultravioletten.
Werden noch niedrigere Anregungsenergien (10^{-1}...10^{-4} eV) bei den Untersuchungen eingesetzt, so bleibt die chemische Verbindung im wesentlichen als Ganzes erhalten. Die atomaren Bausteine werden zu Streck- und Biegeschwingungen angeregt oder das Molekül führt Rotationsbewegungen um verschiedene Drehachsen aus. Die zu diesen Bewegungsabläufen gehörenden Energien sind, wie die Energiezustände der Elektronen gequantelt und für bestimmte Moleküle bzw. Molekülgruppen charakteristisch. Man gewinnt Aussagen über Bindungskräften, Bindungswinkeln und Bindungsabständen und damit über die geometrische Form des Moleküls. Diese Strukturkenntnisse sind besonders für die die Stoffunterscheidung in der Biochemie, der Pharmazie und der Naturstoffanalyse wichtig.

Die Infrarot- und die Mikrowellenspektroskopie nutzen diesen Energiebereich. Meßtechnisch wird bei der **Infrarotspektroskopie** fast ausschließlich die Absorptionsanordnung verwendet, wobei sequentiell arbeitende IR-Spektrometer inzwischen weitgehend durch Fourier-Transformations-IR-Spektrometer ersetzt wurden. Diese bieten bei sehr kurzen Messzeiten wesentliche grössere Empfindlichkeiten. Sie kommen sowohl als eigenständige Analysenverfahren, als auch als „intelligente“ Detektoren in der Gaschromatographie (Kap.2.3) zum Einsatz.

Bei noch kleineren Energien gibt es die Elektronen- (10^{-4} eV) und **Kernspinresonanzverfahren** (10^{-6}...10^{-7} eV). Diese Untersuchungsmethoden nutzen Wechselwirkungen mit den Elektronenspins bzw. den Kernspins aus und liefern ebenfalls Erkenntnisse über die Struktur. Besonders von der Kernspinresonanz erwartet man, wenn es gelingt die Empfindlichkeit weiter zu verbessern, zukünftig grössere Bedeutung in der Umweltanalytik. Ein erster Schritt hierzu ist die Entwicklung von Kernspinresonanz-Detektoren für die Flüssigkeitschromatographie (Kap.2.3).

Ein zukünftig interessantes Verfahren zur Charakterisierung organischer Umweltschadstoffe könnte auch die **Shpolski-Spektroskopie** sein. Der Grundgedanke dieses Verfahrens besteht darin, die zu untersuchende Probe mit einem organischen Lösungsmittel zu mischen und bei Temperaturen, die unter dem Schmelzpunkt dieses Lösungsmittel liegen, fluoreszenzspektroskopisch zu untersuchen. Damit werden die Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade so eingeschränkt, dass wesentlich schärfere Emissionslinien gemessen werden können (Bild 3), die wiederum eine Stoffcharakterisierung ermöglichen.

2.2 MASSENSPEKTROSKOPIE UND ANDERE VERFAHREN

Die **Massenspektroskopie** (MS) beruht auf der Trennung geladener Teilchen durch die Wirkung elektrischer oder magnetischer Felder. Dazu müssen die elektrisch neutralen Atome oder Moleküle durch Elektronenstoß oder andere geeignete Verfahren zuerst ionisiert und dann fokussiert und als gebündelter gerichteter Strahl durch diese Felder geschickt werden. Je größer die Masse der Teilchen (bei gleicher Ladung) ist, desto weniger wird der Strahl durch elektrische oder magnetische Kräfte abgelenkt.
Massenspektrometer werden wegen ihrer sehr guten Selektivität und Empfindlichkeit als Detektoren bei einer Reihe von Analysenverfahren eingesetzt:

- Im Bereich der Elementanalytik kombiniert man die ICP-Fackel anstelle eines optischen Spektrometers mit einem Massenspektrometer zur **ICP-MS** (siehe Kap.2.1).
- Bei der Gaschromatographie verwendet man das Massenspektrometer als Detektorsystem zu besseren Identifizierung organischer Verbindungen mit Hilfe von Spektrenbibliotheken und zur quantitativen Analyse (**GC-MS**).
- Hochsiedende und und temperaturempfindliche organische Verbindungen werden mit der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatografie untersucht. Auch bei diesem Verfahren werden immer häufiger Massenspektrometer als Detektoren eingesetzt (**HPLC-MS**).

Zukünftig wird die Weiterentwicklung der Selektivität der Massenspektrometer dazu führen, dass direkte Stoffanalysen ohne vorhergehende chromatographische Trennprozesse möglich werden (z.B. Laser-Ablation von Festkörperoberflächen mit nachfolgender direkter MS-Analyse).

Ein weiteres zukunftsträchtiges Gebiet sind **photoakustische und photothermische Spektroskopieverfahren**, die bei festen, flüssigen und gasförmigen Proben angewandt werden können. Das Funktionsprinzip soll beispielhaft an einem photoakustischen „Gasmonitor“ (Bild 4.) erläutert werden. Gechoppertes Licht einer Infrarot-Lichtquelle wird durch optische Filter, die stoffspezifische Wellenlängen selektieren, in die Messkammer eingestrahlt. Die so ausgewählten Wellenlängen werden von der entsprechenden Gaskomponente absorpiert und es entstehen, da auch das Anregungslicht gepulst ist, Temperaturschwankungen und damit Druckwellen in der Probenkammer. Diese Druckwellen, deren Amplitude proportional der Konzentration des gesuchten Gases ist, werden mit Hilfe von Messmikrofonen erfasst. Durch verschiedene optische Filter können die Anregungswellenlängen variiert und damit verschiedene Gaskomponenten getrennt erfasst werden.

2.3 CHROMATOGRAPHISCHE VERFAHREN

Alle chromatografischen Methoden verfolgen das Ziel, ein Substanzgemisch in seine einzelnen Komponenten aufzutrennen.
Das Grundprinzip beruht darauf, das dieses Substanzgemisch mit Hilfe einer mobilen Phase entlang einer Trennstrecke transportiert wird, auf der sich eine stationäre Phase befindet. Die unterschiedlich intensive Wechselwirkung der Einzelkomponenten der Probe mit der stationären Phase beeinflußt die Wanderungsgeschwindigkeit.

Tab.1: Vergleich wichtiger chromatografischer Analysenverfahren

	Gaschromatographie (GC)	Flüssigkeitschromatographie (HPLC)	Superkritische Fluidchromatographie (SFC)	Dünnschichtchromatographie (TLC)
Stationäre Phase	Fest, an Träger haftende Flüssigkeit	Fest, an Träger haftende Flüssigkeit	Fest	Gel, Papier
Mobile Phase	Gas	Flüssigkeit,	Hochverdichtetes Gas	Flüssigkeit

Weiterentwicklungen in der Chromatographie beziehen sich vor allem auf die Verfahren zur Probeaufgabe (Kap.3) und auf die Detektorsysteme, die sich am Ende der Trennsäule befinden. Neben rein quantitativen Detektoren (z.B. Flammenionisationsdetektor (FID), Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und Elektroneneinfangdetektor (ECD) in der Gaschromatographie, UV-VIS-Detektor, Fluoreszenzdetektor, Leitfähigkeitsdetektor in der Flüssigkeitschromatographie) gewinnen „intelligente“ Detektoren die neben der quantitativen Analyse zusätzlich eine wesentliche Unterstützung bei der Substanzerkennung bieten, zunehmend an Bedeutung. Bei der Gaschromatographie sind dies Massen- und FT-IR-Spektrometer und bei der Flüssigkeitschromatographie Massen- und Kernresonanzspektrometer. Allen Detek-

tionsverfahren gemeinsam ist, dass von jedem Chromatogrammpeak unter streng definierten Bedingungen ein für den Einzelstoff charakteristische Spektrum ausgemessen und mit einer Spektrenbibliothek verglichen wird. Im Ergebnis erhält man eine nach Übereinstimmungsgrad geordnete Liste von Substanzen, deren Spektren dem experimentell ermittelten Spektrum ähneln. In Bild 5 ist dieses Konzept beispielhaft für die Kombination Gaschromatographie mit Massenspektrometer als Detektor dargestellt.

Wie bei der Gaschromatographie setzt sich auch bei der HPLC das Massenspektrometer als besonders leistungsfähiger Detektor immer weiter durch. Voraussetzung für die Anwendung ist allerdings aus vakuumtechnischen Gründen die Notwendigkeit, die mobile Phase vor dem Eintritt in den Detektorraum von den eigentlichen Probenbestandteilen abzutrennen und nur diese in das Massenspektrometer zu leiten. Hierzu wurden verschiedene thermische und elektrische Abtrennverfahren („Thermospray“, „Electrospray“) erfolgreich entwickelt. Sie gestatten es, auch thermisch instabile Moleküle mit Massenzahlen von 10^4 bis 10^5 amu und stark ionischem Charakter zu untersuchen, was besonders für die Biotechnologie und die Naturstoffchemie attraktiv ist.

Ein weitere interessantes und sich in jüngster Zeit rasch entwickelndes Einsatzfeld der HPLC ist die **Ionenchromatographie (IC)**. Ionenchromatographen haben prinzipiell den gleichen Aufbau wie HPLC-Anlagen. Als stationäre Phasen kommen im allgemeinen Ionenaustauscher in Frage. Mobile Phasen sind meist wäßrige Lösungen und als Detektoren werden Leitfähigkeitsdetektoren eingesetzt. Mit der IC steht ein empfindliches und sehr effizientes Multikomponentenverfahren insbesondere für die Anionenuntersuchung (z.B. Nitrat, Nitrit, Chlorid, Phosphat, Sulfat, Fluorid in Wasser und Abwasser) zur Verfügung. Diese Methode oder das auf Ladungsunterschieden beruhende Trennverfahren der **Kapillarelektrophorese** (CE), mit dem die gleichen Substanzen bei ähnlich guter Empfindlichkeit untersucht werden können, dürften zukünftig die UV-VIS-Spektralphotometrie (Einzelkomponentenverfahren) bei vielen Umweltanalysen ablösen. Vergleicht man IC und CE, so zeigt sich gegenwärtig, dass für die Ionenchromatographie schon wesentlich mehr Analysennormen ausgearbeitet wurden und das Verfahren deshalb weiter verbreitet ist.

2.4. MINIATURISIERUNG VON MESSVERFAHREN

Durch die Verfahren der Mikrosystemtechnik wird es möglich Sensoren für einzelne Umweltschadstoffe zu miniaturisieren und damit kostengünstig in grossen Stückzahlen herzustellen.

Bei den Sensoren gibt es folgende Entwicklungsschwerpunkte:

- Chemosensoren auf optischer Basis
  - extrinsische und intrinsische Fasersensoren (Kolorimetrie, Fluoreszenz)
  - Interferometrische Reflexionsspektroskopie
  - Mach-Zehnder-Interferometer
  - Faser-Gassensoren mit Oberflächenplasmonen-Resonanzspektroskopie
- Thermische Sensoren (Kalorimetrische Messungen)
- Leitfähigkeits- und Kapazitätssensoren
  - Organische Halbleitersensoren
  - Kondensatoren mit chemisch sensitiver Membran
- Quarz-Mikrowaagen
  - Schwingquarz-Messanordnungen
  - Oberflächenwellenleiter
  - Lamb-Wellen-Sensoren

Ausführlich werden diese Sensortypen z.B. in /3/ diskutiert.

Inzwischen ist es auch möglich, komplette Messgeräte zu miniaturisieren. Ein Beispiel hierfür sind Gaschromatographie-Mikrosysteme, bei denen die Einzelmodule Injektor

(komplett mit Ventilen, Probenschleife und Gaskanälen), Proben- und Referenzsäule mit Säulenheizung und Wärmeleitfähigkeitsdetektor so verkleinert wurden, dass das Gesamtsystem mühelos in eine Aktentasche passt. Damit wird die mobile Umweltanalytik wesentlich gefördert.

2.4 MAPPING UND SCANNING

Analog dem Trend vom Einkomponentenverfahren zum Multikomponentenverfahren werden zukünftig Untersuchungsmethoden, die es gestatten, ein-, zwei- oder sogar dreidimensione Konzentrationsverteilungen von einem Messpunkt aus zu ermitteln, die Effizienz der Analysenmethoden wesentlich steigern.
Vor allem durch die Anwendung von Lasern eröffnen sich neue Möglichkeiten. Laser sind streng monochromatische, intensitätsreiche, kaum Divergenz aufweisende Lichtquellen, die kontinuierlich oder im Impulsbetrieb mit Impulsdauern bis zu 10^{-12}s arbeiten können. Da sich Laserstrahlung mit Lichtgeschwindigkeit ausbreitet, wird durch die zeitaufgelöste (spektroskopische) Messung des rückgestreuten Signals direkt eine Ortszuordnung im durchstrahlten Medium möglich. Koppelt man die Laserstrahlung zusätzlich in Lichtwellenleiter ein, so ergeben sich weitere Verfahrensvarianten. Drei Beispiele sollen die Laseranwendung dokumentieren:

- LIDAR (Light detection and ranging)
  Das von einem Laser emittierte und an Staubteilchen, Aerosolen oder Spurengasen (SO_2, NO_x, Ozon mit dem DIAL(Different Absorption Lidar)-Verfahren) rückgestreute Licht wird zur Konzentrationsbestimmung verwandt. Bild 6 zeigt ein entsprechendes Beispiel.
- CARS (Kohärente Antistokes-Raman-Streuung)
  Mit dieser Spezialform der Raman-Spektroskopie lassen sich sowohl Konzentrations- als auch Temperaturverteilungen in gasförmigen Proberäumen direkt ermitteln. Auch die Temperaturverteilung in schwer oder nicht zugängigen Bodenkörpern (z.B. Deponien, Endlagern) können damit überwacht werden.
- LASER induzierte Fluoreszenzspektroskopie
  In Bündel von Lichtwellenleiter unterschiedlicher Länge werden zur jeweils gekoppelten Laseranregung von Fluoreszenzstrahlung und zur Messung der Intensität der rücklaufenden Strahlung verwendet. Damit können z.B. eindimensionale Sensorketten zur Überwachung der Meeresverschmutzung in der Nähe von Ölbohrinseln realisiert werden.

3. PROBENVORBEREITUNG/LABORAUTOMATISIERUNG

Häufig wird zu wenig berücksichtigt, dass die Probenaufbereitung im Vergleich zur eigentlichen Analyse wesentlich mehr Zeit erfordert (und auch die wichtigere Fehlerquelle darstellt). Auch die Verbrauchsmaterial- und insbesondere die Chemikalienkosten, die sowohl beim Einkauf als auch bei der Entsorgung anfallen, sind bei diesem Bearbeitungsschritt besonders gross. Der Probenaufbereitung kommt deshalb grosse Bedeutung bei der Effizienzsteigerung von Umweltanalysen zu. Folgende wichtige Tendenzen zeichnen sich ab:

a) Direkte Feststoffanalytik:

Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie, die Elektronenstrahlmikroanalyse und die Laser-Ablation mit nachfolgender Emissions- oder Massenspektroskopie sind physikalische Analysenmethoden, die quantitative Untersuchungen direkt an festen Proben ermöglichen. Ihre Nachweisempfindlichkeit ist heute schon für viele umweltrelevante Fragestellungen ausreichend gut. Gelingt es, auch bei den festen Proben repräsentative Analysenvolumina bereitzustellen, dann können die aufwendigen Aufschlußverfahren und Trennschritte eingespart werden.

b) Vereinigung von Probenaufbereitung und Analysenverfahren:

Durch **Fließinjektionsanalysen.syteme** (FIAS) können Funktionen wie Reagenzienzugabe, Homogenisierung (z.B. Ultraschall), Thermostatieren, Kühlen, Anreichern, Verdünnen und on-line Mikrowellenaufschluß als Aufbereitungschritte direkt mit dem eigentlichen Analysengerät kombiniert werden. Vorteile dieser automatisierten Behandlungsroutinen sind die Reduzierung des Zeitaufwandes, deutlich verbesserte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und häufig auch eine Verringerung des Chemikalienverbrauches. FIAS wird z.B. in Kombination mit UV-VIS-Spektroskopie, AAS, ICP-MS und ICP-OES angeboten.

Auch bei den chromatographischen Verfahren gibt es ähnliche Entwicklungen. Die sogenannte **Headspace-Technik** gestattet es, leichtflüchtige organische Stoffe (z.B. die BTX-Aromaten) direkt in wässrigen Lösungen oder auch in Bodenproben zu analysieren. Die entsprechenden Proben werden dazu in verschlossenen Gefässen so lange beheizt, bis sich im Dampfraum über der Probe ein Gleichgewicht der leichtflüchtigen Komponenten eingestellt hat. Dieses wird dann über beheizte Transferleitungen direkt in den Gaschromatographen überführt. Zeit- und chemikalienaufwendige Extraktionsverfahren werden damit umgangen.

Die Thermodesorption von zuvor durch Adsorption, Chemisorption oder Kryofokussierung mit Umweltschadgasen gefüllten Proberöhrchen stellt ein weiteres interessantes Aufgabeverfahren für die GC dar. Probenahme und Probenanreicherung werden dabei zu einem gemeinsamen Arbeitschritt zusammengefasst.

Schliesslich werden auch **Laborroboter**, die darüber hinaus noch weitere Funktionen von der Probenahme bis zur Analyse übernehmen können, den Arbeitsablauf im Umweltlabor verändern. Wegen der hohen Investitionskosten dürften sie sich in absehbarer Zukunft aber nur bei ausgewählten Fragestellungen mit kontinuierlich hohen Probenzahlen durchsetzen.

LITERATUR

/1/ H.Hein, W.Kunze, Umweltanalytik mit Spektroskopie und Chromatographie,VCH Weinheim, 1994

/2/ S.A.E.Johansson, T.B.Johansson, Nucl.Instr.Methods, **137** (1976**)** 437

/3/ J.Reibold, K.Cammann, Analytiker Taschenbuch Bd.16, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1997

/4/ http://www.imn.htwk-leipzig.de/~plfri/lidar/mesunghtml#2

Die Autorenadresse:

Prof.Dr.rer.nat.habil. Gunter Krautheim, Dekan Fachbereich Physikalische Technik/Informatik, Westsächsische Hochschule Zwickau (FH), Dr.-Friedrichs-Ring 2a, 08056 Zwickau

TEL.: 0049-(0)375-536(0)-1500
FAX: 0049-(0)375-536-1503
E-mail:gunter.krautheim@fh-zwickau.de

Liste der Abildungen:

Bild 1.: Spektrum der elektromagnetischen Wellen mit Angabe der in den jeweiligen Energiebereichen ablaufenden Wechselwirkungsprozesse im Atom oder Molekül. Im unteren Teil werden diesen Wechselwirkungsprozessen die entsprechenden spektroskopischen Methoden zugeordnet.

Bild 2.: PIXE-Spektrum einer Regenwasserprobe (nach /2/)

Bild 3.: Emissionsspektrum von Benzo[k]fluoranthen in n-Octan; a) aufgenommen bei Raumtemperatur, b) Messung bei T=20K (/3/)

Bild 4.: Funktionsprinzip eines photoakustischen Gasmonitors

Bild 5.: Chromatogramm einer BTX-Probe (mit Peaks von Benzol, Toluol und Ethylbenzen). Im unteren Teil ist das Massenspektrum des dritten Peaks im Massenzahlbereich von 30 bis 115 dargestellt. Die Massenzahlen 51, 52, 63, 65, 77, 91, 92, 103 und 106 stimmen sehr gut mit dem Bibliotheksspektrum überein (unten Mitte).

Bild 6.: Mit Hilfe des LIDAR-Verfahrens wurde das Höhenprofil der Ozonkonzentration über Leipzig ermittelt (nach /4/)