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

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 160 (1980)

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

Autor: Lüssi-Schlatter, Barbara / Brandenberger, Hans

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-90796

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 19.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

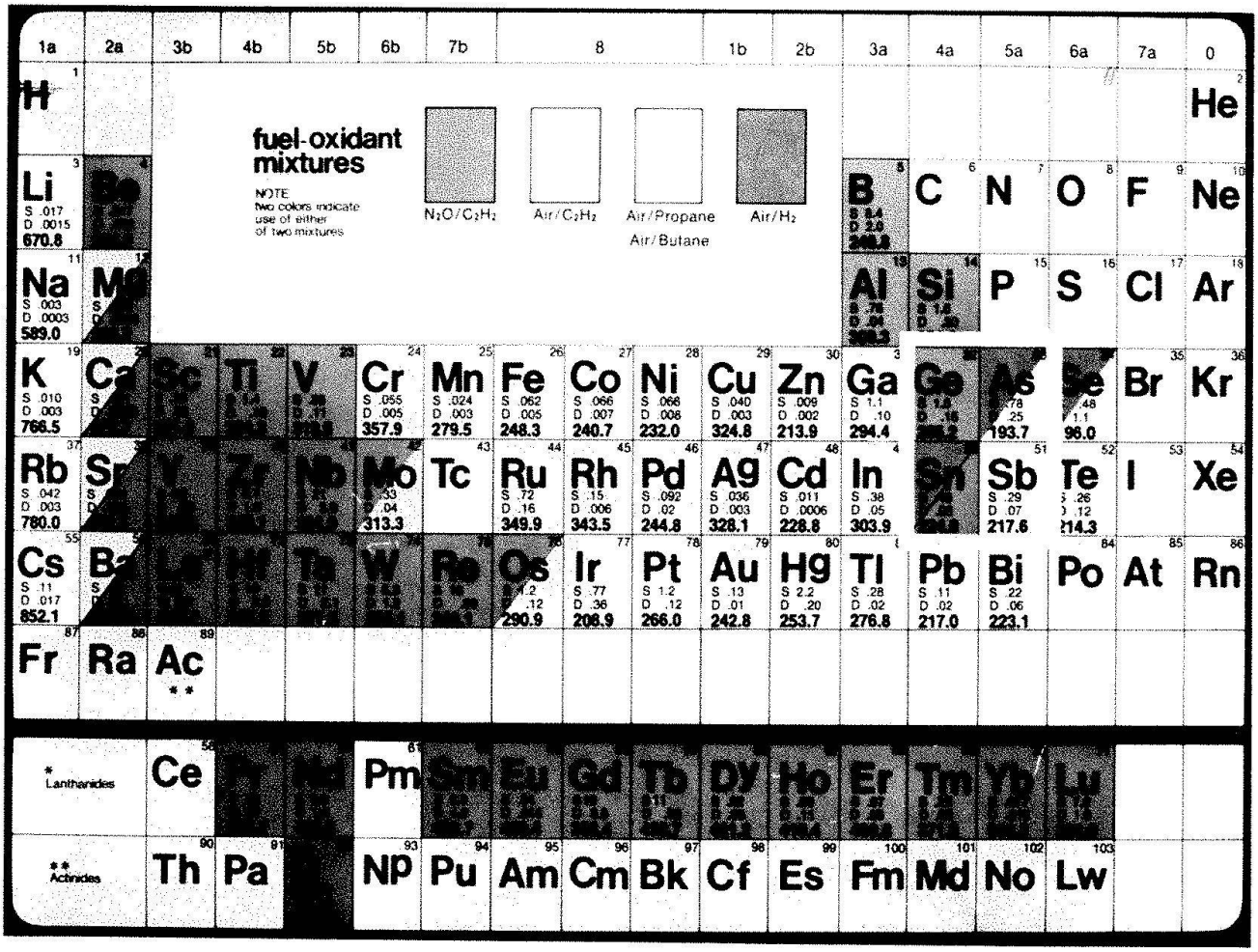
Bestimmung von Arsen und Antimon (als Arsin bzw. Stibin) mittels Gaschromatographie mit Photoionisationsdetektion (GC-PID)

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 Gummisepta verschlossen. Die Reduktion wird durch Zugabe einer Natriumborhydridlö-

Tab. 1. Mit Atomabsorption bestimmte Nachweisgrenzen in µg/ml.



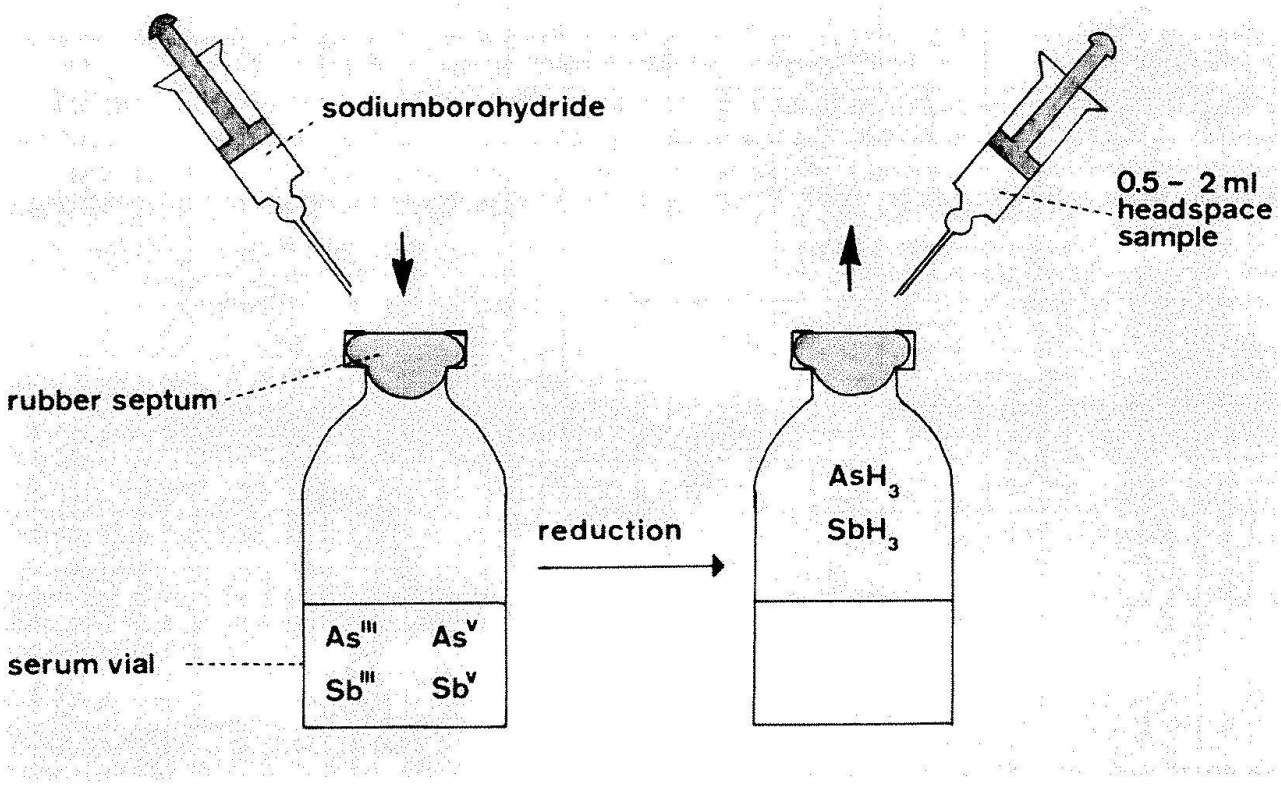


Abb. 1. Reduktionssystem mit Natriumborhydrid.

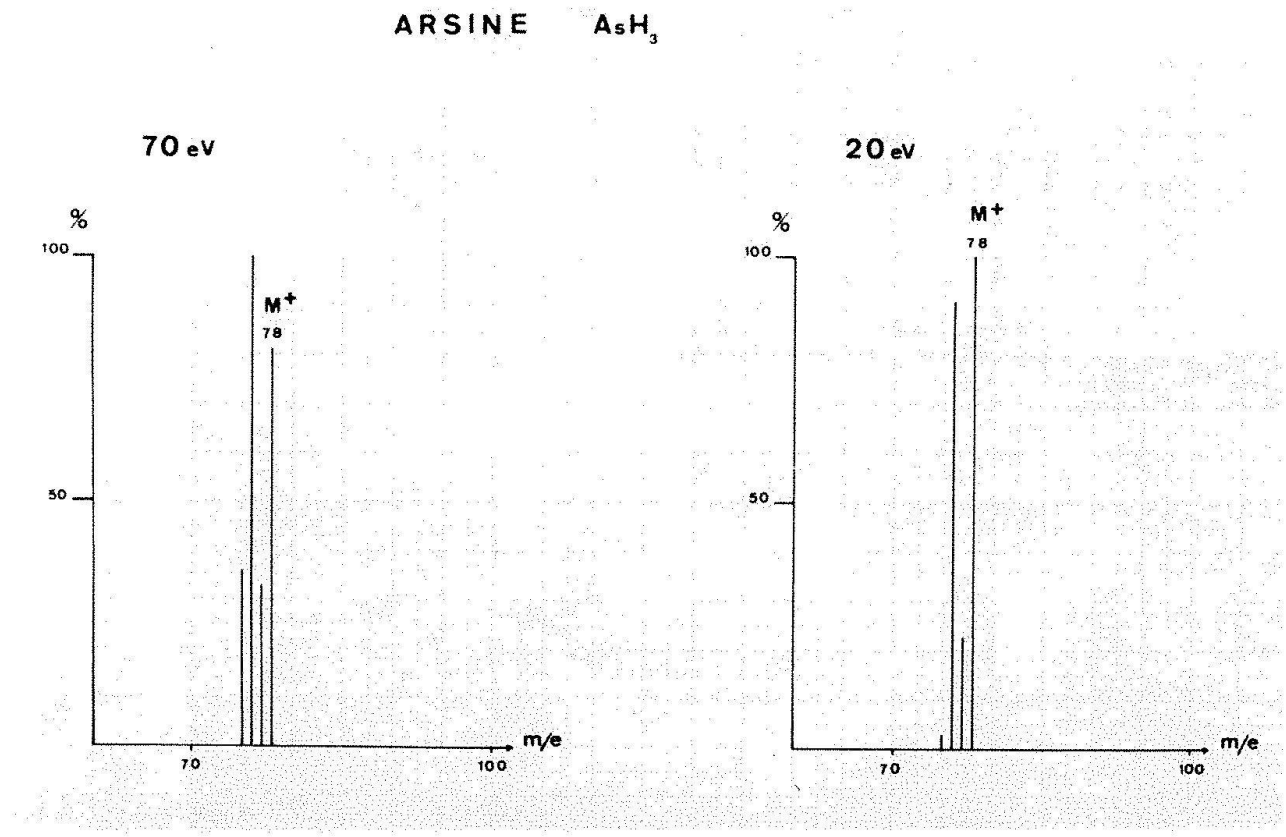


Abb. 2. Massenspektren von Arsin bei 70 und 20 eV.

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

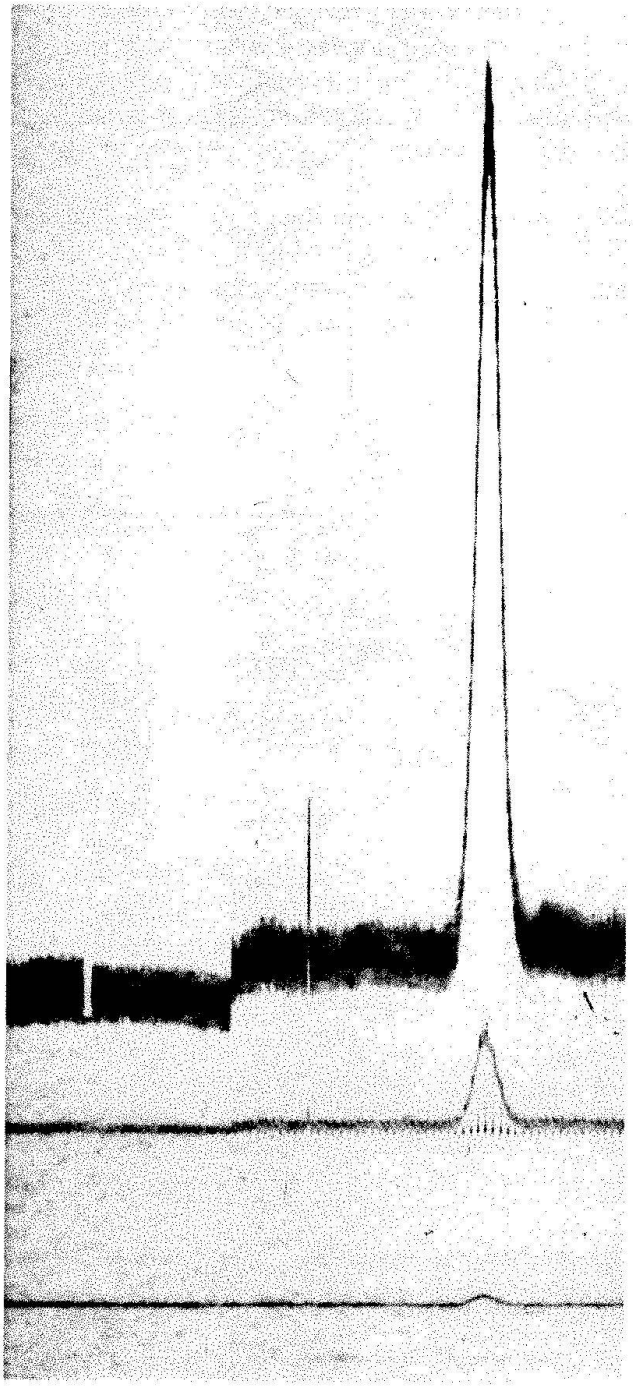


Abb. 3. Nachweis von 50 ng Arsin massenspezifisch erfasst bei den Massen 76 und 78.

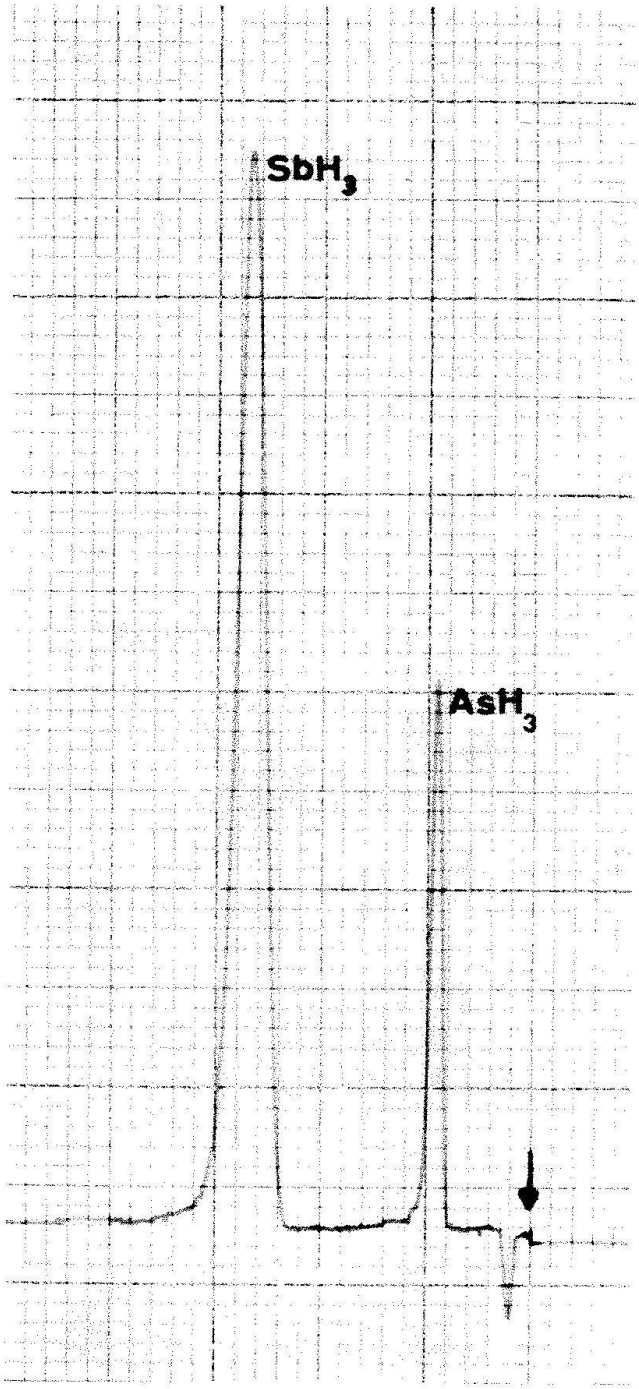


Abb. 4. 1 µg Arsin und 1 µg Stibin getrennt auf Tenax GC bei 80 °C und erfasst durch Photoionisationsdetektion bei 10.2 eV.

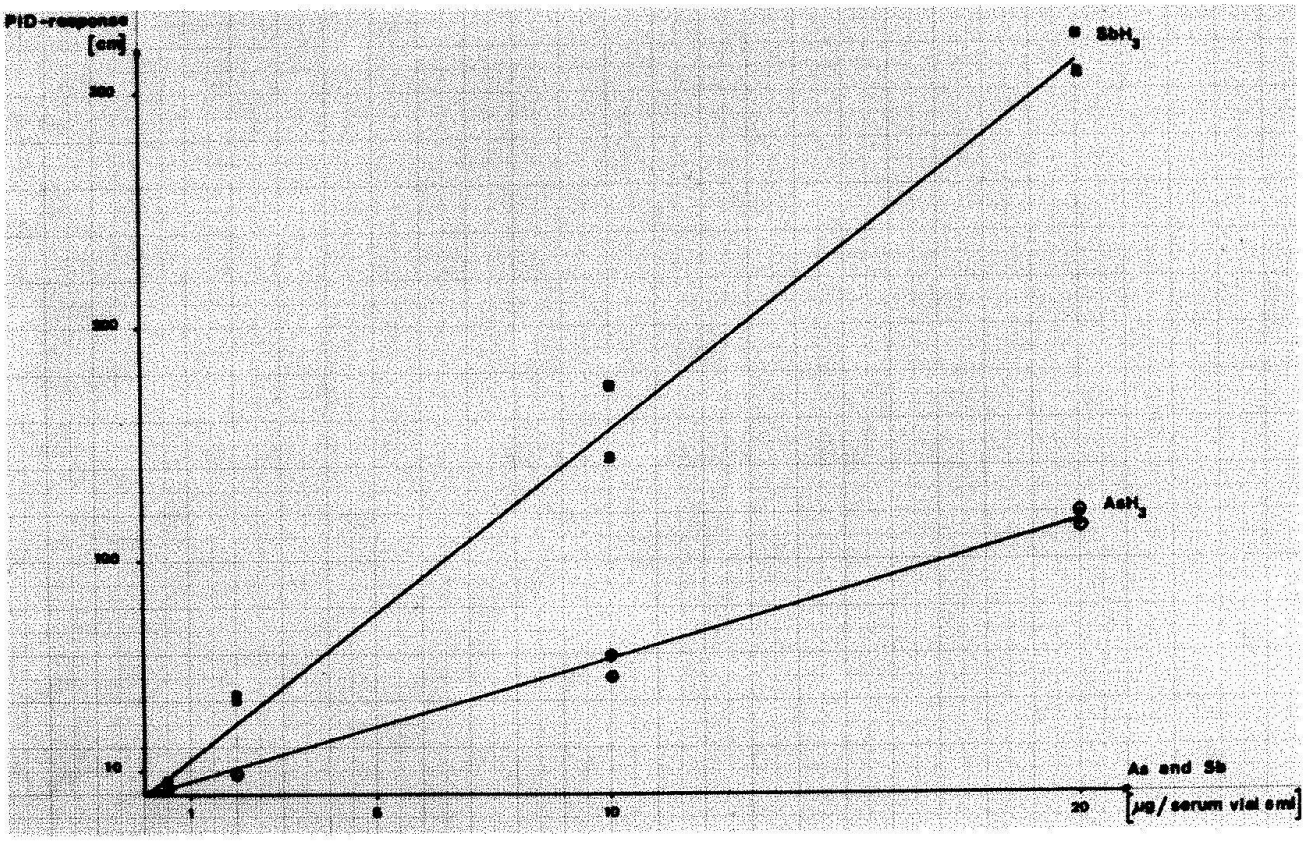


Abb. 5. Lineare Abhängigkeit der Detektorantwort von der Arsin- bzw. Stibin-Konzentration.

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 betrugen:

- 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.

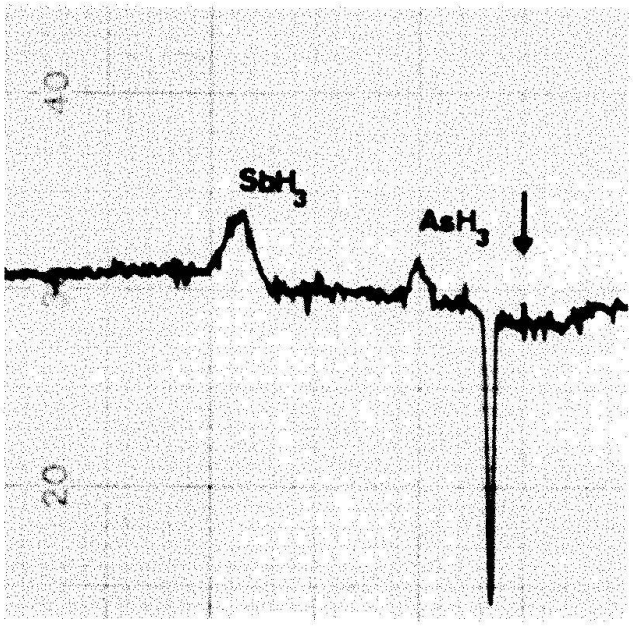


Abb. 6. Nachweisgrenzen von Arsin und Stibin. 20 ng Arsin und 20 ng Stibin getrennt auf Tenax GC bei 80 °C und erfasst durch Photoionisationsdetektion bei 10.2 eV.

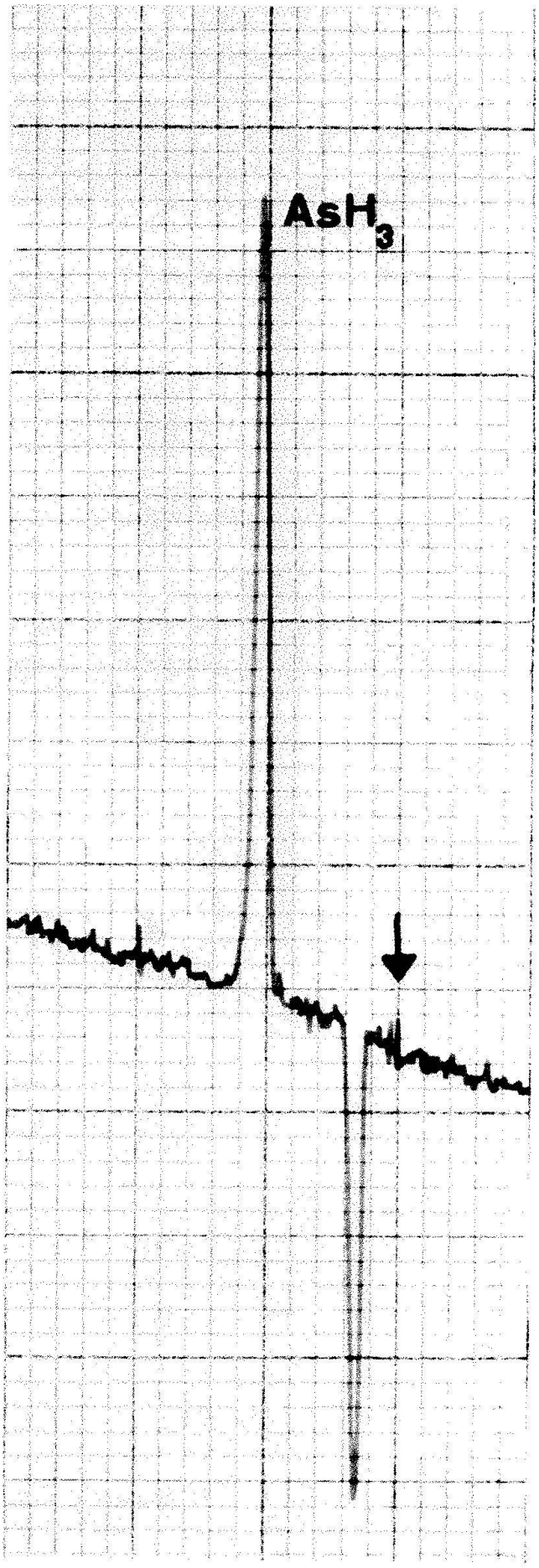


Abb. 7. Arsengehalt «Levico stark» (2 μg/ml), ermittelt durch Gaschromatographie mit anschliessender Photoionisationsdetektion.

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