

Fließinjektionsanalyse (FIA) mit photometrischer Detektion

Automatisierte Wasseranalytik

Bestimmung Bor bzw. Borat

 Literatur: Krug F. J. Anal. Chim. Acta **1981**, 125, 29

Borat kommt in natürlichen Oberflächen- und Grundwasserquellen nur in niedrigen Konzentrationen vor (<0.1mg/l). Verunreinigungen von Gewässern mit Borate entstehen meist durch Einträge von unbehandelten Haushalts- und Industrieabwässern, da Borate (in Form von Perborate) ein Bestandteil von Wasch- und Bleichmitteln, Seifen, Kosmetika, sowie Pharmazeutika ist. Weiteres kann Borate durch Mülldeponien oder den Einsatz von Dünge- und Pflanzenschutzmitteln ins oberflächennahe Grundwasser gelangen. Borate selbst ist für Mensch und Umwelt kein kritischer Parameter (Grenzwert 1mg/l). Er wird jedoch als Leitparameter herangezogen um mögliche andere Schadstoffeinträge (z.B. aus Mülldeponien) zu erkennen.

 Weitere Informationen sind auf der Homepage der World health organization (WHO) zu finden:

http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/wsh0304_54/en/index4.html

1. Grundlagen des Verfahrens

Azomethin H (siehe Abbildung 1) bildet bei pH 7,3 nach einem Chelatangriff über die beiden Phenolgruppen einen zyklischen Diester mit der Borsäure in der Probe aus. Das entstehende Reaktionsprodukt ist ebenso wie die Azomethinlösung gelb gefärbt, der größte Unterschied in

der Absorbance zwischen den beiden Substanzen liegt im Bereich zwischen 420 und 440 nm. In diesem Fall bewährt sich die FIA für die Analyse insbesondere aufgrund des langsamen Reaktionsfortlaufs. Nachdem das Ausreagieren von Probe und Reagens nicht abgewartet werden kann (das Azomethin ist nicht stabil genug) ist die absolute Reproduzierbarkeit der Reaktionszeit von existentieller Bedeutung.

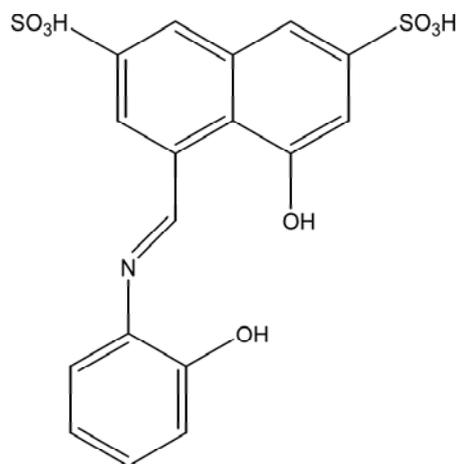


Abbildung 1: Azomethin H

2. Aufgabenstellung und Durchführung

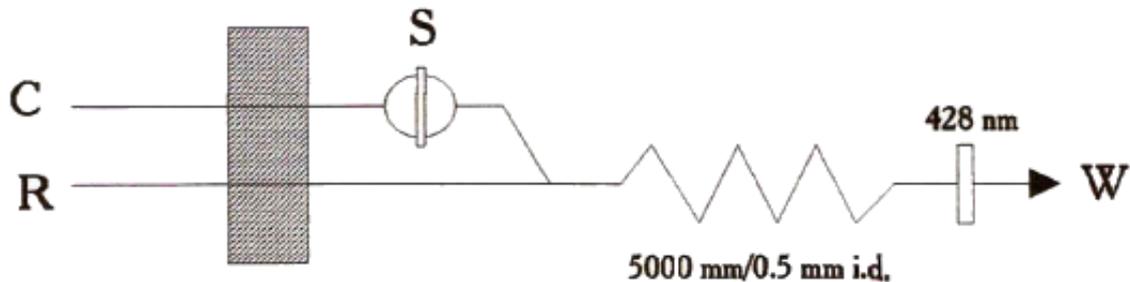
Standardlösungen

Am Arbeitsplatz sind zwei Stammlösungen in den Konzentrationen 100 mg/l und 10 mg/l Borat vorhanden. Für die Verdünnungsreihe sind sechs Eichstandards im Konzentrationsbereich zwischen 1 mg/l und 10 mg/l herzustellen.

Die ausgegebene Probe ist mit entionisiertem Wasser aufzufüllen.

Chemikalien und Lösungen

Azomethin H, Natriumsalz
Ascorbinsäure
di-Ammoniumhydrogenphosphat
EDTA, Dinatriumsalz
Phosphorsäure, 1.0 M
Borsäure



C: Trägerlösung (bidest. Wasser)
R: Azomethin-H-Pufferlösung
S: Probenvolumen 0.3 ml
W: Abfall

Abbildung 2: Fließschema der Boratbestimmung

- C: Trägerlösung entionisiertes Wasser, membranfiltriert, am besten ca. 500 ml vorbereiten. Die Filtrationsapparatur befindet sich beim Beispiel „Ionenchromatographie“.
- AH: Reagenz-Lösung.
0,3 g Azomethin H-Natriumsalz und 1,4 g Ascorbinsäure werden in 40 ml entionisiertem Wasser suspendiert. Zur Fertigstellung der Reagenzlösung werden danach 50 ml der untenstehenden Pufferlösung zugegeben. Die fertige Mischung wird membranfiltriert um ein Verstopfen des Fließsystems zu vermeiden. Die Intensität der Färbung nimmt mit der Zeit zu, weshalb die Lösung jeweils frisch anzusetzen ist.
- P: Pufferlösung (am Platz)
132 g di-Ammoniumhydrogenphosphat und 25 g Na₂-EDTA werden in 500 ml entionisiertem Wasser gelöst und der pH-Wert mit 1 M Phosphorsäure auf 7.3 eingestellt.

Gerät



Abbildung 3: Meßplatz

Perkin Elmer Lambda35 UV/VIS Spectrometer, Durchflußküvette $d = 1 \text{ cm}$,
Kammervolumen $V = 18 \mu\text{l}$
Perkin Elmer FIAS400 für Lambda35 mit $300 \mu\text{l}$ Probenschleife
Perkin Elmer S10 Autosampler

Inbetriebnahme der Geräte

Einschalten des Computers, der FIA und des Photometers.

Vorbereitung der Messungen

Filtriertes, entionisiertes Wasser als Laufmittel und Azomethin-H-Pufferlösung neben dem Gerät aufstellen, der HINTERE Schlauch von Pumpe 1 ist für das Wasser, der VORDERE für die Reagenzlösung.

Für das Beschicken des Autosamplers kommt auf Position 0 des Tablets entionisiertes Wasser, in Position 1 bis 6 die Standards nach steigender Konzentration

(größere Kunststoffröhrchen GREINER), und ab Position 9 die Proben einsetzen (kleinere Kunststoffröhrchen). Vor der Messung Deckel abnehmen!

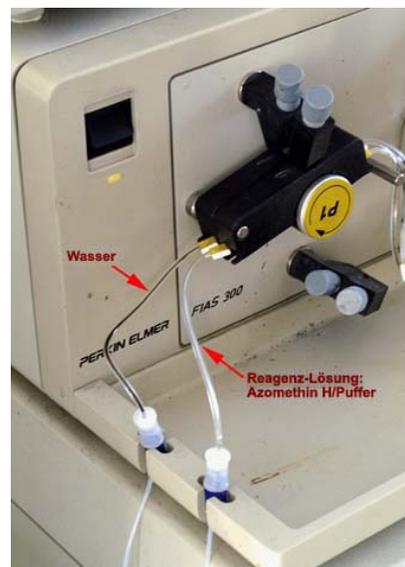


Abbildung 4: Verschaltung

Meßzyklus

Doppelklicken Sie auf das Symbol "UV-FIAS", das öffnet die Meßsoftware für die FIA. Laden

Sie mit "*open method*" (Menüleiste) die Methode "*Bor3_M.mf*", **wenn diese nicht ohnehin schon offen ist** (steht in der Titelzeile des Fensters). Sie befinden sich dann im Hauptfenster der Software.

Zunächst tragen Sie in der Karteikarte "*Method Setup*" unter "*Result filename*" Ihren Nachnamen ein, um das Überschreiben alter Datensätze zu vermeiden. Danach tragen Sie in der Karteikarte "*Sample list*" die Konzentrationen Ihrer Standards ein.

Im ersten Schritt ist das System zu spülen, um einerseits alle Leitungen luftfrei zu machen und andererseits eine konstante Azomethin-Konzentration im gesamten Flußsystem zu erreichen.

Zum Einsetzen der Probenkapillare und Fixieren der Pumpschläuche vor dem Spülen Assistenten konsultieren!

Dann öffnen Sie die Karteikarte "*Manual*" und drücken auf den Knopf "*Rinse*". Nach etwa drei Minuten (keinesfalls kürzer, aus dem Abflußschlauch muß bereits gelbe Azomethin-Lösung tropfen) drücken Sie auf "*AutoZero*" für den Nullabgleich und dann auf "Stop" um das Spülen zu beenden.

Mit "*Start*" (Knopf in der Titelzeile ganz links) starten Sie dann die Messung, bis hin zur Auswertung der Proben erfolgt alles automatisch. Überprüfen Sie vorher auf der Karteikarte "*Sample Tray*", ob der Autosampler richtig bestückt wurde (grün: Standards, blau: Proben).

Beenden des Versuches

Nach Ende der Messung und Bestätigung der Werte durch den Assistenten wird die Apparatur erneut durch "*Rinse*" (Karte "*Manual*") gespült, allerdings werden jetzt beide Ansaugstutzen von Pumpe 1 in Wasser getaucht. Zweck ist es das Reagens vollständig aus dem Schlauchsystem zu entfernen, da ansonsten die Abbauprodukte des Azomethin die Schläuche verlegen.

Zum Beenden Umdrehungen der Pumpen wieder auf "*STOP*" drücken. Assistenten holen und Rechner, UV-Gerät und FIAS an den Netzschaltern abschalten.

ACHTUNG !!! ZUR PLEGE DES GERÄTES !!!

Um zu starke Abnutzungserscheinungen zu verhindern müssen für den Fall, daß keine Messung läuft, sämtliche Pumpenschläuche entspannt sein und bei längeren Unterbrechungen die VIS Lampe abgeschaltet werden!

TIPS UND ANREGUNGEN

- Das Gerät sollte immer beaufsichtigt werden um ein Trockenlaufen einer der Proben zu vermeiden, insbesondere beim Azomethin H/Puffer-Gemisch ist ein exaktes Nachfüllen kaum möglich. Wenn Sie die Bechergläser mit dem Wasser und dem Azomethin *schräg* stellen, kann das System die Lösung vollständig einsaugen.
- Auf Staubfreiheit und Abwesenheit von Luftblasen in den Lösungen ist zu achten!
- Warum wird die Analyse mittels FIA durchgeführt?
- Könnte man sie auch "händisch" photometrisch erfolgreich durchführen? Warum?
- Kann Borsäure mit einer Lauge wie NaOH titriert werden? Warum? Gibt es andere Titrationsmöglichkeiten?
- Wo liegen die großen Vorteile der FIA?
- Wie breit sind molekulare Absorptionsbanden? Und Atombanden? Woher kommen die Unterschiede?
- Wie hängt die Absorption/Transmission von der Konzentration ab? Welche mathematische Form (Funktion) hat die Eichkurve? Was heißt das für Präzision und dynamischen Bereich?
- Könnte man Bor auch atomspektroskopisch nachweisen