



Herausforderung

Nachweisstarke Bestimmung von Fluor am Beispiel Trinkwasser

Lösung

High-Resolution Continuum-Source Graphitofen-AAS (contrAA G/D) zur Detektion von Fluor mittels Molekülabsorptionsspektrometrie (HR-CS MAS)

Zielpublikum

Laboratorien mit Bedarf an hoher Nachweisstärke für die Gesamt-Fluor-Analytik

Quantifizierung von Fluor mittels HR-CS MAS am Beispiel Trinkwasser

Einleitung

Die Quantifizierung von Fluor in geringen Spuren stellt in der instrumentellen Analytik eine besondere Herausforderung dar. Die nachweisstarken plasmabasierten Techniken wie ICP-OES bzw. ICP-MS oder die (Totalreflexions-) Röntgenfluoreszenzanalytik bieten keinen direkten bzw. nachweisstarken Zugang für die Bestimmung von Fluor.

Techniken wie ionenselektive Elektroden sind nicht robust und leistungsstark genug für eine zuverlässige Bestimmung dieses Elementes im niedrigen $\mu\text{g/l}$ -Bereich und die Ionenchromatographie benötigt eine geeignete Probenvorbereitung für eine zuverlässige Gesamt-Fluorbestimmung. Daher ist die alternative und leistungsstarke Quantifizierung von Fluor über Molekülbanden wie Calcium- oder Galliumfluorverbindungen ein vielversprechender Ansatz und wird in dieser Applikationsschrift vorgestellt. Die Molekülabsorptionsspektrometrie (MAS) mittels contrAA 800 ist ein vielseitig einsetzbares und vielversprechendes Verfahren für die instrumentelle Analytik des 21. Jahrhunderts.

Bedingt durch den einmaligen Aufbau des High-Resolution Continuum-Source Atomabsorptionsspektrometers (HR-CS AAS) contrAA 800 können neben Atomabsorptionslinien auch Absorptionsbanden von Molekülschwingungen und -rotationen im Bereich von 185-900 nm erfasst und quantitativ ausgewertet werden.

Durch die Zugabe eines geeigneten Molekülbildungsreagens werden unter optimierten Bedingungen Molekülverbindungen erzeugt. Eine oder mehrere Molekülabsorptionsbanden im spektralen Beobachtungsfenster können dann zur analytischen Auswertung und Quantifizierung eines Analyten, wie z.B. Fluor über CaF- oder GaF-Moleküle, herangezogen werden. Eine sehr leistungsstarke Quantifizierung mit geringem Einsatz an Proben- sowie Reagenzienvolumen wird durch Verwendung der Graphitrohr-Technik ermöglicht. Diese Applikationsschrift beschreibt das Vorgehen zur sensitiven Bestimmung niedriger Fluorkonzentrationen im $\mu\text{g/l}$ -Bereich mittels CaF-Molekülbanden bzw. GaF-Molekülbande am Beispiel von Trinkwasserproben.

Durch den Probengeber AS-GF werden alle erforderlichen Lösungen wie Modifier (Molekülbildungsreagenz), Standards oder Proben automatisch gehandhabt und für die Messung in das Graphitrohr überführt. Der Probengeber AS-GF und die Graphitrohrtechnik ermöglichen es vollautomatisch und softwaregesteuert eine intelligente oder vordefinierte Verdünnung der Probe durchzuführen, das Standardadditionsverfahren anzuwenden, definierte Mengen an Standard zu Proben zuzusetzen

(Aufstockungsexperiment) sowie eine Verdünnungsreihe für die Kalibrierung aus einer Stocklösung anzusetzen. Eine interferenzbehaftete Zerstäubung der Probe ist in der Graphitrohr-Technik nicht erforderlich.

Materialien und Methoden

Reagenzien

- Zertifizierte Fluor-Standardlösung (1000 mg/l F als NaF in Wasser)
- Zr-Lösung (10 g/l in verdünnter HCl)
- $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99,999 %), alternativ Gallium-Standardlösung (10 g/l in verdünnter HNO_3)
- $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ Matrixmodifier (10 g/l Pd)
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ Matrixmodifier (10 g/l $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)
- Ba-Standardlösung (1 g/l in verdünnter HNO_3)
- Ca-Standardlösung (1 g/l in verdünnter HNO_3)
- Konzentrierte HNO_3 (62-65%, p.a.)
- Tergitol™ 15-S-9, Ersatzsubstanz für TritonX-100™

Der Fluorgehalt der verwendeten Reagenzien ist zu berücksichtigen, da diese den Blindwert der Messung stark erhöhen können. HF-stabilisierte Lösungen (z.B. Zr-Lösung) sind zu vermeiden. Reagenzien, Proben und Standards sollten nicht in Behältern aus fluorierten Kunststoffen (z. B. TPFE, PFA oder MFA) aufbewahrt oder gehandhabt werden. Besondere Aufmerksamkeit sollte dem Reagenz Gallium bzw. Galliumnitrat hinsichtlich des Fluorgehalts geschenkt werden. Bei dieser Substanz können Schwankungen der Fluorkontamination zwischen Chargen und Herstellern auftreten.

In dieser Applikationsschrift werden drei Ansätze zur Bestimmung von Gesamtfluor mittels MAS vorgestellt. Methode 1 basiert auf der Ga-F Absorption und orientiert sich an den Forschungsarbeiten der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) unter der Leitung von Herrn Meermann^[1]. Methode 2 basiert ebenfalls auf der Ga-F Absorption, als Grundlage der Methodik dienen die Erfahrungen der Analytik Jena GmbH+Co. KG. Die dritte vorgestellte Variante (Methode 3) basiert auf einer Ca-F Absorption und orientiert sich an den Forschungsarbeiten der Universität Graz unter der Leitung von Herrn Feldmann^[2].

Die folgende Auflistung der vorgestellten Methoden ermöglicht dem Anwender zwischen verschiedenen Ansätzen wählen zu können und den für seine Messaufgabe geeigneten Ansatz zu verwenden. Folgende Reagenzien werden für die vorgestellten Methoden benötigt:

Hergestellte Arbeitslösungen

Methode 1

- Zr-Lösung 1 g/l zur Graphitrohrbeschichtung, verdünnt mit Reinstwasser
- Modifier-Mischung: Ga/Pd/Mg/Zr (1g/l Ga; 0,5 g/l Pd; 0,5 g/l Mg; 0,5 g/l Zr), verdünnt mit Reinstwasser
- 200 µg/l Fluor-Stammlösung in 0,5 Vol.% HNO_3

Methode 2

- Zr-Lösung 1 g/l, zur Graphitrohrbeschichtung, verdünnt mit Reinstwasser
- Modifier-Mischung: Pd/Mg/Zr (1 g/l Pd; 0,5 g/l Mg; 20 mg/l Zr), verdünnt mit Reinstwasser
- Ba-Modifier (10 mg/l), verdünnt mit Reinstwasser
- Ga-Modifier (10 g/l Ga), verdünnt mit Reinstwasser
- 200 µg/l Fluor-Stammlösung 0,5 Vol.% HNO_3

Methode 3

- Zr-Lösung 1 g/l, zur Graphitrohrbeschichtung, verdünnt mit Reinstwasser
- Modifier: Ca-Standardlösung (1 g/l)
Bemerkung: Die Messempfindlichkeit und der lineare Arbeitsbereich können durch Erhöhung der Ca-Konzentration der Modifierlösung verbessert werden (z.B. auf 5 g/l Ca). Dies führt jedoch auch zu einer schnelleren Alterung des Graphitrohrs.
- 500 g/l Fluor-Stammlösung in 0,5 Vol.% HNO_3 für Standardkalibrierung
- 200 g/l Fluor-Stammlösung in 0,5 Vol.% HNO_3 für Standardadditionsverfahren

Probe und Probenvorbereitung

Leitungswasser: Die entnommene Wasserprobe wurde mit 0,5 Vol.% HNO₃ stabilisiert und ohne weitere Vorbereitung analysiert. Eine Probenverdünnung kann vollautomatisch durch den Probengeber AS-GF erfolgen. Die eingesetzten Verdünnungsfaktoren für die vorgestellte Messreihe sind Tabelle 5 zu entnehmen, als Verdünnungslösung diente 0,5 Vol.% HNO₃.

Spüllösung

0,2 % (v/v) HNO₃ und 0,002 % (m/v) Tergitol™ 15-S-9 in Reinstwasser

Geräteparameter

Im Folgenden sind die Gerätekonfiguration und die Methodenparameter aufgeführt (Tabellen 1 und 2). Die eingesetzten Temperatur-Zeit-Programme der vorgestellten Methoden sind in Tabelle 3 gezeigt.

Vor der eigentlichen Messung wurde das verwendete Graphitrohr mit Zirkonium beschichtet. Eine Wiederholung dieses Vorgangs ist nicht für jede neue Messreihe nötig. Eine Neubeschichtung des Rohres wird empfohlen, wenn die Messwerte abnehmen oder sich die Wiederholbarkeit verschlechtert. Bei diesem Vorgang wurden 40 µL einer 1 g/l Zr-Lösung sechsmal in das Rohr injiziert und stufenweise eingetrocknet. Für diesen Prozess wurde ein automatisiertes Beschichtungsprogramm der Bediensoftware verwendet.

Tabelle 1: Gerätekonfiguration und verwendetes Material

Parameter	Spezifikation
Gerät	contrAA 800 G/D
Probengeber	AS-GF
Graphitrohrtyp	PIN-Plattform-Rohr (Zr-beschichtet)
Injiziertes Probenvolumen	20 µL
Spüllösung	0,5 Vol.% HNO ₃ und 0,05 Gew% Tergitol 15-S-9

Tabelle 2: Methodeneinstellungen und Auswerteparameter

Methode	Element (Molekül)	Wellenlänge [nm]	Anzahl Auswertepixel	Messzeit [s]	Modifizier	Untergrundkorrektur
Methode 1	F (GaF)	211,2480 211,5530	3	6,9	30 µl Ga/Pd/Mg/Zr* Ga 1 g/l Pd, Mg, Zr 0,5 g/l	IBC
Methode 2	F (GaF)	211,2480 211,5530	3	4,8	5 µl Ga 10 g/l* 5 µl Pd/Mg/Zr* Pd 1 g/l Mg 0,5 g/l Zr 20 mg/l 5 µl Ba 10 mg/l 5 µl Ga 10 g/l	IBC
Methode 3	F (CaF)	606,4337	7	4,9	10 µl Ca 1 g/l	IBC

IBC: Iterative Basislinienkorrektur (Iterative baseline correction)

*Thermische Vorbehandlung

Tabelle 3: Temperatur-Zeit-Programme

Methode		Temperatur-Zeit-Programm									
Methode 1 (GaF)	Step	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold [s]	Time [s]	Gas		Inj.	E/P	
	1	Drying	80	5	25	35.0	Max	Stop			
	2	Drying	90	5	30	32.0	Max	Stop			
	3	Drying	110	5	20	24.0	Max	Stop			
	4	Drying	450	500	5	5.7	Max	Stop			
	5	Drying	500	50	5	6.0	Max	Stop		*	
	6	Cooling	60	NP	20	20.0	Max	Stop			
	7	Drying	70	5	30	32.0	Max	Stop	*		
	8	Drying	100	5	15	21.0	Max	Stop			
	9	Drying	115	5	25	28.0	Max	Stop			
	10	Pyrolysis	450	500	20	20.7	Max	Stop			
	11	Gas adaption	450	0	5	5.0	Stop	Stop			
	12	Atomize	1800	1500	6	6.9	Stop	Stop			
13	Clean	2450	500	5	6.3	Max	Stop				
Methode 2 (GaF)	Step	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold [s]	Time [s]	Gas		Inj.	E/P	
	1	Drying	80	6	5	14.2	Max	Stop			
	2	Drying	100	6	5	8.3	Max	Stop			
	3	Drying	160	10	5	11.0	Max	Stop			
	4	Drying	350	25	10	17.6	Max	Stop			
	5	Drying	1100	500	12	13.5	Max	Stop		*	
	6	Cooling	70	NP	10	10.0	Max	Stop			
	7	Drying	80	2	10	15.0	Max	Stop	*		
	8	Drying	110	5	15	21.0	Max	Stop			
	9	Drying	250	50	20	22.8	Max	Stop			
	10	Pyrolysis	500	200	10	11.3	Max	Stop			
	11	Gas adaption	500	0	5	5.0	Stop	Stop			
	12	Atomize	1450	1200	4	4.8	Stop	Stop			
13	Clean	2450	1200	4	4.8	Max	Stop				
Methode 3 (CaF)	Step	Name	Temp. [°C]	Ramp [°C/s]	Hold [s]	Time [s]	Gas		Inj.	E/P	
	1	Drying	80	6	20	29.2	Max	Stop			
	2	Drying	90	3	20	23.3	Max	Stop			
	3	Drying	110	5	10	14.0	Max	Stop			
	4	Pyrolysis	350	50	5	9.8	Max	Stop			
	5	Pyrolysis	850	300	15	16.7	Max	Stop			
	6	Gas adaption	850	0	5	5.0	Stop	Stop			
	7	Atomize	2150	1400	4	4.9	Stop	Stop			
8	Clean	2450	500	4	4.6	Max	Stop				

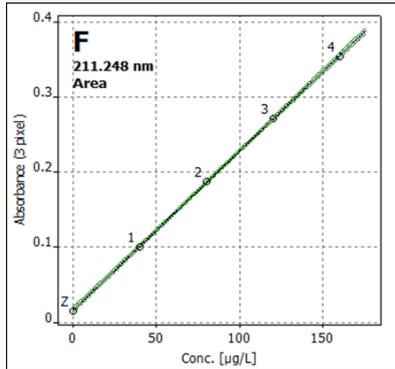
Kalibrierung

Das Ansetzen der Verdünnungsreihe zur Kalibrierung des Systems (Standardkalibrierverfahren und Standardadditionsverfahren) kann vollautomatisch durch den Probengeber AS-GF erfolgen. In Tabelle 4 sind die Konzentrationen der eingesetzten Kalibrierstandards aufgelistet. Typische Kalibrierfunktionen der vorgestellten Methoden sind in Abbildung 1 abgebildet.

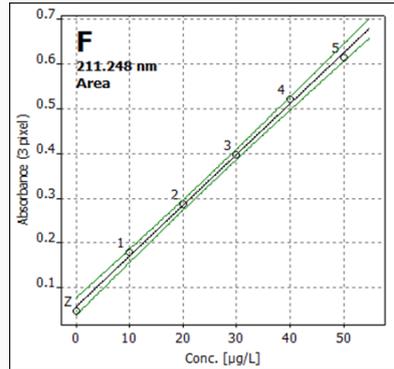
Für das Standardkalibrierverfahren wurde eine Stammlösung stufenweise mit 0,5 Vol.% HNO₃ verdünnt. Das Injektionsvolumen von Standards bzw. Probe entsprach 20 µl. Für Methode 3 (CaF) wurde zusätzlich das Standardadditionsverfahren angewandt. Für dieses Kalibrierverfahren wurde ein Injektionsvolumen von jeweils 12 µl für Probe- bzw. Standardlösung eingesetzt.

Tabelle 4: Konzentrationen der Kalibrierstandards

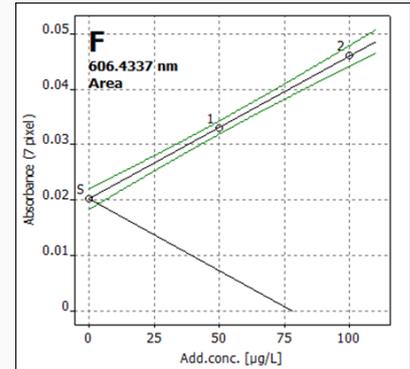
Standard	Konzentration Fluor [µg/l]					
	Methode 1 (GaF)		Methode 2 (GaF)		Methode 3 (CaF)	
	211,248 nm	211,553 nm	211,248 nm	211,553 nm	Standardverfahren	Standardaddition
Stammlösung	200	-	50	200	500	200
Kal. 0	0	0	0	0	0	Probe
Std. 1	40	40	10	40	100	+ 50
Std. 2	80	80	20	80	200	+ 100
Std. 3	120	120	30	120	300	
Std. 4	160	160	40	160	400	
Std. 5	-	200	50	200	500	



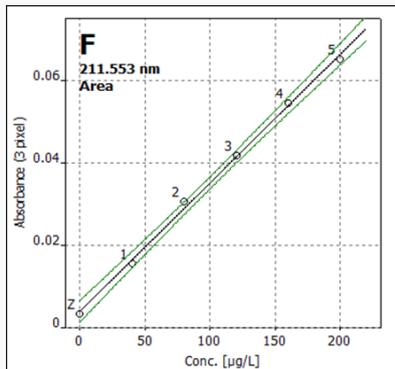
Methode 1 (GaF),
F211,248 – linear, $R^2(\text{adj.})=0,9998$



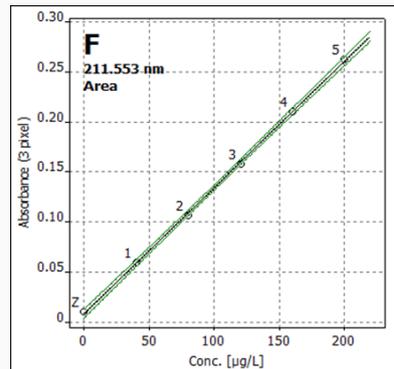
Methode 2 (GaF),
F211,248 – linear, $R^2(\text{adj.})=0,998$



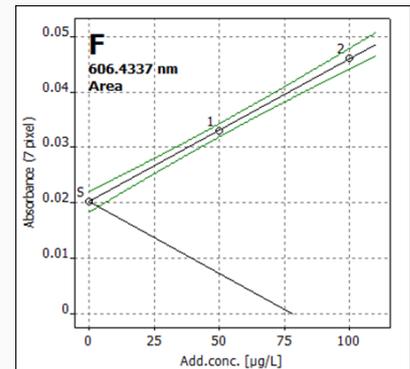
Methode 3 (CaF)
Std.kalib.: nichtlinear, $R^2(\text{adj.})=0,9998$



Methode 1 (GaF),
F211,553 – linear, $R^2(\text{adj.})=0,997$



Methode 2 (GaF),
F211,553 – linear, $R^2(\text{adj.})=0,9993$



Methode 3 (CaF),
Std.add.: linear, $R^2(\text{adj.})=0,9990$

Abb. 1: Kalibrierfunktionen

Ergebnisse und Diskussion

Die Messergebnisse für die Trinkwasserprobe unter Verwendung der unterschiedlichen Methoden sind in Tabelle 5 aufgelistet. Der Erwartungswert für Fluorid im Trinkwasser des regionalen Wasserversorgers liegt bei 0,10-0,18 mg/l (Jahr der Datenerhebung 2024^[3]). Die aufgeführten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (NWG/BG) wurden auf Grundlage der Leerwertmethode bestimmt (3σ - bzw. 9σ -Kriterium der Blindwertmessung). Zur Abschätzung des Matrixeinflusses auf die Fluorbestimmung mittels MAS (nichtspektrale Interferenz) wurden den Proben vollautomatisch Fluorkonzentrationen im Kalibrierbereich hinzugefügt. Die Wiederfindungsraten der durchgeführten Aufstockung sind ebenfalls in Tabelle 5 aufgeführt.

Die hohe Affinität von Fluor zu Gallium spiegelt sich auch in den ermittelten Wiederfindungsraten (WfR, 94-100 %) in diesen Versuchsreihen wider. Bei diesen Methodenansätzen konnte für den Probenotyp Trinkwasser kein erkennbarer Matrixeinfluss festgestellt werden. Die ermittelte WfR der Methode 3 (CaF) lag bei 78 %, was auf einen Matrixeinfluss

der Messung zwischen Probenotyp und verwendeten Standards hinweist. Die Quantifizierung des Fluorgehaltes mit Hilfe der Standardadditionsmethode führte zu einem um 127 % höheren Gehalt in der untersuchten Trinkwasserprobe. Dieser Wert ist vergleichbar mit den Ergebnissen der Methoden 1 und 2 (GaF)^[3].

Zusammengefasst ist Folgendes anzumerken: Methode 3 (CaF) bietet eine einfache Methodik und lässt sich ohne großen Aufwand an andere Probenotypen anpassen. Ein Matrixeinfluss durch den Probenotyp ist bei diesem Verfahren zu überprüfen. Methode 1 und 2 weisen gegenüber Matrixeinflüssen eine höhere Robustheit auf. Für diese Methodenansätze ist im Vergleich zu CaF-Methode ein höherer präparativer Aufwand nötig. Die Probenpräparation kann vollautomatisch durch das contrAA 800 G/D durchgeführt werden.

Charakteristische Signale und Spektren der Analyselinien bzw. Molekülbanden in der Trinkwasserprobe sind in Tabelle 6 dargestellt. Bedingt durch den einzigartigen Aufbau des contrAA 800 kann neben der klassischen Signalauswertung die spektrale Umgebung der Analyselinie erfasst, ausgewertet und angepasst werden. Das so erhaltene Spektrum zeigt neben der ausgewählten GaF-Schwingung bei 211,2480 nm eine Ga-Absorptionslinie

und bei 211,5530 nm ist neben der ausgewählten GaF-Schwingung eine weitere GaF-Bande zu erkennen. Auch für die CaF-Methode ist im spektralen Beobachtungsfenster bei 606,4337 nm eine weitere Absorptionsbande des Moleküls ersichtlich. Die genannten und weitere erkennbare Absorptionsbanden zeigen keine direkte Überlappung mit dem ausgewählten Auswertebereich. Eine spektrale Korrektur ist daher nicht erforderlich.

Tabelle 5: Messergebnisse Trinkwasser, QC-Stock-Wiederfindung und NWG/BG

Methode	Linie [nm]	Verd.-faktor	Messwert ± SD [µg/l]	QC-Stock Wiederfindg. [%]	NWG [µg/l]	BG [µg/l]
Methode 1 (GaF)	211,2480	1	148,0 ± 1,8	94	0,89	2,7
	211,5530	1	150,8 ± 2,9	98	6,0	18
Methode 2 (GaF) Std.kalib.	211,2480	5	150,3 ± 1,3	104	0,52	1,6
	211,5530	1	152,6 ± 1,3	97	1,9	5,6
Methode 3 (CaF) Std.kalib.	606,4337	1	122,6 ± 0,96	78	6,5	20
Methode 3 (CaF) Std.add.	606,4337	2	156,1 ± 0,65*	-	-	-

SD: Standardabweichung (Standard deviation)

NWG/BG: Nachweis-/Bestimmungsgrenze (ermittelt durch $3\sigma/9\sigma$ -Kriterium)

*Fehlerangabe basiert auf der Standardabweichung der Methode

Tabelle 6: Charakteristische Spektren und spektrale Umgebung der jeweiligen Fluor-Molekülbanden im Trinkwasser

Methode/Linie	Signal	2D-Spektrum	3D-Spektrum
Methode 1 211,248 nm (GaF)			
Methode 1 211,553 nm (GaF)			
Methode 2 211,248 nm (CaF)			
Methode 2 211,553 nm (CaF)			
Methode 3 606,434 nm (CaF)			

Blau: Analytsignal; rot: Untergrundsignal

Zusammenfassung

Das HR-CS Graphitrohr-AAS **contraAA 800 G/D** ermöglicht eine leistungsstarke Bestimmung des Gesamtfluorgehalts. Eine komfortable und automatische Probenhandhabung wird durch den Probengeber **AS-GF** ermöglicht.

In diesem Dokument werden grundlegende Methodenansätze und erreichbare Nachweisgrenzen für wässrige Proben aufgezeigt. Eine hohe Messempfindlichkeit sowie zuverlässige Wiederfindungsraten zeigen die analytischen Fähigkeiten der HR-CS MAS Technik zum Nachweis und zur Quantifizierung von Fluor unter optimierten Bedingungen.

In dieser Applikationsschrift wurde Trinkwasser als Probentyp beispielhaft ausgewählt. Die Anwendbarkeit dieser Methodik auf weitere Matrices ist zunächst zu prüfen. Entscheidende Kriterien sind hierbei die Löslichkeit der verwendeten Reagenzien in der Probenmatrix und ihr Einfluss auf die Molekülbildung. Der Methodenansatz MAS zur Fluorbestimmung ist ein Bestandteil der aktuellen Forschung und in Zukunft werden ohne Zweifel weitere Anwendungsfelder für dieses spannende und einmalige Verfahren erschlossen werden.



Abb. 2: contraAA 800 G/D mit Probengeber AS-GF

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 7: Überblick zu verwendeten Geräten, Zubehören und Materialien

Artikel	Bestellnummer	Beschreibung
contraAA 800 G	815-08001-2	HR-CS AAS für Graphitrohrtechnik
contraAA 800 D	815-08002-2	HR-CS AAS für Flammen- und Graphitrohrtechnik
Graphitrohr mit PIN-Plattform	407-A81.025	Graphitrohr mit PIN-Plattform, pyrolytisch beschichtet (10 Stk.)
Probengefäße 5 ml	407-230.073	PP-Probengefäße, 5 ml (10 Stk.)
Probengefäße 1,5 ml	407-218.852	Polystyrolgefäße 1,5 ml (1000 Stk.)

Referenzen

- [1] An optimized Method for PFAS analysis using HR-CS-GFMAS via GaF detection, Fabian Simon, Marcus von der Au, Lennart Gehrenkemper, Björn Meermann, Talanta 281 (2025)
- [2] The use of high resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR -MAS) for total fluorine determination in extractable organofluorines (EOF) Abdullah Akhdhar, Mauana Schneider, Alice Orme, Lara Schultes, Andrea Raab, Eva M. Krupp, Jonathan P. Benskin, Bernhard Welz, Jörg Feldmann, Talanta 209 (2020)
- [3] <https://www.jenawasser.de/>

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.
 Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.

Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG
 Konrad-Zuse-Straße 1
 07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
 Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
 www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Autor: KaKI/HoSI
 de · 06/2025
 © Analytik Jena GmbH+Co. KG |
 Bild S. 1 ©: AdobeStock/M. Schmitz