

**Entwicklung und Anwendung einer Ionenpaar-Chromatographie
mit makrozyklischen Polyethern zur Analyse anionischer Spezies
in aquatischen Kompartimenten**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Susanne Staub
aus Hamburg

Hamburg 2002

1. Gutachter: Prof. Dr. Arndt Knöchel

2. Gutachter: Prof. Dr. José A. C. Broekaert

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 12.07.2002

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde schwerpunktmäßig in der Zeit von Januar 1995 bis Februar 1999 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt. Von März 1999 bis März 2001 wurden schwerpunktmäßig Arbeiten im Projekt „Ortsabhängige Multielementanalyse schadstoffbelasteter Lungengewebe mit der Synchrotron-Röntgenmikrosonde“ durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. A. Knöchel danke ich für die interessante Aufgabenstellung und seine freundliche Förderung der Arbeit.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für viele, anregende Diskussionen und eine angenehme, freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Chem. Bert Anders und Herrn Dr. Dipl.-Chem. Gundolf Weseloh, die mir in zahlreichen Diskussionen wertvolle Ratschläge gegeben haben.

Herrn Weseloh danke ich außerdem für die gute Zusammenarbeit während der letzten 2½ Jahre im „Lungenprojekt“.

Den Mitarbeitern des Internationalen Oderprojekts (IOP) danke ich für ihre Hilfe bei den Probennahmen an der Oder.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie. Meinen Eltern, die mein Studium mit großem Interesse verfolgten, danke ich für ihre stetige, ideelle und finanzielle Unterstützung meines Studiums. Meinem Freund danke ich für Geduld und Verständnis bei der Anfertigung meiner Dissertation.

Abstract

Anions are important in aquatic systems as nutrients (e.g. nitrite, nitrate, phosphate, and sulphate) and toxic compounds (e.g. arsenite and arsenate).

Toxicity and mobility of an anion depend on its chemical form. Therefore, knowledge of element concentrations is insufficient and species investigations are of central importance for risk evaluation. This especially applies to toxic inorganic arsenic species, such as arsenite and arsenate, as well as to the much less toxic organic arsenic species of monomethylarsenate (MMA) and dimethylarsenate (DMA).

For their reliable determination, a practical method for separation of complex anionic mixtures as found in natural water samples was developed.

Ion chromatography with conductivity detection was used for separation of anionic species. Especially ion exchange chromatography and ion-pair chromatography which are used for multianalysis of anions were compared. For separation of arsenic anionic species, classical ion exchange chromatography is not efficient, because similar anions, such as arsenate and phosphate, are not separated.

Therefore, a special type of ion-pair chromatography was developed, which makes use of the ability of macrocyclic polyether to build selective complexes with alkali metal cations. These macrocations establish different interactions with anions.

In contrast to classical ion exchange chromatography, three additional control parameters are obtained in this special type of chromatography. These are the macrocyclic polyether, the binding possibility of cations and their accompanying anions by changing the alkali metal cation during a gradient elution as well as organic and inorganic additives.

For separation of anionic species, chemically and mechanically stabilised 5 μm ethylvinylbenzene/ divinylbenzene substrate was used, which allows short separation times with high resolution and pH stability. Substrate loading with cryptand [2.2.2]_D yielded best results. Column preparation with cryptands according to the loading principle of J. D. Lamb was verified and further developed. Optimisation of loading allowed stability to be increased from a few days to at least five months.

The sodium cation combines the advantages of short retention times and sufficient separation. An increase in concentration of the mobile phase results in shorter retention times.

Influences on anion retention by the kind and concentration of the mobile phase are greater than influences by flow rate and temperature.

Addition of propanol, ethanol and methanol cause a decrease in retention times of anions with increasing solvent polarity. These solvents stabilise both anions and cations by solvation. Thereby, interactions between macrocations and anions are smaller and the anions elute faster.

In contrast to this, dipolar aprotic acetonitrile just as dimethylformamide (DMF), dimethylsulphoxide (DMSO), and tetramethylurea (TMU) cause no decrease in anion retention.

They solvate anions only by weaker dispersion forces compared to hydrogen bonding. As a result, interaction between macrocations and anions are greater and anions elute more slowly. Of all organic additives used, methanol had the greatest influence on anion retention, but more than 10% solvent destroys the column loading.

Inorganic additives have not yet been studied in special ion-pair chromatography. In particular, addition of carbonate results in

- Remarkable shortening of anion retention,
- Shortening of retention time differences between anions with different valences, and
- Sufficient separation of similar anions (e.g. arsenate and phosphate).

Carbonate, a bidentate ligand, can interact with two macrocations. Therefore, anions are displaced and eluted earlier. ¹⁸F-labelling of aliphatic compounds through nucleophile substitution and aromatic compounds through Balz-Schiemann reaction also reflected the modification of a system through carbonate.

The column capacity can be varied during the course of separation by changing the cation (gradient elution). Soft anions like iodide and thiocyanate as well as MMA and DMA, which strongly interact with macrocations, are eluted at the end of a gradient elution.

With combinations of gradients with inorganic and organic additives, separations of similar anions in complex matrices are possible. Optimal is a 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH gradient with 5 mM sodium carbonate. This allows the determination of all relevant water-soluble anionic arsenic species. Inorganic arsenic species, such as arsenite and arsenate, as well as the organic arsenic species MMA and DMA can be determined besides the standard anions.

Analysis of natural water samples, e. g. ground and drinking water, pore water from sediment profiles as well as pit water, demonstrated the practical applicability of this method.

Analysis of low-loaded water, such as ground and drinking water, showed that small amounts of fluoride, nitrate, and phosphate are detectable.

Phosphate and arsenate are determinable besides high sulphate concentrations, as shown by the analysis of pore water from sediments of the Odra river.

Nutrient concentrations in the examined pore water are higher than Polish and German quality aims. Sources are agriculture and municipal and industrial point sources.

Nitrate and sulphate concentrations suggest that the sediment was dislocated because of the flood in 1997. Sediment profiles from May 2000 showed that this influence decreased in the last three years.

Examination of pit water finally revealed that the developed ion-pair chromatography permits the determination of water-soluble arsenic anionic species and standard anions even in this complex matrix without problems.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	3
2	ANIONEN IN AQUATISCHEN KOMPARTIMENTEN	3
2.1	Eigenschaften und Verhalten ausgewählter anionischer Spezies	3
2.1.1	Bromat und Bromid	3
2.1.1.1	Bedeutung	3
2.1.1.2	Verhalten in der Umwelt	3
2.1.1.3	Toxikologie.....	3
2.1.2	Chlorid	3
2.1.2.1	Bedeutung	3
2.1.2.2	Verhalten in der Umwelt	3
2.1.2.3	Toxikologie.....	3
2.1.3	Chromat	3
2.1.3.1	Bedeutung	3
2.1.3.2	Verhalten in der Umwelt	3
2.1.3.3	Toxikologie.....	3
2.1.4	Fluorid	3
2.1.4.1	Bedeutung	3
2.1.4.2	Verhalten in der Umwelt	3
2.1.4.3	Toxikologie.....	3
2.1.5	Iodat und Iodid.....	3
2.1.5.1	Bedeutung	3
2.1.5.2	Verhalten in der Umwelt	3
2.1.5.3	Toxikologie.....	3
2.1.6	Nitrat und Nitrit	3
2.1.6.1	Bedeutung	3
2.1.6.2	Verhalten in der Umwelt	3
2.1.6.3	Toxikologie.....	3
2.1.7	Phosphat.....	3
2.1.7.1	Bedeutung	3
2.1.7.2	Verhalten in der Umwelt	3
2.1.7.3	Toxikologie.....	3
2.1.8	Sulfat und Sulfit.....	3
2.1.8.1	Bedeutung	3
2.1.8.2	Verhalten in der Umwelt	3
2.1.8.3	Toxikologie.....	3

2.1.9	Arsenspezies	3
2.1.9.1	Bedeutung von Arsen und seinen Verbindungen	3
2.1.9.2	Verhalten in der Umwelt	3
2.1.9.3	Toxikologie	3
2.1.9.4	Arsenspezies und -konzentrationen in der Umwelt	3
2.2	Analyse von aquatischen Kompartimenten	3
2.2.1	Verfahren zur Bestimmung von Anionen	3
2.2.1.1	Klassische Verfahren	3
2.2.1.2	Multispeziesanalysen	3
2.2.1.2.1	Kapillarelektrophorese (CE)	3
2.2.1.2.2	Ionenchromatographie (IC)	3
2.2.1.2.2.1	Prinzip der Ionenaustausch-Chromatographie	3
2.2.1.2.2.2	Prinzip der Ionenpaar-Chromatographie	3
2.2.1.2.2.3	Prinzip der speziellen Ionenpaar- Chromatographie	3
2.2.1.2.2.4	Qualitätsfaktoren chromatographischer Trennungen	3
2.2.1.2.2.5	Das IC-System	3
2.2.1.2.2.6	Stationäre Phasen in der Ionenaustausch- Chromatographie	3
2.2.1.2.2.7	Stationäre Phasen in der Ionenpaar- Chromatographie	3
2.2.1.2.2.8	Kapazität stationärer Phasen	3
2.2.1.2.2.9	Mobile Phasen in der Ionenaustausch- Chromatographie	3
2.2.1.2.2.10	Mobile Phasen in der Ionenpaar- Chromatographie	3
2.2.1.2.2.11	Detektionsarten in der Ionenchromatographie	3
2.2.1.2.2.12	Suppressoren in der Ionenchromatographie	3
2.2.1.2.2.13	DIN-Vorschriften	3
2.3	Beschreibung der Gewässergüte	3
2.4	Statistische Methoden zur Beurteilung analytischer Ergebnisse	3
2.4.1	Mittelwert und Standardabweichung	3
2.4.2	Statistische Prüfmethode	3
2.4.3	Kalibrierung eines Analysenverfahrens	3
2.4.4	Qualitätsregelkarten	3

3	ENTWICKLUNG UND ANWENDUNG EINES ANALYSENVERFAHRENS ZUR ANALYSE ANIONISCHER SPEZIES IN AQUATISCHEN KOMPARTIMENTEN	3
3.1	Entwicklung eines Ionenpaar-Chromatographiesystems mit makrozyklischen Polyethern für die Anionenanalytik	3
3.1.1	Das chromatographische System.....	3
3.1.2	Trennung und Detektion anionischer Spezies mit einem Ionenaustausch-Chromatographiesystem als Referenzverfahren.....	3
3.1.2.1	Trennung anionischer Spezies nach DIN EN ISO 10304	3
3.1.2.2	Variation der Eluentenkonzentration und der Flußrate	3
3.1.2.3	Kalibrierung des Ionenaustausch-Chromatographiesystems.....	3
3.1.2.4	Reproduzierbarkeit	3
3.1.2.5	Methodenvergleich	3
3.1.2.6	Externe Analytische Qualitätssicherung.....	3
3.1.2.7	Fazit	3
3.1.3	Entwicklung des speziellen Ionenpaar-Chromatographiesystems	3
3.1.3.1	Charakterisierung der stationären Phasen	3
3.1.3.1.1	Charakterisierung des Dionex-Trägermaterials	3
3.1.3.1.2	Charakterisierung des Merck-Trägermaterials	3
3.1.3.1.3	Fazit	3
3.1.3.2	Bestimmung der Säulenkapazität	3
3.1.3.3	Optimierung der Säulenpräparationsprozedur.....	3
3.1.3.3.1	Variation der mobilen Beladungsphase	3
3.1.3.3.2	Variation der Kryptandmenge.....	3
3.1.3.3.3	Variation der Beladungszeit.....	3
3.1.3.3.4	Fazit	3
3.1.3.4	Optimierung des Regenerierungszyklus.....	3
3.1.3.5	Isokratische Elutionen	3
3.1.3.5.1	Variation des Eluentkations	3
3.1.3.5.2	Variation des verwendeten Polyethers.....	3
3.1.3.5.2.1	[2.2.2] _D -Beladung	3
3.1.3.5.2.2	[2.2.1] _D -Beladung	3
3.1.3.5.2.3	Fazit	3
3.1.3.5.3	Variation der Eluentenkonzentration	3
3.1.3.5.4	Variation der Flußrate	3
3.1.3.5.5	Variation der Temperatur.....	3
3.1.3.5.6	Additive	3
3.1.3.5.6.1	Variation organischer Additive.....	3
3.1.3.5.6.2	Variation anorganischer Additive.....	3

3.1.3.5.6.3	Fazit	3
3.1.3.6	Gradientenelutionen	3
3.1.3.6.1	Lineare Gradientenelutionen	3
3.1.3.6.2	Stufengradient	3
3.1.3.6.3	Einfluß der Temperatur auf lineare Gradientenelutionen	3
3.1.3.6.4	Einfluß organischer Additive auf Gradientenelutionen	3
3.1.3.6.5	Einfluß anorganischer Additive auf Gradientenelutionen	3
3.1.3.7	Trennung anionischer Spezies	3
3.1.3.7.1	Trennung ausgewählter Anionen	3
3.1.3.7.2	Trennung anionischer Arsenspezies	3
3.1.3.8	Kalibrierung des Ionenpaar-Chromatographiesystems für quantitative Analysen	3
3.1.3.9	Reproduzierbarkeit	3
3.1.3.10	Methodenvergleich	3
3.2	Bestimmung anionischer Spezies in ausgewählten Wässern	3
3.2.1	Analyse von Grund- und Trinkwasser	3
3.2.2	Analyse von Porenwasser aus Sedimentprofilen der Oder	3
3.2.2.1	Probennahmen von Sedimentprofilen während der Oderprobennahmen 11/97, 5/98 und 5/00	3
3.2.2.2	Isolierung des Porenwassers	3
3.2.2.3	Bestimmung anionischer Spezies in Porenwässern	3
3.2.3	Analyse von Grubenwasser	3
4	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	3
4.1	Das chromatographische System	3
4.2	Retentionsbestimmende Parameter	3
4.2.1	Organische Additive	3
4.2.2	Anorganische Additive	3
4.3	Chromatographie anionischer Spezies	3
4.4	Anwendung des entwickelten Analysenverfahrens	3
4.4.1	Untersuchung Grund- und Trinkwasser	3
4.4.2	Untersuchung von Porenwasser aus Sedimentprofilen der Oder	3
4.4.3	Untersuchung von Grubenwasser	3
4.5	Einordnung des entwickelten Analysenverfahrens	3

5	EXPERIMENTELLER TEIL	3
	5.1 Verwendete Geräte	3
	5.2 Verwendete Chemikalien mit Sicherheitshinweisen	3
	5.3 Reinigung der verwendeten Geräte	3
	5.4 Arbeitsvorschriften	3
	5.4.1 Analysenverfahren zur Bestimmung anionischer Spezies in Sedimentkernen	3
	5.4.2 Photometrische Anionenbestimmung	3
6	ZUSAMMENFASSUNG.....	3
	6.1 Entwicklung der speziellen Ionenpaar-Chromatographie	3
	6.2 Anwendbarkeit der entwickelten speziellen Ionenpaar-Chromatographie	3
7	LITERATUR	3

1 Einleitung und Problemstellung

Anionische Spezies sind im aquatischen System einerseits Nährstoffe wie Nitrit, Nitrat, Phosphat und Sulfat [1] und andererseits Toxine wie z. B. Arsenit, Arsenat und Chromat.

Aufgrund der zunehmenden Industrialisierung und der intensiven Bewirtschaftung der Böden, wie sie für die Versorgung der Bevölkerung in Ballungsräumen notwendig ist [2], hat die Belastung der Umwelt durch Schadstoffe in den letzten Jahrzehnten stark zugenommen. Eine Folge davon ist die zunehmende Gewässerbelastung. Wasser ist jedoch für alles Leben von besonderer Bedeutung [3]. Während toxisch wirkende Umweltchemikalien (z. B. Pestizide) und Schwermetallverbindungen, die über industrielle und kommunale Einleiter sowie aus der Landwirtschaft in die Flüsse eingeleitet werden, unmittelbar auf das aquatische Ökosystem einwirken können, führen die aus den gleichen Quellen stammenden Nährsalze und leicht abbaubaren Verbindungen über Sekundärfolgen (vermehrtes Algenwachstum, mikrobiologisch gesteuerte Abbauprozesse) zu Umweltschäden (Sauerstoffmangelercheinungen, toxische Algenblüten).

Deshalb nahm das Interesse für die Bestimmung von Anionen in einer Vielzahl von für die Umwelt wichtigen Gewässern wie Flüssen und Seen sowie in Körperflüssigkeiten wie Blut und Urin schnell zu [4, 5]. Es gibt dementsprechend viele Gründe leistungsstarke und schnelle Routine-Analysenverfahren für solche Spezies wie Fluorid-, Chlorid-, Bromid-, Iodid-, Nitrit-, Nitrat-, Phosphat- und Sulfationen etc. zur Verfügung zu haben, die die Nachteile der klassischen Verfahren, d. h. große Arbeitsintensität, Zeitaufwand und Störanfälligkeit, vermeiden [4, 6].

Die Charakterisierung der Belastung von Oberflächengewässern mit toxischen Schwermetallen erfordert nicht nur ihre mengenmäßige Erfassung, sondern auch die Erfassung ihrer Verbindungsformen, insbesondere wenn sie sich durch erhöhte Mobilität oder gesteigerte Human- bzw. Ökotoxizität auszeichnen [7]. Eine herausragende Rolle spielen dabei die Organyle des Schwermetalls Arsen, die zum Teil anthropogenen Ursprungs sind, zum Teil aber auch in den Sedimenten mikrobiell oder durch Alkyltransfer gebildet werden.

Von besonderer Bedeutung sind die toxischen anionischen Spezies Arsenit und Arsenat, Monomethylarsenat (MMA) und Dimethylarsenat (DMA) sowie Chromat, die auch in sehr geringen Konzentrationen bestimmbar sein müssen. Eine Differenzierung zwischen den verschiedenen Arsenspezies ist aufgrund der Toxizitätsunterschiede für die Beurteilung des Gefährdungspotentials von erheblicher Bedeutung.

Zu ihrer Bestimmung muß eine leistungsstarke Trenntechnik mit einem empfindlichen Detektionssystem online gekoppelt werden.

Die Ionenchromatographie hat sich seit ihrer Einführung im Jahre 1975 von einer neuartigen Detektionsart für einige wenige anorganische Anionen zu einer vielseitigen Analysetechnik für ionische Spezies entwickelt [8], die sich durch Selektivität und Empfindlichkeit auszeichnet [4]. Im Bereich des Umweltschutzes liefert die Methode eine schnelle und selektive Bestimmung von Anionen wie zum Beispiel Sulfat, Nitrat und Chlorid, die für den "sauren Regen" verantwortlich sind [4, 9, 10]. Zunehmend gewinnt die Ionenchromatographie bei der Kontrolle von Nahrungs- und Genußmitteln in der Industrie an Bedeutung. Die große Zahl von Anwendungsmöglichkeiten ist Beweis für die Vielseitigkeit der Methode [88].

Im Bereich der Anionenanalytik werden monitoringmäßig erfaßte Anionen mit der nach deutschen und internationalen Normen etablierten Ionenaustausch-Chromatographie mit Online-Leitfähigkeitsdetektion analysiert. Allerdings fehlen zur Zeit noch Routineverfahren für Anionen wie z. B. Acetat, Arsenit, Arsenat, Monomethylarsenat (MMA) und Dimethylarsenat (DMA) insbesondere für die gleichzeitige Bestimmung neben den monitoringmäßig erfaßten Anionen.

Seit ihrer Entdeckung zeigen Makrozyklen wie Kronenether und Kryptanden spezielle Komplexierungseigenschaften gegenüber „harten“ Kationen und damit verbunden starke Anioneneffekte [11, 12]. Diese Fähigkeit soll in Form einer Ionenpaar-Chromatographie für die Analyse komplexer Gemische anionischer Spezies genutzt werden.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines leistungsfähigen, schnellen und praxisgerechten Analysenverfahrens für die simultane Analyse von komplexen Gemischen chemisch ähnlicher Anionen, wie sie regelhaft in Oberflächengewässern vorliegen. Insbesondere die wasserlöslichen, anionischen Arsenspezies sollen neben den Standardanionen bestimmt werden. Ihre Quantifizierung soll unter Verwendung eines Leitfähigkeitdetektors durchgeführt werden.

Die Eignung des entwickelten Analysenverfahrens soll durch die Bestimmung der anionischen Spezies in natürlichen, komplexen Wässern demonstriert werden.

2 Anionen in aquatischen Kompartimenten

Anionen spielen in aquatischen Kompartimenten einerseits als Nährstoffe wie Nitrit, Nitrat, Phosphat sowie Sulfat [1] und andererseits als Toxine wie z. B. Arsenit, Arsenat und Chromat eine bedeutende Rolle.

Der natürliche Eintrag von Anionen in das aquatische Ökosystem erfolgt in der Regel durch Verwitterungsprozesse von Mineralien und durch Mineralisierung von organischen Verbindungen. Dabei verstärken anthropogene Einflüsse den Mineralieneintrag in wässrige Systeme und erhöhen so die Anionenkonzentrationen.

Eine Ausnahme bilden Nitrat und Nitrit, die in der Lithosphäre nicht vorliegen. Der Eintrag dieser Anionen erfolgt im Rahmen des natürlichen Stickstoffzyklus durch Nitrifikation (s. Kapitel 2.1.6.2).

Grundsätzlich nimmt das Wasser auf seinem Weg eine Vielzahl von Stoffen aus der Luft, aus Gewässern und dem Boden aus unterschiedlichen Quellen auf [13, 14]. Dabei handelt es sich oft um Stoffe, die für Pflanzen, Menschen und Tiere nicht bestimmt sind und diese negativ beeinflussen [15]. Wesentliche Schadstoffquellen sind

- undichte und ungeordnete Deponien vor allem mit Altlasten (zum Beispiel aus Industriebetrieben und Haushalten),
- Straßenverkehr (z. B. Chloride aus dem Streusalz),
- intensive Landwirtschaft (Nitrate, Phosphate, Fluoride) und
- Kühlwässer (aufgrund thermischer Belastung) [16, 39].

Bei der Bewertung von Wassergütern finden die humantoxischen Stoffe besondere Beachtung. Dies erfordert eine effektive Analytik toxischer Anionen.

2.1 Eigenschaften und Verhalten ausgewählter anionischer Spezies

Bereits vor mehr als drei Jahrzehnten wurde erkannt, daß die Eigenschaften und Wirkungen eines Elements auf die Umwelt nicht ausschließlich von seiner Konzentration abhängen, sondern in großem Maße von der Form (Spezies), in der es auftritt [17, 18]. Diese Unterschiede können z. B. hinsichtlich der Oxidationsstufe, der organischen Substituenten oder auch der Komplexbildung durch nieder- oder makromolekulare Liganden bestehen und bestimmen wesentliche Eigenschaften eines Elements wie die Toxizität, die Bioverfügbarkeit, das Transportverhalten und die Persistenz [19, 20].

Die Speziesanalytik – Identifizierung und Quantifizierung einer oder mehrerer chemischer Spezies eines Elements in einer Probe – ist einerseits wegen der Abschätzung des Potentials schädlicher Spezies für die Umwelt und andererseits für die Aufklärung von Mechanismen der Biotransformation von anorganischen Spezies von Bedeutung [21].

Bei der Analyse anionischer Spezies in aquatischen Kompartimenten stellt sich die Frage nach dem Ursprung der nachgewiesenen Anionen. Dabei ist besonders interessant, ob es sich um einen geogenen oder anthropogenen Ursprung handelt. Deshalb wird im folgenden ein kurzer Überblick über die Bedeutung sowie geogene und anthropogene Quellen einiger wichtiger Anionen gegeben.

Die Beschreibung ausgewählter Beispiele für Anionenwirkungen soll die Bedeutung einer leistungsstarken Anionenanalytik in aquatischen Kompartimenten weiter unterstreichen und einen Eindruck über die vielfältigen Wirkungen gerade von anionischen Spezies in diesen Systemen vermitteln.

2.1.1 Bromat und Bromid

Bromidionen kommen in sehr geringen Mengen in vielen natürlichen Wässern vor. In Industrie-Abwässern sind höhere Konzentrationen möglich. Bromidionen befinden sich im Wasser fast immer neben einem wesentlich größeren Gehalt an Chloridionen.

Bromationen entstehen bei der Behandlung bromidhaltiger Wässer mit Ozon.

2.1.1.1 Bedeutung

Der Name ist abgeleitet vom griechischen Wort bromos = Gestank.

Bromide sind schon im 19. Jahrhundert als Sedativa bei Erkrankungen des Nervensystems eingesetzt worden. Offensichtlich ist eine Modifizierung des transmembranen Ionengleichgewichts möglich. Genauere Details zur molekularen Wirkung von Bromidionen auf Ionenkanäle und -Pumpen sind jedoch nicht bekannt [22].

Bereits zu Beginn der 80er Jahre wurde die Bildung von Bromat aus Bromid beim Einsatz von Oxidationsmitteln in Zusammenhang mit der Desinfektion von Meerwasser mit Chlor und Ozon diskutiert und wird zunehmend populärer. Nach Y. Kurokawa [23] wird für das Bromation eine kanzerogene Wirkung auf den Menschen vermutet [24, 25]. Die Konzentrationen an Bromat sind in ozonisierten Wässern stets deutlich höher als in gechlorten Wässern [26].

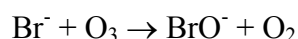
2.1.1.2 Verhalten in der Umwelt

Der geogene Eintrag in die Gewässer erfolgt in der Regel durch Lösen von Salzen.

Der anthropogene Eintrag von Bromid kann durch den bergmännischen Abbau von Kalisalzen und Kohle sowie durch industrielle Einflüsse, z. B. bei der Sodaproduktion, entstehen [27].

Der Bromidgehalt eines Wassers spielt bei der Aufbereitung von Flußwasser durch Ozonisierung eine Rolle. Die Ozonisierung, die heute in vielen deutschen Wasserwerken zur chemischen Oxidation anorganischer und organischer Wasserinhaltsstoffe eingesetzt wird [26, 28], führt in der Regel zur Bildung von Bromat.

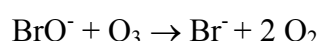
Zunächst wird Bromid durch Ozon zum Hypobromit oxidiert:



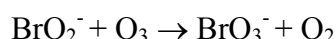
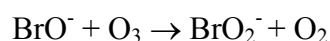
In wäßrigen Lösungen steht das Hypobromit-Anion in einem chemischen Gleichgewicht mit der Hypobromigen Säure:



Da der pK_s -Wert der Hypobromigen Säure etwa 9 beträgt, liegt das Gleichgewicht weit auf ihrer Seite. Sie reagiert nicht mit Ozon, kann aber organische Desinfektionsnebenprodukte bromieren. Das Hypobromit-Ion kann in einer Folgereaktion mit Ozon entweder zu Bromid und Sauerstoff



oder aber über die Zwischenstufe des Bromits weiter zu Bromat reagieren [26, 29]:



Die gebildete Menge an Bromat ist damit von der Ozonmenge und der Bromidkonzentration im Wasser abhängig. Außerdem hängt die Bromatbildung von der Temperatur und dem pH-Wert ab [30].

2.1.1.3 Toxikologie

In der Trinkwasserverordnung sind keine Grenzwerte für Bromid und Bromat im Trinkwasser beschrieben.

Da aber toxikologische Untersuchungen Hinweise auf eine kanzerogene Wirkung des Bromations ergaben [23, 31], wurden verschiedene Grenzwerte für die maximale Bromatkonzentration im Trinkwasser diskutiert. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) fordert einen Richtwert für Bromat in Trinkwasser von 25 $\mu\text{g/L}$ [32]. Der von der Europäischen

Union (EU) vorgeschlagene Grenzwert für Bromat von 10 µg/L [33] ist nach der neuen Trinkwasserverordnung ab 1.1.2008 gültig. Vom 1. Januar 2003 bis zum 31.12.2007 gilt der Grenzwert von 25 µg/L [34].

2.1.2 Chlorid

Chloridionen sind in nahezu allen natürlichen Wässern enthalten. Ihre Konzentration ist abhängig von den geologischen und örtlichen Verhältnissen.

2.1.2.1 Bedeutung

Der Name ist abgeleitet vom griechischen Wort chloros = gelbgrün, der Farbe des Chlorgases.

Chlorid kommt in Mineralien als "Steinsalz" ("Halit", Natriumchlorid, "Kochsalz") NaCl in mächtigen Lagern vor allem in der norddeutschen Tiefebene, in Galizien, im Salzkammergut, in den USA und im Ural-Emba-Gebiet vor [35]. Diese 200 - 250 Millionen Jahre alten Lager entstanden durch Abschnürung und Eintrocknung vorzeitlicher Meeresteile.

Die Steinsalzlager waren nach der völligen Eintrocknung mit einer Kalisalz-Schicht bedeckt, weil sich das leichter lösliche Kaliumchlorid später abschied als das schwerer lösliche Natriumchlorid. Nur zum Teil, zum Beispiel in der norddeutschen Tiefebene, blieben die Kalisalzlagerstätten erhalten [36].

In den Weltmeeren ist Chlorid ein Hauptstoff (> 10 mg/L). Meerwasser enthält etwa 19.4 g/L Chlorid [37], wovon 2.9 % Alkalichloride und 0.3 % Magnesiumchlorid sind [35].

Organismen, die in den Meeren leben, benötigen in der Regel diese hohen Chloridkonzentrationen, weil sich ihr Stoffwechsel daran angepaßt hat.

Manche Binnenseen ohne Abfluß, wie z. B. das Tote Meer, stellen mit ca. 27 g/L Chlorid recht konzentrierte Kochsalzlösungen dar [36].

2.1.2.2 Verhalten in der Umwelt

Der geogene Chlorideintrag in die Gewässer erfolgt in der Regel durch Auflösen von Steinsalz und Kalisalz. Deshalb treten besonders in der Nähe von Salzlagerstätten und in Küstennähe erhöhte Chloridgehalte auf.

Chlorid kann anthropogen durch den bergmännischen Abbau von Stein- und Kalisalzen sowie durch kommunale Abwassereinflüsse, z. B. durch Verwendung von Streusalz und Wasserenthärtungsanlagen, eingetragen werden.

Der Mensch nimmt Chloridionen hauptsächlich als Kochsalz auf und benötigt diese u. a. für die Salzsäure-Produktion (0.3- 0.5 % HCl) im Magen [38]. Salzartiger Geschmack wird etwa ab Konzentrationen von mehr als 100 mg/L wahrgenommen.

2.1.2.3 Toxikologie

Chloridionen sind ein Zellgift für Pflanzen und schädigen biochemisch aktive Teile. Dies zeigt sich zum Beispiel bei der Braunfärbung letztjähriger Nadeln von Nadelhölzern und einem verspäteten Frühjahrsaustrieb [39].

Der Grenzwert für Chlorid im Trinkwasser beträgt nach der Trinkwasserverordnung 250 mg/L [40]. Ab Konzentrationen von mehr als 400 mg/L Chlorid (> 660 mg/L NaCl) wird Wasser ungenießbar.

2.1.3 Chromat

Chrom tritt in sauren wäßrigen Lösungen an der Luft bevorzugt in dreiwertiger Form als hydratisiertes Cr^{3+} auf. In sechswertiger Form kommt es als Chromat CrO_4^{2-} oder Dichromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ vor.

Da dreiwertiges Chrom bei pH 7 als schwer lösliches Hydroxid vorliegt und nur in Spuren komplexiert vom Organismus aufgenommen und verwendet werden kann, sind die seit Beginn der industriellen Verwendung als stark hautreizend bekannten Chromate, die seit längerem im Verdacht stehen aufgrund ihres Oxidationspotentials und ihrer leichten Durchdringung von biologischer Membranen für den Menschen kanzerogen zu sein, von größerer Bedeutung [22, 41].

2.1.3.1 Bedeutung

Chrom erhielt seinen Namen aufgrund der vielfältigen Farben seiner Verbindungen (gr. chromos = Farbe). Chromhaltigen Mineralien kommen hauptsächlich in Südafrika, Neukaledonien und Kleinasien vor [36].

Dreiwertiges Chrom wurde 1959 als essentielles Spurenelement erkannt. Die heute am besten belegte Funktion betrifft die Beteiligung eines Chrom(III)-enthaltenden Glucosetoleranzfaktors (GTF) an der optimalen Wirkung von Insulin [22, 41, 42].

2.1.3.2 Verhalten in der Umwelt

Chrom wird als Chromat durch natürliche Verwitterung von Chromeisenstein (Chromit) FeCr_2O_4 und seltener von Rotbleierz (Krokoit) PbCrO_4 freigesetzt [36, 43].

Der anthropogene Eintrag von Chromat erfolgt durch Industrieabwässer, durch Kühlwässer, denen Chromat als Korrosionsschutz zugesetzt wurde, und durch Phosphordünger aus chromhaltigem Phosphorit [43].

Chrom(VI)-Verbindungen wie Chromat CrO_4^{2-} und Dichromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sind unter aeroben Bedingungen im pH-Wert-Bereich von 6.5 bis 8.5 in Gewässern die thermodynamisch stabilsten Chromspezies [36].

In Tabelle 1 sind verschiedene Chrom(VI)-Verbindungen aufgeführt, die in einem wäßrigen System abhängig vom pH-Wert auftreten können.

Tabelle 1: Gleichgewichtsreaktionen von Chrom(VI)-Spezies in wäßriger Lösung [44]

Gleichgewichtsreaktion	pK-Wert
$\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	5.9
$2 \text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	2.2
$\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCrO}_4^-$	-0.3
$2 \text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCr}_2\text{O}_7^- + \text{H}_2\text{O}$	sehr groß
$\text{HCr}_2\text{O}_7^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	-0.9

Die Gleichgewichtsreaktionen zeigen, daß Chromat in natürlichen Gewässern die relevante Spezies ist.

2.1.3.3 Toxikologie

Die seit Beginn ihrer industriellen Verwendung als stark hautreizend bekannten Chrom(VI)-Verbindungen in Form der Chromate sind giftig und sensibilisieren die Haut.

Zink-Chromate sind als humankanzerogen und sonstige Chrom(VI)-Verbindungen als mutagen und tierkanzerogen eingestuft. Eine Ausnahme bilden die in Wasser praktisch unlöslichen Blei- und Bariumchromate [45].

Vergiftungen mit Chromat können durch eine orale Aufnahme oder durch Hautkontakt entstehen. Kennzeichen einer oralen Vergiftung sind entzündliche Reizungen des Magen-Darmtrakts aufgrund der oxidierenden Ätzwirkung. Die orale Aufnahme von 2- 5 g wirkt tödlich.

Beim Umgang mit Chromaten kann eine Sensibilisierung auftreten, die eine Chromat-Allergie hervorruft, welche auch als Maurereczem bezeichnet wird, da sie aufgrund von Chrom-Spuren im Zement bei Zementarbeitern auftritt [45].

Kennzeichen einer chronischen Vergiftung aufgrund der kanzerogenen Wirkung der Chromate ist die Entartung von Hautverletzungen.

Chromate können Membranschränken aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zum Sulfat überwinden und bis in den Bereich des Zellkerns gelangen, wenn sie nicht schnell genug

reduziert werden, und dort durch ihre Oxidationswirkung Schädigungen im Zellkern hervorrufen.

Sowohl die während der Reduktion durchlaufenen substitutionslabileren und stärker oxidierenden Zwischenstufen des Chroms (+IV, +V) als auch die dabei produzierten Radikale greifen direkt an der DNA an und können Vernetzungen und Bindungsbrüche mit der Konsequenz fehlerhafter Genexpression erzeugen [22].

2.1.4 Fluorid

In geringen Konzentrationen sind Fluoride weit verbreitet und in fast allen Wässern enthalten. Ihre Konzentration hängt von den hydrogeologischen Verhältnissen und der Wassertemperatur sowie vom pH-Wert ab und wird außerdem durch den Einfluß anderer Ionen auf die Lösungsverhältnisse bestimmt.

2.1.4.1 Bedeutung

Das Fluoridion wurde 1972 als essentiell eingestuft [22]. Der Name ist abgeleitet von dem lateinischen Wort fluor = Fluß, denn das bedeutende Fluormineral, Flußspat (Calciumdifluorid), dessen Hauptvorkommen in Afrika und Europa liegt, wurde bereits im Mittelalter den Erzen als Flußmittel zugesetzt.

Reines Calciumdifluorid (optischer Spat) wird in der optischen Industrie für Linsen und Prismen verwendet [35]. Fluoride finden außerdem als Desinfektionsmittel in Wäschereien, Brauereien und Brennereien Verwendung [46].

2.1.4.2 Verhalten in der Umwelt

Der geogene Eintrag von Fluorid erfolgt durch Verwitterung von Flußspat CaF_2 , Kryolith Na_3AlF_6 , Fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, Topas $(\text{Al}_2\text{F}_2)[\text{SiO}_4]$ und Chiolith $\text{Na}_5[\text{Al}_3\text{F}_{14}]$ [36].

Signifikante anthropogene Quellen sind die Aluminiumverhüttung und Phosphatdünger aus Phosphorit, der 3- 3.5 % Fluoride enthält [43].

In Grund- und Oberflächengewässern liegt die Fluoridkonzentration in der Regel unter 1 mg/L [47]. Meerwasser enthält etwa 1.3 mg/L [37], Süßwasser rund 0.2 mg/L Fluorid [35].

Fluorid fördert die Mineralisation der Knochen durch Bildung von Fluorapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) und wird vom Menschen für den Aufbau des Zahnschmelzes benötigt [38].

Solange die Zähne wachsen, braucht der Mensch ca. 1.8 mg Fluorid pro Tag [35].

Zähne und Knochen enthalten etwa 0.001 % Fluorid [35]. In geringen Konzentrationen finden Fluoride deshalb Verwendung als Zusätze in Zahnpasta und anderen medizinischen Verabreichungen.

Wegen der Bedeutung für den Zahn- und Knochenaufbau beim Menschen werden Fluoride in einigen Ländern dem Trinkwasser zugesetzt (Trinkwasserfluoridierung). In Deutschland wird die Fluoridierung von Trinkwasser nicht praktiziert, weil nur ein geringer Teil des Trinkwassers wirklich getrunken wird und darüber hinaus eine erzwungene „Medikamentisierung“ darstellt. Außerdem ist die Fähigkeit von Fluoriden, viele (Schwer-)Metallionen zu komplexieren und damit bioverfügbar zu machen, ein Argument gegen die Fluoridierung von Trinkwasser [22].

2.1.4.3 Toxikologie

Viele Fluoride sind giftig. Bei einer Konzentration von 0.01 % setzt bereits eine Reizwirkung ein. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration darf deshalb 0.00001 % nicht überschreiten [35].

In höheren Konzentrationen können Fluoride beim Menschen Zahnschmelzveränderungen, Haarausfall und Hautentzündungen sowie eine Gesundheitsschädigung durch Knochenversprödung (Skelettfluorose [38]) hervorrufen [22] und Pflanzen in besonderem Maße schädigen [46].

Das Fluoridion gehört zu den Stoffen, die für den Menschen einen sehr schmalen bio-optimalen Konzentrationsbereich von nur einer oder zwei Zehnerpotenzen aufweisen. Deshalb ist der Umschlag von der förderlichen Aktivität zu giftiger Wirkung relativ schnell [22].

In der Trinkwasserverordnung ist für Fluorid ein Grenzwert von 1.5 mg/L angegeben [40], die World Health Organisation (WHO) gibt 1 mg/L als optimale Konzentration an.

2.1.5 Iodat und Iodid

In natürlichen Gewässern existiert Iod hauptsächlich in Form seiner Anionen Iodid und Iodat. Das Vorherrschen einer Spezies ist abhängig von der vorliegenden Redoxsituation. Unter oxidierenden Bedingungen dominiert Iodat und entsprechend Iodid unter reduzierenden Bedingungen.

Iodid ist in sauerstoffreichem Wasser thermodynamisch instabil und deshalb in natürlichen Gewässern in der Regel ein Spurenstoff (< 0.1 mg/L). Der Iodid- Gehalt resultiert dann aus dem biologischen Abbau von Iodat [48].

Meerwasser bildet eine Ausnahme, da es verhältnismäßig reich an Iod ist. Höhere Konzentrationen können außerdem in Mineralwässern, natürlichen Salzsolen oder industriellen Abwässern enthalten sein.

2.1.5.1 Bedeutung

Das schwerste und seltenste stabile Halogen wurde schon 1820 von B. Courtois aus der Asche von Meeresalgen isoliert und in der Mitte des 19. Jahrhunderts als essentieller Bestandteil höherer Organismen erkannt [22]. Der Name ist abgeleitet vom griechischen Wort *ioeides* = veilchenfarben.

Die Bestimmung von Iodid in natürlichen Wässern hat einerseits an Bedeutung zugenommen, seit Iodid-Mangel mit dem Vorkommen von Schilddrüsenveränderungen bei Säugetieren (s. Kapitel 2.1.5.3) in Zusammenhang gebracht wird [49, 50] und es andererseits als Nebenprodukt von nuklearen Reaktoren freigesetzt wird [51].

Außerdem wird die Verteilung von Iodat und Iodid als nützlich zur Charakterisierung von Wässern und zum Verständnis der marinen Umwelt beschrieben [52, 53, 54, 55].

2.1.5.2 Verhalten in der Umwelt

Das Iodid-Ion wird vom menschlichen Organismus für den Aufbau der Schilddrüsenhormone benötigt [56]. Es wird in der Schilddrüse stark angereichert und liegt dort in Form des Schilddrüsenhormons Thyroxin (s. Abbildung 2) und des noch wirksameren Triiodothyronins (s. Abbildung 1) vor.

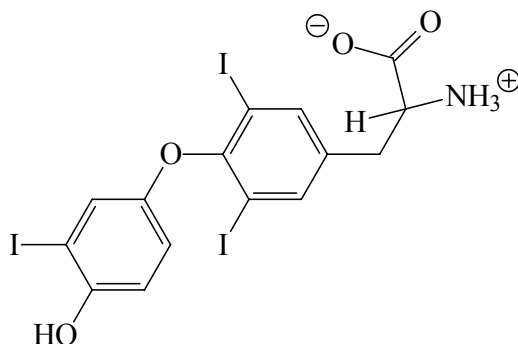


Abbildung 1: 3,5,3'-Triiodothyronin, T₃

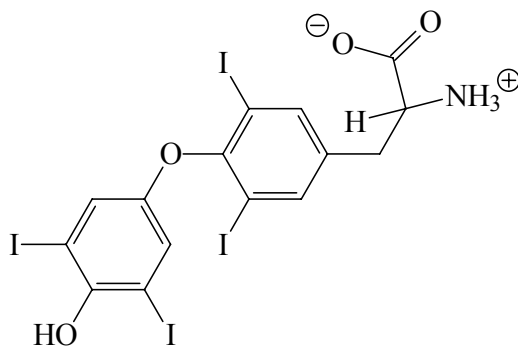


Abbildung 2: Thyroxin (3,5,3',5'-Tetraiodothyronin, T₄)

Diese hochgradige zweifache, physiologische und intramolekulare Anreicherung ist sehr bemerkenswert und hängt mit der zentralen Rolle der Thyroidhormone für die Steuerung des energetischen Metabolismus zusammen [22].

2.1.5.3 Toxikologie

In verschiedenen Regionen wie zum Beispiel in manchen Gegenden der Alpen bzw. im Erzgebirge enthält die Nahrung - speziell das Trinkwasser - zuwenig Iod. Allgemein bekannt sind die physiologischen Störungen sowohl in Bezug auf eine Unterfunktion („niedrige Lebensaktivität“: Kältegefühl, Müdigkeit) als auch in Richtung einer Überfunktion (Unruhe, Nervosität, Hitzegefühl). Als Folge einer Schilddrüsenunterfunktion tritt vermehrt eine krankhafte Vergrößerung der Schilddrüse (Kropf) als Kompensation auf mit erhöhter Neigung zur Tumorbildung [38].

Da auch der Verzehr von Seefischen und anderen Meerestieren – die einzigen Lebensmittel, die nennenswerte Mengen an Iod enthalten – den Iodmangel nicht beseitigen kann, wurde von der World Health Organisation (WHO) die Iodierung von Speisesalz empfohlen. Die empfohlene Aufnahme beträgt 180- 220 mg pro Tag [45].

2.1.6 Nitrat und Nitrit

Nitrationen kommen in allen Grund- und Oberflächengewässern in unterschiedlichen Konzentrationen vor. In höheren Konzentrationen sind Nitrationen in industriellen Abwässern enthalten. Dagegen sind Nitritationen nur in einigen Grundwässern und in vielen Oberflächengewässern in geringer Konzentration enthalten. In höherer Konzentration kommen Nitritationen ebenfalls in Abwässern vor.

2.1.6.1 Bedeutung

Nitrate kommen unter anderem in stickstoffhaltigen Düngemitteln, deren Absatz weltweit zugenommen hat [57], im Boden, wo sie durch Mikroorganismen aus stickstoffhaltigen organischen Stoffen gebildet werden, in grünen Pflanzen und in pflanzlichen Nahrungsmitteln sowie im "sauren Regen" wie auch im Trinkwasser vor [45, 46].

Nitratminerale treten dagegen nur in extremen Trockengebieten auf [45, 58].

Nitrat ist eine wichtige mineralische Stickstoffquelle für Pflanzen, die sie für die Synthese von Aminosäuren verwenden [38].

Problematisch können hohe Nitratgehalte in pflanzlichen Nahrungsmitteln wie Salat, Kohlrarten und Spinat als Folge überdüngter Kulturen sein, da sie *in vitro* und *in vivo* in Nitrit umgewandelt werden können [46].

Nitrite entstehen in der Natur als Zwischenprodukte der Nitrifikation und der Denitrifikation mit Hilfe von Nitratreduktasen. Im Speichel befinden sich erhebliche Mengen von Nitrit, die im

sauren Magensaft mit sekundären Aminen zu kanzerogenen Nitrosaminen (s. Abbildung 3) reagieren können (s. Abbildung 4) [45, 130].

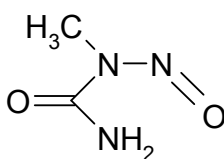


Abbildung 3: N-Nitrosomethylharnstoff (Nitrosamid)

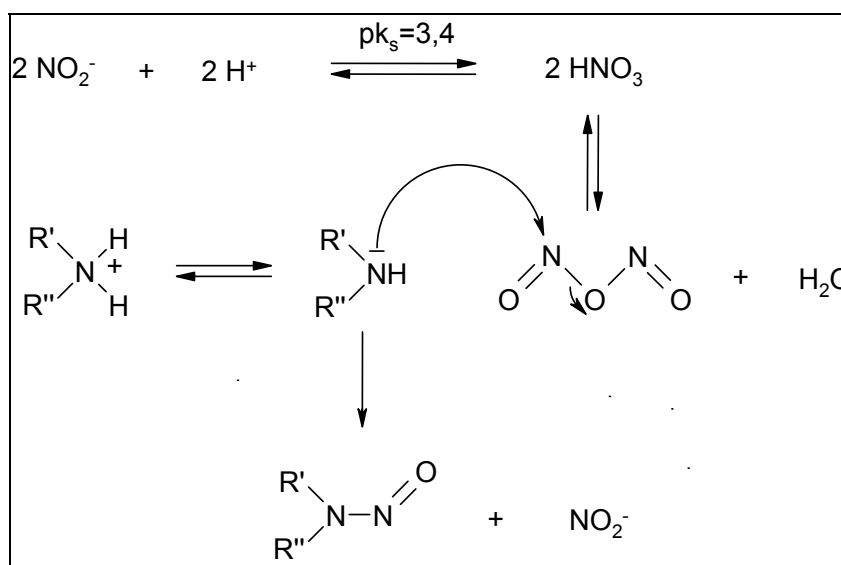


Abbildung 4: Mechanismus der Nitrosierung sekundärer Amine

Bei der Nitrosierung ist N_2O_3 das nitrosierende Agens. Es wird nur das unprotonierte Amin nitrosiert.

Der Nitratgehalt im Trinkwasser ist daher in der Bundesrepublik seit 1985 gemäß EG-Richtlinie auf 50 mg/L begrenzt. Der Richtwert beträgt sogar nur 25 mg/L [40]. Aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit gelangen Nitrate aus überdüngten Böden in das Grundwasser bzw. in Oberflächengewässer.

Nitrite finden unter anderem als Korrosionsschutzmittel und zur sogenannten Umrötung von Fleischwaren in Form von Nitritpökelsalz Verwendung [45].

Der Nitritgehalt im Pökelsalz wurde auf 4- 5g/kg Salz festgelegt [39]. Da Nitrit die Haltbarkeit des Fleisches erhöht, sind 150 mg Nitrit pro kg Fleischware zugelassen [59].

2.1.6.2 Verhalten in der Umwelt

In natürlichen Systemen ist der für biologische Prozesse zur Verfügung stehende Stickstoff ein limitierender Faktor für das Wachstum [60, 61].

Für ein Gewässer bedeutet ein zu hoher Nitratreintrag in Verbindung mit einem hohen Phosphateintrag, daß es zu einer ungehemmten Vermehrung der Biomasse kommt (Eutrophierung [46]), die oftmals bis zum Verbrauch der Sauerstoffreserven abläuft. Das Ökosystem "kippt" dann um und ist durch das Absterben der Aerobier (Fischsterben) [45, 46] und das Auftreten anaerober Bakterien charakterisiert.

Die Eutrophierung der Oberflächengewässer, die aus mehreren Quellen gespeist wird, gefährdet die Lebensgemeinschaften praktisch aller oligotrophen Ökosysteme der Binnengewässer, zum Beispiel der Bäche und Moore, und die Lebensgemeinschaften der Sammelbecken dieser Gewässer, zum Beispiel der Seen und Meere [60].

Das typische Konzentrationsverhältnis von Nährstoffen wie zum Beispiel Nitrat zu Sauerstoff in Oberflächengewässern ist in Abbildung 5 dargestellt.

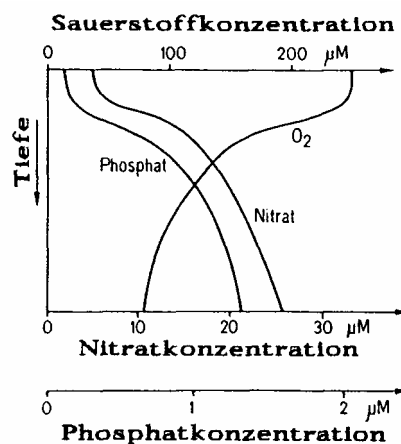


Abbildung 5: Abhängigkeit der Nährstoffkonzentrationen von der Sauerstoffkonzentration [37]

In Oberflächengewässern nehmen die Nährstoffe durch die Photosynthese ab. Während der folgenden Respiration in den tieferen Wasserschichten nehmen die Nährstoffe dagegen zu, wie Abbildung 5 zeigt.

Der natürliche Eintrag von Nitrat und Nitrit erfolgt im Rahmen des komplexen Stickstoffkreislaufs, der in Abbildung 6 dargestellt ist.

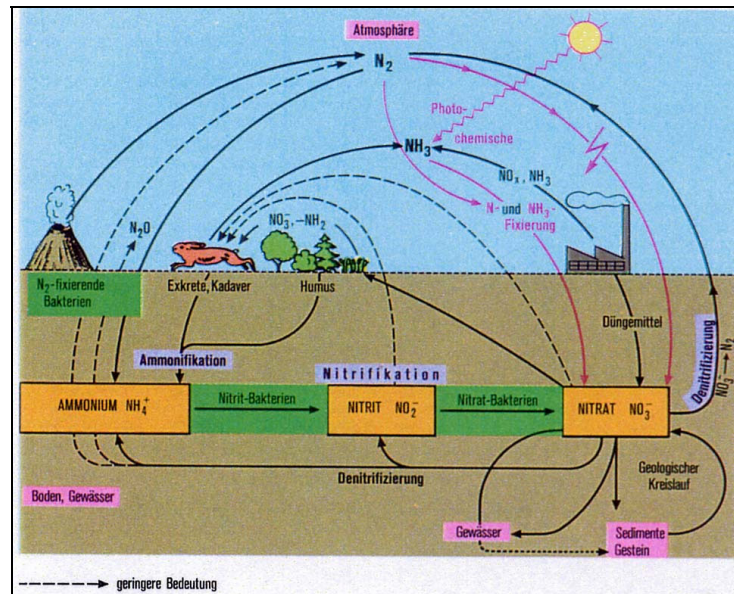


Abbildung 6: Stickstoffkreislauf [22, 39]

Im Stickstoffzyklus wird der anorganische Luftstickstoff durch stickstofffixierende Organismen in biogener Materie fixiert. Der auf diese Weise gebundene Stickstoff wird durch Abbauvorgänge vor allem von Bakterien und Pilzen in mineralischen Stickstoff überführt [39, 2].

Zunächst wird Ammonium gebildet, das unter Beteiligung von Bakterien, Blaualgen und Pilzen über Nitrit in Nitrat umgewandelt wird [62, 63].

Die letzten beiden Schritte werden als Nitrifikation bezeichnet. Weil die Umwandlung von Nitrit sehr viel schneller erfolgt als die Umwandlung von Ammonium zu Nitrit, ist die natürliche Nitritkonzentration gering.

Als Denitrifizierung wird die mikrobielle Bildung von Stickoxiden und molekularem Stickstoff aus Nitrat bezeichnet.

Ein natürlicher Eintrag von Nitrat besteht in der Verwitterung von Natriumnitrat ("Chilesalpeter") $NaNO_3$ [36]. Für Nitrite gibt es keine nennenswerten mineralischen Vorkommen.

Aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit werden Nitrat und Nitrit anthropogen in großen Mengen in Fließgewässer eingetragen [45, 57].

Die wichtigsten anthropogenen Quellen sind die im Straßenverkehr erzeugten Stickoxide, kommunale Abwässer, feste Abfallstoffe (Gartenabfälle, Haushaltsmüll), künstliche Düngung mit mineralischem Stickstoffdünger und die mit Gülle überdüngten Böden.

Damit ist eine Anreicherung des Stickstoffpools des Bodens um jährlich 1-3 % durch Mineralisierung von Ernteresten und Gründünger der intensiven Landwirtschaft verbunden [39].

Hohe Anteile an stickstoffhaltigen Düngemitteln gelangen durch Auswaschung (Versickerung in das Grundwasser), Erosion (Transport durch Wind und Wasser des an Substrat haftenden Pflanzen-Nährstoffs) [61] und durch direkten Eintrag (belasteter Niederschlag, Einfall von Laub, tierische Exkremente, Düngung von Fischteichen etc.) in die Gewässer [57].

In Abbildung 7 sind Stickstoff-Spezies in Abhängigkeit vom Redoxpotentials E_H und pH-Wert dargestellt.

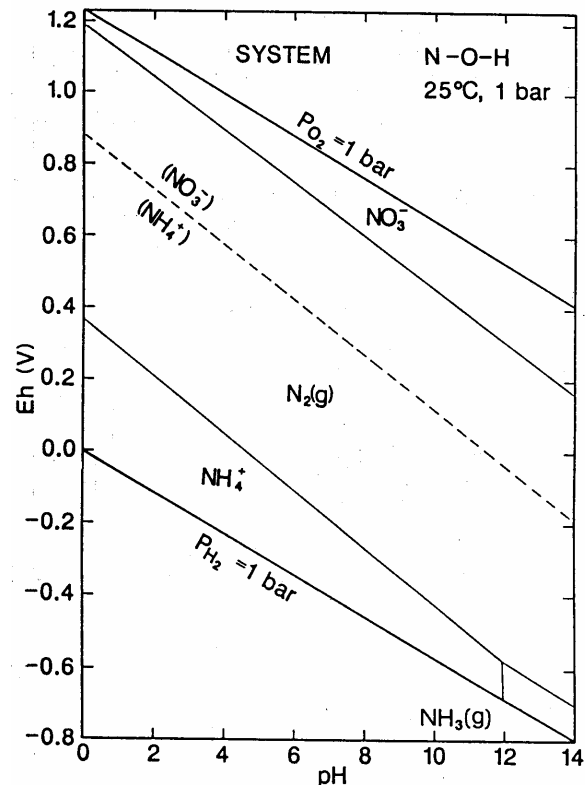


Abbildung 7: E_H -pH-Diagramm für Stickstoffverbindungen [64]

$$[NO_3^-] + [NO_2^-] + [NH_4^+] = 10^{-3} \text{ mol}; [N_2(aq)] = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}; p_{N_2} = 0,78 \text{ atm}$$

Bei pH 7 ist gasförmiger Stickstoff für den größten Bereich des Redoxpotentials die stabilste Spezies. Bei einem negativen Redoxpotential wird das Ammonium-Ion die stabilste Spezies und bei einem Redoxpotential > 1 Volt dominiert das Nitration. Daß jede der in Abbildung 7 dargestellten Spezies innerhalb eines Bereichs des Redoxpotentials dominiert, scheint ein Zeichen für den beobachteten, sehr mobilen Charakter des Stickstoff-Zyklus zu sein [37].

2.1.6.3 Toxikologie

Nitrat und Nitrit sind besonders für Säuglinge, aber auch für Erwachsene gesundheitsschädlich. Dabei ist Nitrat selbst kaum giftig. Die Toxizität ergibt sich aber aus der Reaktionskette Nitrat -

Nitrit - N-Nitroso-Verbindungen, weil Nitrat enzymatisch schnell im menschlichen Organismus in Nitrit überführt wird [39].

Nitrit kann Hämoglobin, den Sauerstoffüberträger im Blut, zu Methämoglobin oxidieren [56], das nur beim Erwachsenen durch das Enzym Diaphorase wieder reduziert wird. Beim Säugling ist kaum Diaphorase vorhanden, so daß schnell ein lebensbedrohliches Defizit an Sauerstoffüberträgern entsteht.

Merkmale für einen steigenden Methämoglobinanteil sind „Blausucht“ (Methämoglobinämie), Muskelschwäche und Puls- und Atemstörungen. Bei Anteilen von 40- 70 % an Methämoglobin tritt der Tod durch Erstickten ein [39].

Außerdem kann Nitrit mit sekundären und tertiären Aminen im Körper im sauren Magensaft zu N-Nitroso-Verbindungen wie zum Beispiel den Nitrosaminen reagieren, die nicht nur mutagen, sondern auch kanzerogen sind und deshalb bösartige Tumore erzeugen [38]. Nitrosamine gehören dadurch zu den stärksten krebserzeugenden Stoffen, denen der Mensch exponiert sein kann [130].

Deshalb gilt für Säuglinge eine Gefährdungsgrenze von 10- 20 mg Nitrat pro Liter Trinkwasser (World Health Organisation) gegenüber 50 mg Nitrat pro Liter für Erwachsene [32]. Der Grenzwert für Nitrit im Trinkwasser nach der Trinkwasserverordnung beträgt 0.1 mg/L [40].

2.1.7 Phosphat

Phosphate sind in der belebten und unbelebten Natur ubiquitär und in einem Kreislauf miteinander verbunden [65].

2.1.7.1 Bedeutung

Phosphate kommen als Erze mit marin-sedimentärem Ursprung zum Beispiel als Apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$) an vielen Orten der Erde (u. a. USA) vor [46, 65] und werden durch bergmännischen Abbau gewonnen [39].

Phosphate sind für Menschen, Tiere und Pflanzen unverzichtbar [65], da sie im Energiestoffwechsel der Lebewesen eine besondere Rolle spielen (ADP-ATP) [22, 39]. Zwei Drittel des im menschlichen Organismus befindlichen Phosphats liegt in den Knochen als Calciumphosphat gebunden vor und ist damit ein wichtiger Skelettbestandteil [22, 45, 65]. Weiteres Phosphat ist in den Nukleinsäuren RNA und DNA und in den Membranen als Phospholipide enthalten [39].

Phosphate werden im wesentlichen als Dünge- und Futtermittel sowie in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet. Allerdings beträgt in vielen Ländern (Deutschland, Schweiz, Österreich, Niederlande, Italien, Norwegen und in Übersee, besonders Japan) der Anteil an

phosphatfreien Waschmitteln inzwischen praktisch 100 %. Weltweit ist der Anteil an phosphathaltigen Waschmitteln ebenfalls rückläufig [45].

Phosphate sind aber auch in Zahncremes, Backpulver, Brühwurst, Speiseeis, Korrosionsschutzmitteln, Flammschutzmitteln, keramischen Werkstoffen und pharmazeutischen Präparaten enthalten [45, 65].

2.1.7.2 Verhalten in der Umwelt

Auch Phosphate spielen bei der Eutrophierung von Gewässern eine erhebliche Rolle (s. Kapitel 2.1.6.2). Besonders stark gefährdet sind die stehenden und langsam fließenden Gewässer aufgrund ihrer Stoffanreicherung [65].

Der geogene Eintrag der Phosphate erfolgt, wie Abbildung 8 darstellt, durch Verwitterung von Mineralien wie Apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$) und Phosphorit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [36, 39].

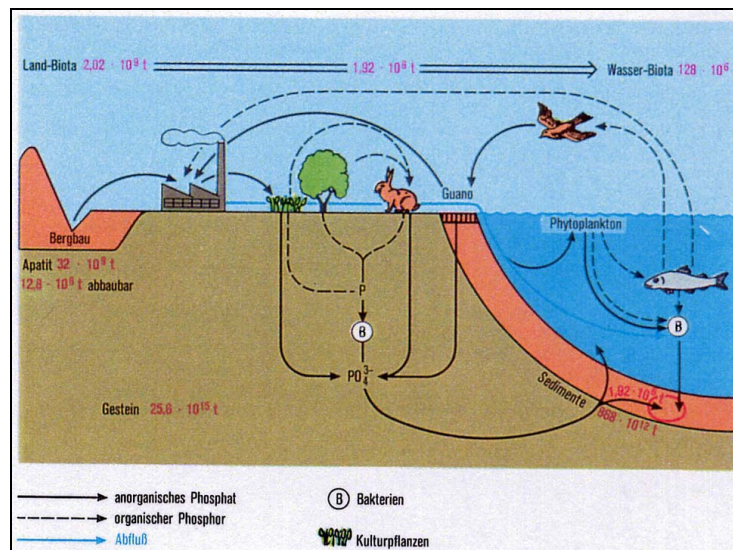


Abbildung 8: Phosphorkreislauf [39]

Der wesentliche Eintrag von Phosphat in besiedelten Gebieten erfolgt jedoch anthropogen durch menschliche und tierische Exkremente, Phosphatdünger, Reinigungsmittel und Industrieabwässer [61].

Während die Flüsse Phosphate in die Meere transportieren, speichern Seen und gestaute Fließgewässer Phosphate partiell. Das führt zu einer Bedrohung dieser Gewässer durch Eutrophierung.

Die Belastbarkeit eines Sees mit Phosphat hängt von seiner Topographie und Morphologie, dem Durchfluß und der Durchmischung sowie von seinen Nähr- und Spurenstoffgehalten ab [65].

2.1.7.3 Toxikologie

Unter gesundheitlichen Aspekten spielt Phosphat in höheren Konzentrationen eine Rolle, da es Stoffwechselhemmungen bewirkt.

Der Grenzwert für Phosphat beträgt nach der Trinkwasser-Verordnung 6.7 mg/L (entspricht 5 mg/L P_2O_5) [40].

2.1.8 Sulfat und Sulfit

Sulfationen sind in allen natürlichen Wässern enthalten, Sulfitationen dagegen von Natur aus nicht. Kommunale Abwässer enthalten ebenfalls keine Sulfitationen. Dagegen können sie in industriellen und gewerblichen Abwässern auftreten.

2.1.8.1 Bedeutung

Sulfat ist ein Hauptbestandteil in den Weltmeeren. Meerwasser enthält etwa 2.7 g/L Sulfat [37]. Sulfatkonzentrationen im Wasser sind vorwiegend auf Calciumsulfat zurückzuführen und damit geologisch bedingt [66].

Calciumsulfat kommt in der Natur als Gips $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ und Anhydrit $CaSO_4$ sowie als leicht in Blättchen spaltbares "Marienglas" ("Frauenglas") und in dem wie weißer Marmor aussehenden "Alabaster" vor [36].

Sulfite sind starke Reduktionsmittel und finden Verwendung zum Bleichen von Fasern, in der Kunstseiden-, Cellulose- und Papierindustrie, wobei besonders Calciumhydrogensulfit zur Gewinnung von Sulfit-Cellulose Bedeutung erlangt hat, ferner dienen sie als Antioxidantien, Inhibitoren, Desinfektions- und Konservierungsmittel [45].

2.1.8.2 Verhalten in der Umwelt

Der in Abbildung 9 dargestellte Schwefelkreislauf umfaßt im Vergleich zu dem Phosphor- und Stickstoffkreislauf geringere Materialmengen, weil Schwefel als Strukturbestandteil der Aminosäuren Methionin, Cystein und Cystin [56] nur in anteilig kleinen Mengen in den Organismen vorkommt.

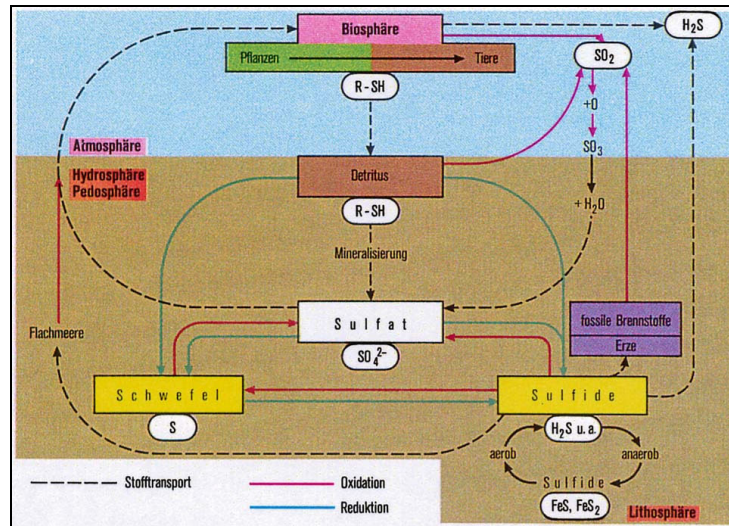


Abbildung 9: Schwefelkreislauf [39, 67]

Menschen und Tiere sind auf schwefelhaltige Aminosäuren in der Nahrung angewiesen. Pflanzen und Bakterien können dagegen oxidierte anorganische S - Verbindungen, wie Sulfat und Sulfit, als S - Quellen nutzen [38].

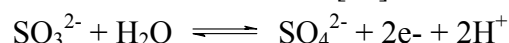
Mineralisch vorkommende Sulfate vor allem Gips (CaSO₄) und Bittersalz (MgSO₄) sind die Hauptquellen des in den Kreislauf eingeschleusten Schwefels. Der größte Teil des Schwefels bleibt dem Kreislauf durch die Zersetzung von Abfallstoffen durch Bakterien und Pilze erhalten.

Ein anthropogener Eintrag von Sulfat erfolgt über Düngemittel wie Ammoniumsulfat und Superphosphatdünger [36]. Weiterhin kann es über Industrieabwässer und Grubenwässer (durch Oxidation von Sulfiden) ins Wasser gelangen.

2.1.8.3 Toxikologie

Der Grenzwert für Sulfationen beträgt nach der Trinkwasserverordnung 240 mg/L [40]. Konzentrationen ab 500 mg/L können geschmacklich nachgewiesen werden und haben eine leicht abführende Wirkung. Darüber hinaus können Effekte in der Lebensmittelzubereitung, wie z. B. das Ausflocken von Kaffeesahne, auftreten.

Beim Menschen findet die Sulfit-Entgiftung in der Leber statt. Die Umwandlung von Sulfit zu Sulfat erfolgt hier katalysiert durch die Sulfit-Oxidase [22]:



2.1.9 Arsenspezies

Arsen ist aufgrund seines natürlichen Vorkommens und wegen anthropogener Emissionen in der Umwelt verbreitet [68]. Da Toxizität, Mobilität und Bioverfügbarkeit des Arsens von seiner chemischen Form, insbesondere der Oxidationsstufe, abhängen, ist die Kenntnis der Gesamtkonzentration nicht ausreichend und Speziesuntersuchungen der Arsenverbindungen sind für die Risikobewertung von zentraler Bedeutung [69].

2.1.9.1 Bedeutung von Arsen und seinen Verbindungen

Der Name ist abgeleitet von dem griechischen Wort arsenikos = kühn und bezieht sich auf die Reaktionsfähigkeit von Arsensulfiden mit Metallen [35].

Anorganische Arsenverbindungen wie die Mineralien Realgar ("Rauschrot" As_4S_4) und Auripigment ("Rauschgelb" As_2S_3), kannte man schon vor und in der Antike und benützte sie u. a. als Haarentfernungs- und Schminkmittel.

Schon Aristoteles kannte die giftige Wirkung von Realgar, die auf seiner durch Verwitterung bedingten Umwandlung in Auripigment und Arsentrioxid (Arsenik, As_2O_3) beruht.

Im Mittelalter und in der Renaissance waren Arsenverbindungen, im wesentlichen Arsentrioxid, als Mordgifte verbreitet. Der sehr empfindliche Arsennachweis (Arsenspiegel) durch Marsh (1836), mit dem Spuren von Arsen auch in Leichenteilen nachgewiesen werden konnten, verringerte die Verbreitung solcher Anwendung [130].

Das Färben von Tapeten mit „Pariser Grün“ ($\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$), „Schweinfurter Grün“ ($3 \text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) und Auripigment wurde bereits Anfang des Jahrhunderts eingestellt, nachdem aus feuchten Wänden Gas ausdampfte und mysteriöse Vergiftungen verursachte. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts wies Gosio nach, daß eine Reihe von Schimmelpilzen aus Arsenit flüchtige Arsenverbindungen freisetzen können [70]. Dieses „Gosio-Gas“ wurde zunächst für Diethylarsin gehalten [71], ehe Challenger es als Trimethylarsin identifizierte, das über Dimethyl- und Methylarsinanionen als Zwischenstufen gebildet wird [72].

McBride und Wolfe wiesen 1971 nach, daß auch Bakterien, z. B. *Methanobacterium*, Arsenat biomethylieren können [73]. Die Umweltrelevanz dieser Entdeckung wurde erst klar, nachdem man Dimethylarsin auch in arsenbelasteten Haldenböden nachgewiesen hatte [74].

Paracelsus führte Arsen in die Heilmittelkunde ein, und Paul Ehrlich entdeckte 1909 das Salvarsan[®] (s. Abbildung 10) als Therapeutikum gegen Syphilis [75].

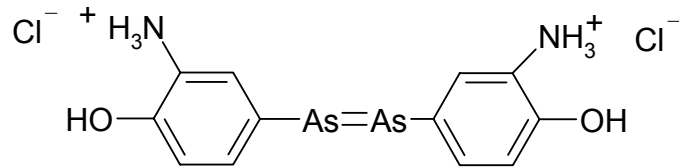


Abbildung 10: Salvarsan[®] (2,2'-Diamino-4,4'-arsenodiphenol, Arsphenamin)

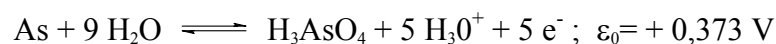
Im Ersten Weltkrieg wurde gerade vom Deutschen Reich eine große Menge sogenannter Blaukreuzkampfstoffe hergestellt. Die wichtigsten sind „Clark I“ (Diphenylarsinchlorid), „Clark II“ (Diphenylarsincyand), „Adamsit“ (Phenylarsazinchlorid) und „Lewisit“ (2-Chlorvinylarsindichlorid). Diese Stoffe sind stark hautreizend und schleimhautzerstörend. Sie wurden im Zweiten Weltkrieg zwar noch hergestellt, glücklicherweise aber nicht mehr eingesetzt [76, 77, 78, 79].

2.1.9.2 Verhalten in der Umwelt

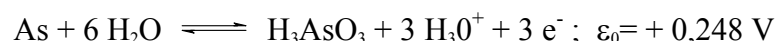
Arsen kommt in der Natur hauptsächlich als sulfidisches oder oxidisches Mineral vor. Der natürliche Eintrag von Arsen in Form von Arsenit und Arsenat erfolgt durch die Verwitterung der arsenhaltigen Mineralien [43, 113], wie zum Beispiel Arsenkies ("Giftkies", "Arsenopyrit", "Mißpickel") $\text{Fe}[\text{AsS}]$, Realgar ("Rauschrot") As_4S_4 und Auripigment ("Rauschgelb") As_2S_3 [36].

Der anthropogene Eintrag von Arsen erfolgt durch Verhüttung von sulfidischen Kobalt-, Kupfer-, Eisen-, Nickel- und Zinnerzen, durch Verbrennung von Braunkohle und anderen fossilen Brennstoffen [62], durch Gerbereien sowie durch kommunale und Industrie-Abwässer und durch Mülldeponien [43]. Industriell hergestellte Arsenverbindungen gelangten hauptsächlich als Herbizide in die Umwelt und sind seit 1974 in der Bundesrepublik Deutschland verboten [45]. Insgesamt ist die anthropogene Freisetzung von Arsen durch Verhüttung, Verbrennung usw. mit 78 000 Tonnen/Jahr weltweit sehr hoch, verglichen mit 2 800 Tonnen/Jahr durch natürliche Freisetzung über vulkanische Aktivität [126, 128].

In stark oxidierenden Säuren, wie z. B. in konzentrierter Salpetersäure oder in Königswasser, wird Arsen bis zur Oxidationsstufe +V oxidiert:



In weniger starken Oxidationsmitteln, wie z. B. in verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure, findet die Oxidation nur bis zur Oxidationsstufe +III statt:



In wäßrigen Umweltkompartimenten liegt anorganisches Arsen in Form der Anionen Arsenit und Arsenat vor.

In schwefelreichen Böden und Sedimenten werden aufgrund seiner Thiophilie zudem die schwefelanalogen Anionen Thioarsenit und Thioarsenat sowie Oxothioarsenite gefunden. Im Schwebstaub der Luft werden hauptsächlich Oxothioarsenite nachgewiesen [80].

Bei den in der Umwelt auftretenden Organyle der meisten Metalle handelt es sich um Methylverbindungen. Sie entstehen überwiegend durch abiotische Methylierung des Metallions außerhalb der Zelle unter Mitwirkung methylierender biologischer Systeme bzw. Enzyme [17]. Eine Ausnahme stellen die Organyle des Arsens dar. Bei der Methylierung von Arsen handelt es sich tatsächlich um Biomethylierung.

Die mit der Biomethylierung verbundene Remobilisierung des Arsens aus Böden und Sedimenten führt in großem Umfang zu einer Ausdehnung der Arsenbelastung auf vorher unbelastete Ökosysteme mit allen damit verbundenen ökotoxikologischen Konsequenzen. Daher ist die Speziesanalytik der Arsenorganyle eine notwendige Voraussetzung, um das Gefährdungspotential rechtzeitig erkennen zu können. Dabei liegt das Hauptinteresse auf den Mono- und Dimethylderivaten, da sie einerseits durch Biomethylierung entstehen und andererseits die Spezies sind, die industriell überwiegend genutzt werden.

Die damit am häufigsten in der Umwelt auftretenden Arsenorganyle sind die Salze der Monomethylarsonsäure ($\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$), einer in Wasser löslichen starken zweibasigen Säure mit den pK_S -Werten 3.6 (pK_{S_1}) und 8.2 (pK_{S_2}), und der Dimethylarsinsäure ($(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$) [81], einem wasserlöslichen amphoterem Elektrolyt mit einem pK_S -Wert von 6.2 [82].

Sowohl Monomethylarson- als auch Dimethylarsinsäure können leicht zu den entsprechenden Arsenen reduziert werden. Die Methylarsine sind farblose Flüssigkeiten mit Siedepunkten von 2, 36 bzw. 50°C für das Mono-, Di-, bzw. Trimethylarsin [83]. Die Methylarsine ihrerseits oxidieren an der Luft leicht zu den entsprechenden Säuren.

Obwohl 10 400 Tonnen/Jahr Natriumsalze der Methylarson- und 260 Tonnen/Jahr Dimethylarsinsäure in den USA industriell als Herbizide und Entlaubungsmittel [84] sowie als Holzschutzmittel eingesetzt werden [85, 86], sind die anthropogenen Einträge in die Umwelt, gemessen an der Gesamtmenge, sehr klein und in der Regel örtlich begrenzt. Die wichtigste Quelle für in der Umwelt auftretende Arsenorganyle ist der Prozeß der Biomethylierung [87]. Neben Bakterien und Pilzen sind auch Säugetiere und der menschliche Organismus fähig, Arsenverbindungen zu methylieren.

Die Biomethylierung von Arsen durch Organismen spielt im geochemischen Kreislauf des Arsens, der in Abbildung 11 dargestellt ist, eine wichtige Rolle [88].

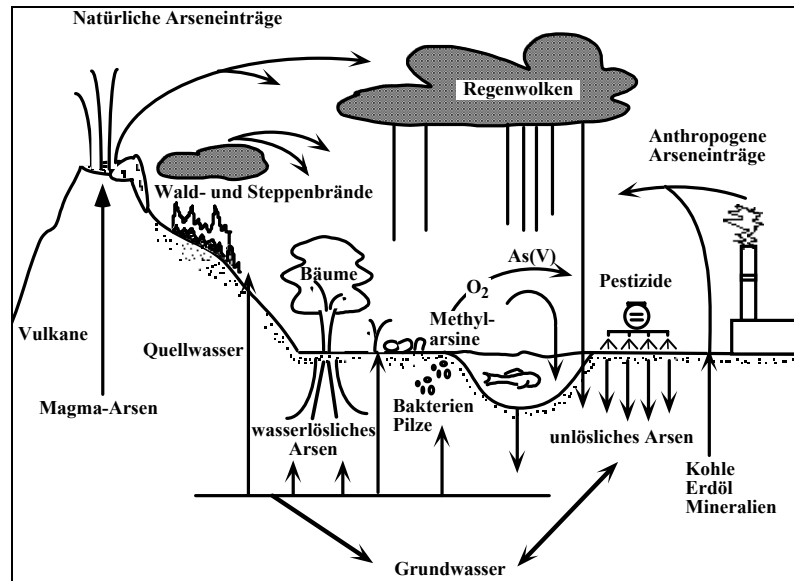


Abbildung 11: Arsenkreislauf in der Biosphäre

Die Verflüchtigung biologisch konvertierten Arsens macht neben der vulkanischen Aktivität mit etwa 60 % den Hauptanteil des natürlichen Eintrags von Arsen in die Biosphäre aus [89].

Wenn Arsenorganyle durch ihre Verwendung als Herbizide in den Boden gelangen, bilden sie überwiegend schwerlösliche Komplexe, die nur in geringem Ausmaß in das Grundwasser ausgewaschen werden können [90]. Ein Bruchteil verflüchtigt sich, was zum Transport zwischen unterschiedlichen Ökosystemen führt.

Gelangen Arsenorganyle über das Oberflächenwasser in Flüsse und Meere, stellt sich zwischen dem Wasserkörper und dem Sediment ein Adsorptions-/ Desorptionsgleichgewicht ein. In den Sedimenten können sie von Mikroorganismen durch Methylierung remobilisiert werden. Durch Verflüchtigung treten sie in die Atmosphäre über, wo sie durch den Luftsauerstoff zu Dimethylarsinsäure oxidiert werden. Dieses schlägt sich wie die anorganischen Arsenstäube durch Naß- bzw. Trockendeposition auf dem Boden bzw. der Wasseroberfläche nieder.

Beide Verbindungen, Monomethylarson- und Dimethylarsinsäure, sind gegen Licht, Sauerstoff und Wasser stabil. Sie unterliegen in der Natur keinem weiteren abiotischen Abbau. Auch von Tieren und Pflanzen können sie nicht demethyliert werden [91, 92]. Bisher hat man nur bei bestimmten Bakterien, z. B. bei *Pseudomonas sp.*, die Fähigkeit festgestellt, Organoarsenverbindungen zu Arsenat abzubauen [93, 94]. Dieser biotische Abbau (ca. 3-5% in zwei Tagen) [95] ist damit der wichtigste Weg für den Rückgang der Arsenorganylkonzentration in Böden.

Biomethylierung

Schimmelpilze gehörten zu den ersten Organismen, bei denen die Fähigkeit festgestellt wurde, Arsen zu methylieren. Challenger schlug für die Arsenmethylierung durch den Schimmelpilz *S. brevicaulis* eine alternierende Abfolge von Oxidations- und Reduktionsschritten vor, die in Abbildung 12 gezeigt ist.

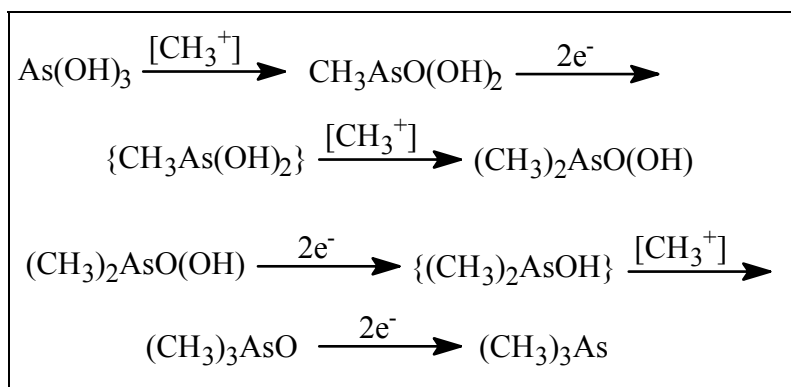


Abbildung 12: Methylierungsmechanismus nach Challenger [96]

Allerdings machte er zunächst keine Aussagen über das Methylierungs- bzw. Reduktionsmittel. Die Verwendung von verschiedenen ^{14}C -markierten Methylierungsreagenzien führte Challenger zu der Annahme, daß „aktives Methionin“ die Methylgruppe überträgt [97]. Dieses „aktive Methionin“ war kurz zuvor als S-Adenosylmethionin (SAM), das in Abbildung 13 dargestellt ist, identifiziert worden [98].

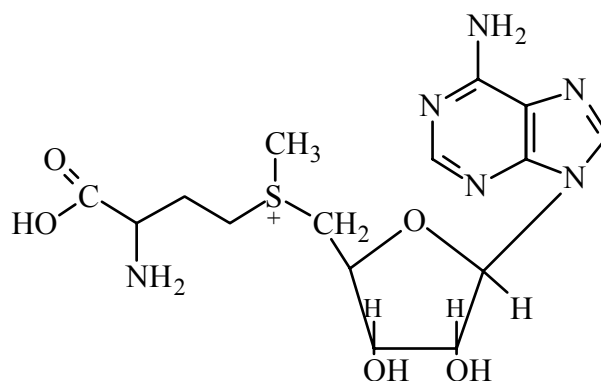


Abbildung 13: S-Adenosylmethionin

Wie die Abbildung zeigt, ist SAM ein Sulfoniumsalz und überträgt die Methylgruppe als Carbokation-Intermediat. Sein Akzeptor muß daher ein nucleophiles Zentrum sein.

Dieser von Challenger postulierte Mechanismus mit S-Adenosylmethionin als Methylgruppendonator wird durch neuere Untersuchungen bestätigt [99].

Als mögliche Reduktionsmittel nach der oxidativen Addition der Methylgruppe sind vor allem Glutathion bzw. Dithiole untersucht worden [100]. Dieses Ergebnis führt zu dem in Abbildung 14 dargestellten Modell, das die Methylgruppenübertragung im Challenger-Mechanismus konkretisiert.

Studien, in denen der Effekt der Dimethylarsinsäure- Zugabe auf das GSH/GSSG- Verhältnis in roten Blutkörperchen untersucht wurde, untermauern diesen Reaktionsmechanismus [101].

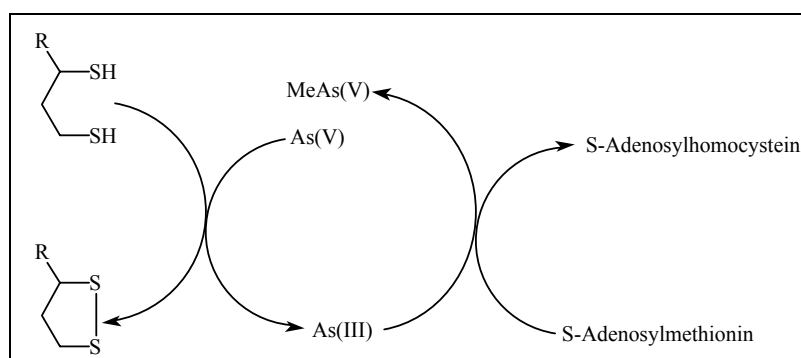


Abbildung 14: Modell der Methylgruppenübertragung auf ein Nucleophil (Arsenat)

Im Gegensatz zu den Pilzen wurden arsenmethylierende Bakterien relativ spät entdeckt. Erstmals untersucht wurden sie Anfang der 70er Jahre [73]. Seitdem sind eine Reihe weiterer methanogener und nichtmethanogener Bakterien entdeckt worden, die Arsen methylieren [102]. Unter anaeroben Bedingungen ist vermutlich Methylcobalamin, das in Abbildung 15 gezeigt ist, der Methyl donor [103]. Die Methylierung erfolgt jedoch nicht direkt, sondern über Coenzym M ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$) als Methylüberträger [104]. Der Mechanismus der Übertragung ist noch nicht geklärt, verschiedene Untersuchungen zeigen aber, daß sowohl nucleophile als auch elektrophile Mechanismen der Arsenmethylierung unter Beteiligung von Methylcobalamin und Coenzym M denkbar sind. Einige Autoren vermuten auch eine Zwischenstufe mit einer Kobalt-Arsen-Bindung. Modellsubstanzen dafür sind Verbindungen des Typs $\text{RR}'_2\text{AsCo}(\text{dmgH})_2(\text{PtBu}_3)$, in denen $(\text{dmgH})_2$ für Dimethylglyoxim und R sowie R' für $-\text{CH}_3$ steht. Diese reagieren sowohl mit CH_3I unter elektrophiler Übertragung eines Carbokations als auch mit Methyl(pyridin)cobaloxim unter nucleophiler Übertragung eines Carbanions auf das Arsen zu Trimethylarsin [105].

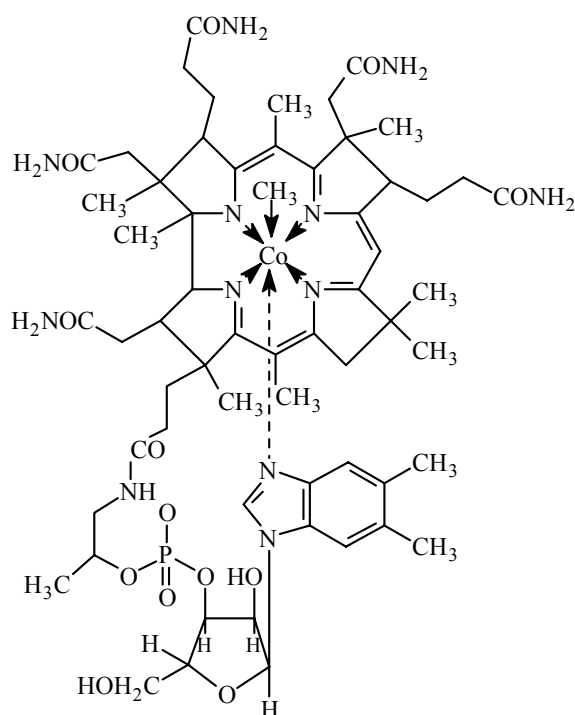


Abbildung 15: Methylcobalamin

In terrestrischer Materie und in marinen Organismen werden Arsenit und Arsenat zunächst durch Methylierungen zu MMA und DMA abgebaut [68], weshalb diese organometallischen Moleküle auch als Biomarker für Arsenbelastungen fungieren [69, 106].

2.1.9.3 Toxikologie

Die Toxizität des Arsens ist von der Verbindung abhängig. Elementares Arsen ist ebenso wie seine schwerlöslichen Verbindungen ungiftig, wird aber bei Kontakt mit dem Speichel toxisch [107]. In der löslichen Form $\text{As}(\text{OH})_3$ des Arsentrioxids ("Arseniks") As_2O_3 ist Arsen ein für Menschen schon in geringen Dosen (0.1 g Arsenik) wirksames kanzerogenes Gift [22]. Generell sind leichtlösliche anorganische Arsenspezies, die gut resorbierbar sind, als toxisch und krebserregend zu betrachten [42, 107].

Da Arsenverbindungen ubiquitär vorhanden sind, werden sie vom Menschen in geringen Mengen von 50- 100 μg täglich über die Nahrung aufgenommen. Arsen tritt im menschlichen Organismus zusammen mit Thallium in fast allen Organen auf. Trotz seiner Giftigkeit vermutet man eine essentielle Wirkung für den Menschen durch kleine Arsenmengen, weiß aber bisher nur wenig darüber [108, 109].

Im Vergleich zu den organischen Arsenverbindungen Monomethylarsonsäure (MMA) und Dimethylarsinsäure (DMA) sind die anorganischen Arsenformen Arsenit (As III) und Arsenat (As V) wesentlich toxischer [110], wie Tabelle 2 zeigt.

Dabei ist Arsenit wegen seiner Inaktivierung von Enzymen durch seine Bindung an Schwefelatome der Proteinthiolgruppen der Enzyme [111] und seiner Unterdrückung der Adenosintriphosphat (ATP)-Bildung [112] noch toxischer als Arsenat [113, 114, 115, 116].

Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zwischen Arsen und Phosphor kann Arsenat in Organismen denselben methabolischen Wegen wie Phosphat folgen [117, 118, 119] und wirkt in der Atmungskette als Entkoppler bei der oxidativen Phosphorylierung [120].

Tabelle 2: LD50-Werte für einige Arsenverbindungen

Verbindung	LD ₅₀ -Wert (Ratte) [mg/kg]
Na ₃ AsO ₃	14
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	20
MeAsO(OH) ₂	1800
Me ₂ AsOOH	2600

Bei einer um den Faktor 100 geringeren Toxizität der Arsenorganyle gegenüber den anorganischen Verbindungen ist es nicht erstaunlich, daß toxische Wirkungen dieser Verbindungen bei höheren Organismen und geringen Dosen nicht auftreten.

Sehr hohe Dosen von Dimethylarsinsäure (1500 mg/kg) verursachen jedoch DNA-Schäden in den Lungen von Ratten und Mäusen [121].

Da Arsenorganyle weniger toxisch sind und viele Organismen in der Lage sind, Arsenverbindungen zu methylieren, könnte es sich hierbei um einen Entgiftungsmechanismus der Organismen handeln [122]. Das Methylierungsprodukt wird schnell über die Nieren ausgeschieden, so daß es in der Nahrungskette nicht zur Anreicherung von Arsenorganylen kommt [123, 124].

Mit zunehmender Methylierung nimmt die Giftigkeit organischer Arsenverbindungen weiter ab [125].

Bei einer akuten oralen Vergiftung kommt es durch Gewebsödeme zu starkem Brennen in Lippen-, Mund- und Speiseröhrenbereich und anschließend zu kolikartigen Leibschmerzen mit schwerem Durchfall. Aufgrund eines starken Wasser- und Elektrolytverlustes kommt es zu Nierenversagen, Ateminsuffizienz und Krämpfen. Kennzeichen einer chronischen Vergiftung sind Entzündungen der Schleimhäute, der Augen, der Nase, des Mundes und des Magen-Darm-Trakts. Dabei treten Hautverfärbungen (Arsenmelanose) auf [107].

2.1.9.4 Arsenspezies und -konzentrationen in der Umwelt

Die weltweiten, natürlichen Emissionen von Arsen in die Atmosphäre werden auf 2 800 Tonnen pro Jahr geschätzt. Ihnen stehen 124 000 Tonnen pro Jahr Arsen aus anthropogenen Quellen gegenüber.

Die größten natürlichen Ursachen für die Mobilisierung von Arsen im globalen Kreislauf sind der Vulkanismus, die Erosion von arsenhaltigem Gestein und die Freisetzung von flüchtigen Arsenverbindungen durch Bakterien und Pilze. Anthropogene Ursachen sind die Metallgewinnung und -verarbeitung, die Verbrennung fossiler Energieträger und die Ausbringung von arsenhaltigen Pestiziden und Herbiziden [126, 127] (s. Kapitel 2.1.9.2.).

Einen Überblick über die durchschnittlichen Arsengehalte in verschiedenen unbelasteten Umweltkompartimenten gibt Tabelle 3.

Tabelle 3: Typische Arsengehalte in verschiedenen Umweltproben [128]

Umweltprobe	Background
Meerwasser	2 - 4 µg/L
Süßwasser	0,5 - 2 µg/L
Luft	1 - 50 ng/m ³
Boden	10 - 15 µg/g
Sediment	5 - 10 µg/g
Schiefer	13 µg/g
Sandstein	1 µg/g

Arsen reichert sich in der Nahrungskette an, dies wurde in den Untersuchungen von H. J. Bowen [129] gezeigt. Danach wurden in einem Gewässer im Zooplankton Arsengehalte von 6 µg/g, in Muscheln von 15 µg/g, in Garnelen von 70 µg/g, in kleinen Fischen Gehalte ab 43 µg/g bis hin zu großen Fischen mit Gehalten bis zu 188 µg/g gemessen. Im Fischgewebe wird das Arsen als Arsenobetain $[(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-]$ gespeichert [56, 130]. Säugetiermuskelfleisch ist dagegen sehr gering belastet mit Werten von 0.007- 0.03 µg/g, da effektive Entgiftungsmechanismen (s. Kapitel 2.1.9.3) vorhanden sind.

2.2 Analyse von aquatischen Kompartimenten

Ein Analysenverfahren läßt sich in folgende Arbeitsschritte gliedern [68, 131, 132]:

- 1.) die *Analysenplanung* (Formulierung der Fragestellung)
- 2.) die *Probennahme* und *Probenlagerung*
- 3.) die *Analysenmethode*
 - a) die Probenaufbereitung mit physikalischen (Filtrieren, Waschen, Trocknen, Homogenisieren) und chemischen Schritten (Veraschung, Aufschluß, Abtrennung, Anreicherung)
 - b) die eigentliche instrumentelle Messung auf Basis einer systematischen Analysenmethode
- 4.) *Datenauswertung der Signale* und *Beantwortung der Fragestellung*

Generell kann jeder Analysenschritt mit einem Fehler behaftet sein. Die größten systematischen Fehler treten vor allem bei der Gewinnung einer repräsentativen, homogenen Probe sowie bei der Probenaufbewahrung und der Probenvorbereitung auf [133]. Außerdem hängt die Fehlerträchtigkeit auch von der Konzentration, in der die zu bestimmende Substanz in der Probe enthalten ist, ab. Mit abnehmender Konzentration der zu analysierenden Verbindung steigt das Risiko für systematische Fehler, weil die Begleitmatrix dann zunehmend stört und Probenverluste sowie Kontaminationen der Probe sich stärker auswirken [131].

Im Fall aquatischer Fragestellungen muß die Probennahme der anschließenden Wasseruntersuchung und der Fragestellung methodisch angepaßt sein [131, 134]. Bei verschiedenen Wasserarten wie Grund-, See-, Fluß-, Meer-, Trink-, Regen-, industriellem Brauch- und Abwasser unterscheidet sich die Probennahme-Technik daher wesentlich.

Bei punktuellen Probennahmen ist die Gewinnung einer repräsentativen, homogenen Probe in der Regel nicht möglich [135], weil Vorgänge in der Umwelt ein räumliches und zeitliches Kontinuum darstellen.

Bei Trinkwasseruntersuchungen wird die Probennahme von Wasserproben aus geschlossenen Leitungen durchgeführt. Dabei sollte kein abgestandenes, sondern fließendes Wasser entnommen werden [134].

In jedem Fall muß eine Kontamination der Probe durch Probennahme-Geräte und Probenbehälter vermieden werden.

Bei der Probenaufbewahrung können systematische Fehler durch Verflüchtigung von Analyten, durch mikrobielle Aktivität und Wandadsorption an Probenaufbewahrungsgefäßen während des Transports und der Lagerung auftreten [131, 136]. Je höher der Anteil abbaubarer organischer Inhaltsstoffe bei gleichzeitiger Anwesenheit von biologisch aktiven Mikroorganismen ist, desto

schneller verändert sich die Wasserzusammensetzung, was Probenkonservierungen erforderlich macht. Im Gegensatz zur Temperatursenkung als Konservierungsmaßnahme kann ein Chemikalienzusatz zu Veränderungen der Probe führen. Deshalb sollten Zusätze nur angewendet werden, wenn eine spätere Analyse dadurch nicht gestört wird [134, 137, 138].

Um Fehler bei der Probennahme in aquatischen Systemen zu vermeiden, gibt es Normen für die Probennahme in verschiedenen Wasserarten auf nationaler und internationaler Ebene (DIN EN (ISO) 25 667 T2, DIN 38 402 T11/T13/T14/T15) sowie allgemeine Hinweise zur Konservierung und Handhabung von Wasserproben (DIN EN (ISO) 5667-3).

Ziel der Probenvorbereitung ist es, Überladungseffekte durch entsprechende Verdünnung der Proben zu vermeiden und störende Matrixbestandteile zu entfernen. Wie bei allen flüssigkeitschromatographischen Verfahren müssen auch in der Ionenchromatographie die zu injizierenden Lösungen partikelfrei sein, um Verstopfungen vor allem an den Fritten im Säulenkopf zu vermeiden. Für die Filtrierung von Probelösungen werden Membranfilter mit einer Porenweite von 0.45 µm verwendet [139, 140]. Dabei kann nicht ausgeschlossen werden, daß sich der Analyt verändert, da das Fließgleichgewicht zwischen Schweb- und gelösten Teilchen gestört wird [141].

2.2.1 Verfahren zur Bestimmung von Anionen

Die Anionenanalytik läßt sich in zwei große Bereiche einteilen. Zum ersten Bereich gehören die klassischen Methoden wie Photometrie und Titration, die meistens der Bestimmung einzelner Spezies dienen. Der zweite Bereich umfaßt die neueren Multispeziesverfahren, zu denen die Ionenchromatographie (IC) zählt, die neben der Kapillarelektrophorese (CE) eine der meistangewandten Techniken für die Trennung und Quantifizierung von Anionen ist.

Die Zahl der etablierten Simultanbestimmungsverfahren für anionische Spezies ist gering im Gegensatz zu der für Kationen (Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), Atomemissionsspektrometrie (AES), Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS), Röntgenfluoreszenzspektrometrie (RFA) mit Totalreflexions-Variante (TRFA) oder Synchrotronanregung (SYRFA) und Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) [5]).

Für die Bestimmung und Identifikation einzelner Ionen gibt es dagegen eine Vielzahl von Methoden [142, 143], die jedoch in der Regel zeitaufwendig und häufig störanfällig sind (s. Kapitel 2.2.1.1).

Ein Problem bei der Bestimmung von Anionen in wäßrigen Systemen ist einerseits die große Anzahl der möglichen Spezies, deren unterschiedliche Konzentrationen und andererseits eine störende Matrix.

Außerdem ist das Auftreten einiger Anionen pH- und/ oder redoxpotentialabhängig [37, 43]. Beispielhaft ist in Abbildung 16 die Abhängigkeit der Kohlensäure und ihrer Ionisationsprodukte vom E_H - und pH-Wert dargestellt.

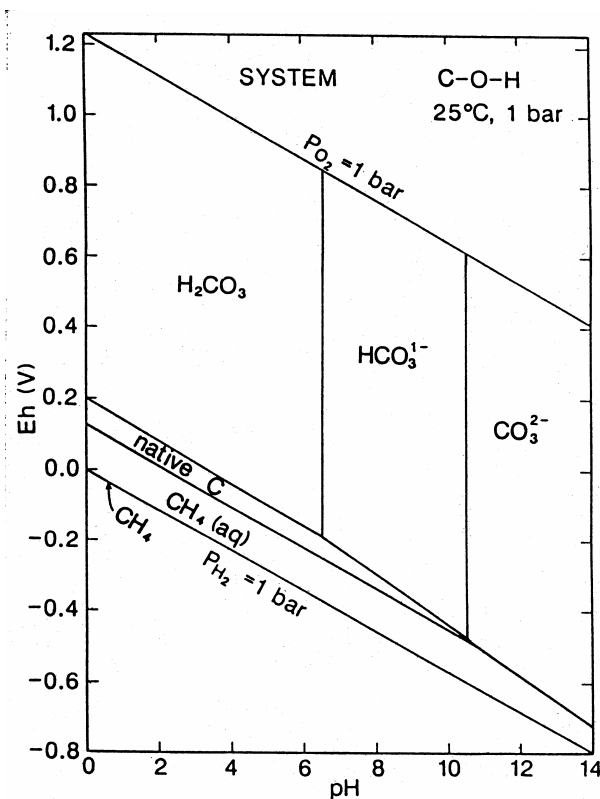


Abbildung 16: E_H - und pH-Diagramm für einen Teil des C – O – H-Systems [64]

Die wichtigste Spezies bei pH-Werten kleiner als 6,4 ist Kohlensäure. Im pH-Wert-Bereich von 6,4 bis 10,3 dominiert Hydrogencarbonat und bei pH-Werten größer als 10,3 liegt ausschließlich Carbonat vor.

Die pH-Werte in Fließgewässern liegen zwar meistens im neutralen Bereich, durch den Eintrag saurer Niederschläge können aber Redoxprozesse, zum Beispiel die Oxidation von Ammoniumionen, zu einer Absenkung des pH-Werts führen [144].

2.2.1.1 Klassische Verfahren

Eine Reihe von Verfahren zur Bestimmung von Anionen sind in den deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung [47] beschrieben. Die DIN-Normen enthalten die Standardmethoden, die bei der Routineanalytik anzuwenden sind.

Im folgenden werden die DIN-Normen für die Bestimmung von einzelnen Anionen aufgeführt:

Bestimmung von Arsen-Ionen (DIN EN (ISO) 26 596)

Arsen-Ionen werden photometrisch mit Hilfe von Silberdiethyldithiocarbamidat bestimmt. In wässriger Lösung werden Arsen-Ionen durch naszierenden Wasserstoff in gasförmigen

Arsenwasserstoff umgewandelt. Dieser bildet mit Silberdiethyldithiocarbamidat einen roten Farbstoff, dessen Intensität dem Gehalt an Arsen proportional ist. Diese Methode erlaubt die Arsen-Bestimmung im Konzentrationsbereich von 0.002- 0.1 mg/L.

Bestimmung von Fluorid (DIN 38 405 T4)

Die Fluoridbestimmung erfolgt mit einer ionenselektiven Elektrode. Es lassen sich Fluoridionen im Konzentrationsbereich von 0.2- 2000 mg/L schnell erfassen. Durch Aufkonzentrierung der Probe sind noch Mengen bis zu 0.02 mg/L bestimmbar.

Bestimmung von Chlorid (DIN 38 405 T1)

Nach Mohr [145, 146] wird die chloridhaltige Lösung im Konzentrationsbereich von 10 - 150 mg/L Chlorid mit Silbernitratlösung in Gegenwart von Chromationen titriert. Nachdem alle Chloridionen mit Silberionen als schwer lösliches Silberchlorid gebunden vorliegen, erfolgt die Endpunktsbestimmung durch das Ausfallen von rotbraunem Silberchromat. Störungen werden bei dieser Methode durch alle Ionen hervorgerufen, die wie Bromid und Iodid schwerlösliche Silbersalze bilden.

Bestimmung von Bromid und Iodid (DIN 38 405-D2/D3)

Nach P. Höfer [147] erfolgt als erstes eine Oxidation von Bromid und Iodid mit Hypochlorit zu Bromat und Iodat. Das überschüssige Hypochlorit wird mit Ameisensäure zerstört. Anschließend wird Kaliumiodidlösung und 10 %-ige Salzsäure bis zum einem pH-Wert von 3 zugesetzt. Das dabei freigewordene Iod wird mit Thiosulfatlösung titriert. Zur Bestimmung des Broms wird die verbleibende Lösung mit Salzsäure auf pH 1 eingestellt und erneut mit Thiosulfatlösung titriert. Mit dieser Methode ist eine Bestimmung zunächst von Bromid im Konzentrationsbereich von 0.01- 15 mg/L und anschließend von Iodid im Konzentrationsbereich von 0.005- 5 mg/L möglich.

Bestimmung von Nitrat (DIN 38 405 T9)

Nitrat wird photometrisch unter Verwendung von 2,6-Dimethylphenol (1,2,6-Xylenol), das in Gegenwart von Schwefelsäure zu 4-Nitro-2,6-dimethylphenol reagiert, bestimmt. Diese Methode ist zur Bestimmung von Nitrat-Stickstoff im Konzentrationsbereich von 0.1- 25 mg/L geeignet.

Bestimmung von Nitrit (DIN EN (ISO) 26 777)

Nitrit wird photometrisch unter Verwendung von N-(1-Naphthyl)-ethylendiamin bestimmt. Dafür wird Nitrit zunächst mit Sulfanilamidlösung diazotiert. Anschließend erfolgt die Kupplung mit N-(1-Naphthyl)-ethylendiamin [147]. Diese Methode erlaubt die Bestimmung von Nitrit-Stickstoff im Konzentrationsbereich von 0.005- 10 mg/L.

Bestimmung von Phosphat (DIN EN (ISO) 1189)

Orthophosphat läßt sich unter Verwendung von Ammoniummolybdat und anschließender Reduktion des entstandenen Ammoniummolybdatophosphats zu Molybdänblau photometrisch bestimmen. Der Nachweis gelingt im Konzentrationsbereich 0.1- 10 mg/L.

Bestimmung von Sulfat (DIN 38 405 T5)

Sulfat wird gravimetrisch unter Verwendung von Bariumchlorid als Fällungsmittel in salzsaurer Lösung bestimmt. Dieses Verfahren läßt sich unmittelbar auf Proben anwenden, deren Sulfatgehalt größer als 100 mg/L ist. Proben mit geringerem Sulfatgehalt müssen durch Eindampfen aufkonzentriert werden.

Bestimmung von Sulfit (DIN 38 405-D6)

Das Sulfit wird als SO₂ überdestilliert, in einer Iod-Kaliumiodidlösung aufgefangen und zum Sulfation oxidiert. Dies wird gravimetrisch unter Verwendung von Bariumchlorid als Fällungsmittel in salzsaurer Lösung bestimmt.

2.2.1.2 Multispeziesanalysen

Die ionenchromatographische Multispeziesanalyse von Anionen beschränkt sich im Spurenbereich hauptsächlich auf zwei Analysenmethoden, die Ionenaustausch- und die Ionenpaar-Chromatographie, deren Prinzipien im folgenden neben dem der Kapillarelektrophorese erläutert werden.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen zeigen, daß die mit ionenchromatographischen und herkömmlichen Analysenverfahren erhaltenen Ergebnisse vergleichbar sind [131, 148, 149, 150].

2.2.1.2.1 Kapillarelektrophorese (CE)

Die Kapillarelektrophorese ist ein elektrophoretisches Trennverfahren, das auf der Wanderung geladener Moleküle in einem elektrischen Feld beruht.

Die elektrophoretische Beweglichkeit ist der Ladung des gelösten Teilchens direkt proportional und zu den Reibungskräften, die durch die Größe und Struktur des Analyten sowie die Viskosität des Mediums bestimmt werden, umgekehrt proportional. Lösungsmiteigenschaften wie Ionenstärke, pH-Wert und Dielektrizitätskonstante sind ebenfalls von Bedeutung, da sie die effektive Ladung des gelösten Teilchens und im Falle größerer Moleküle auch deren Form und hydrodynamische Größe beeinflussen. Im Unterschied zu klassischen Elektrophoresetechniken wird jedoch in der CE ein geschlossenes System – die Trennkapillare – verwendet.

In den Kieselglaskapillaren verursachen Puffer mit pH-Werten > 3.5 eine negative Aufladung des unbeschichteten Kieselglases durch teilweise Deprotonierung der Silanolgruppen. Es kommt zur Ausbildung einer Doppelschicht, wie sie Abbildung 17 zeigt.

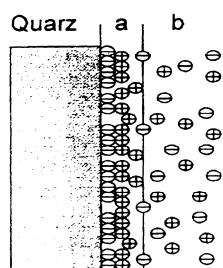


Abbildung 17: Doppelschicht in Quarzglaskapillaren
Positive Ladungsträger ordnen sich in einer starren (a) und einer beweglichen (diffusen)(b) Grenzschicht an der Oberfläche an.

Liegt ein elektrisches Feld an, so zieht das Feld die Gegenionen in der beweglichen Schicht längs seiner Achse an und bewegt so die gesamte Flüssigkeit in der Kapillare mit in Richtung der Kathode. Der dadurch erzeugte elektroosmotische Fluß (EOF) – die Bewegung einer Flüssigkeit relativ zu einer geladenen Oberfläche unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes – trägt aktiv zum Transport der Probenzonen bei, nicht aber zu ihrer Trennung. Der Transport ist stark abhängig vom pH-Wert des Puffers und den Oberflächeneigenschaften der Kapillare. [151, 152]. Positiv geladene Teilchen bewegen sich schneller durch die Kapillare als der elektroosmotische Fluß, wobei ihre Bewegung durch die elektrophoretische Anziehung zur negativen Elektrode hin beschleunigt wird.

Negativ geladene Teilchen bewegen sich dagegen langsamer als der elektroosmotischen Fluß, da sie von der negativen Elektrode zurückgedrängt werden und daher z. T. sogar in die entgegengesetzte Richtung des Lösungsmittelflusses wandern.

Neutrale Teilchen bewegen sich, sofern keine Polarisierung erfolgt, mit der Geschwindigkeit des elektroosmotischen Flusses durch die Kapillare und werden nur wenig getrennt. In solchen Fällen werden Komplexbildner oder Mizellen eingesetzt, um Ladungsunterschiede bei den Analyten zu induzieren [153].

Trotz äußerlicher Ähnlichkeiten mit der HPLC sind die meisten Formen der CE keine Chromatographie, da die Trennungen von Unterschieden in den elektrischen Eigenschaften der Analyte abhängen und nicht von Unterschieden in der Art und Weise, wie sich diese zwischen einer mobilen und einer stationären Phase verteilen [151].

Vorteile der CE sind eine höhere Flußrate der mobilen Phase, die zu kürzeren Trennzeiten führt [154] und die höhere Trennleistung, da in der HPLC zusätzliche Peakverbreiterung durch das parabolische Strömungsprofil und die Verteilungsvorgänge auftritt [155]. Allerdings wird die Peakbreite durch eine hohe Probenkonzentration verschlechtert. Ein weiterer Vorteil besteht in der leichteren Reinigung der Kapillaren. Proben mit komplexen Matrixbestandteilen können

daher zum Teil direkt injiziert werden, zumindest ist die notwendige Probenvorbereitung im Vergleich zur Flüssigkeitschromatographie (LC) stark reduziert [151].

Dagegen erlaubt die IC gegenüber der CE stabilere Retentionszeiten, die eine fehlerfreie automatische Peakidentifikation und Quantifizierung ermöglichen [156].

Außerdem sind die durch IC generierten absoluten Signalthöhen signifikant größer als die bei der CE. Das führt zu einem größeren Signal zu Untergrund Verhältnis und damit zu besseren Nachweisgrenzen [156, 157, 158].

Ein wesentlicher Nachteil der CE ist, daß aufgrund der Kapillardimensionen als Zellvolumen für eine Online-Detektion nur etwa 1 nL Probenvolumen zur Verfügung steht, was sich einschränkend auf die Nachweisgrenzen auswirkt [159]. Die Detektion ist deshalb für spurenanalytische Aufgabenstellungen oft nicht einsetzbar [152, 154]. Ein weiterer Nachteil ist die Adsorption des Analyten an der Kapillaroberfläche, was stets mit Effizienzverlusten verbunden ist [160].

Insgesamt gibt es bei der CE weniger Trennparameter, so daß es wesentlich schwieriger ist, die Selektivität zu verändern [158]. Zusätzlich ist der elektroosmotische Fluß nur schlecht zu kontrollieren [160].

Zum heutigen Zeitpunkt werden kapillarelektrophoretische Methoden vor allem im klinisch-chemischen Bereich für die Analyse biorelevanter Makromoleküle (Peptide, Proteine u. a.) eingesetzt [152]. Zunehmend wird die CE aber auch zur Bestimmung anorganischer Ionen in höheren Konzentrationen (> 100 mg/L) eingesetzt [153].

2.2.1.2.2 Ionenchromatographie (IC)

Die Ionenchromatographie gehört zu den physikalisch-chemischen Trennverfahren, die auf der Verteilung eines Substanzgemischs zwischen einer mobilen und einer stationären Phase beruhen [8].

Der Chemiker F. F. Runge gilt als Begründer der Kapillaranalyse, einer Vorläuferin der Papierchromatographie [45].

Dem Russen M. Tswett wird die Entdeckung der Chromatographie zugeschrieben. Im Jahre 1903 gelang ihm die Trennung von Blattpigmenten durch Adsorption an einer festen polaren stationären Phase und Interpretation [161, 162].

Die Anwendung der Chromatographie beschränkte sich zunächst auf Trennungen einer festen, stationären und einer flüssigen, mobilen Phase (Flüssig-Fest-Chromatographie bzw. Liquid Solid Chromatographie (LSC)).

In den 60er Jahren entwickelte sich die HPLC (High Performance Liquid Chromatographie bzw. High Pressure Liquid Chromatographie) aus der klassischen Säulenchromatographie [163, 164]. Aufgrund der Entwicklung leistungsstarker Trennsäulen mit sehr kleinen Packungsteilchen, die

auch unter hohem Druck betrieben werden können, wurde die HPLC zu einer der wichtigsten Trennmethoden der instrumentellen Analytik.

1975 wurde sie von H. Small, T. S. Stevens und W. C. Baumann auf Ionenaustauschmaterial übertragen und die Ionenchromatographie (IC) als neue analytische Methode eingeführt [165, 166]. Die Pionierarbeit bestand in der Entwicklung von reproduzierbaren Ionenaustauschermaterialien niedriger Kapazität und hoher chromatographischer Effizienz.

Die Entwicklung dynamischer Eluentsuppressoren für die Leitfähigkeitsdetektion hat entscheidend zur Vielseitigkeit der Analystechnik beigetragen.

Seit der zweiten Hälfte der 80er Jahre wurde die Entwicklung hocheffizienter Trennsäulen, die eine erhebliche Verringerung der Analysenzeiten zur Folge hatte, vorangetrieben.

Außerdem wurden ionenpaarchromatographische Techniken eingeführt, mit denen sowohl Anionen als auch Kationen getrennt und bestimmt werden können [167, 168].

In der Ionenchromatographie unterscheidet man drei verschiedene Trennprinzipien:

- ***High Performance Ion Chromatographie (HPIC)***

Das Trennprinzip der Ionenaustausch-Chromatographie basiert auf einem Ionenaustausch-Prozeß zwischen der mobilen Phase und den am Trägermaterial gebundenen Austauschplätzen. Speziell bei stark polarisierbaren Ionen tragen auch nicht-ionische Adsorptionsprozesse zum Trennmechanismus bei.

- ***High Performance Ion Chromatography Exclusion (HPICE)***

Der Trennmechanismus der Ionenausschluß-Chromatographie beruht auf dem Donnan-Ausschluß, dem sterischem Ausschluß und der Sorption. Vollständig dissoziierte Säuren werden von der stationären Phase nicht zurückgehalten, während undissoziierte Verbindungen in die Poren des Harzmaterials eindringen können, weil sie dem Donnan-Ausschluß nicht unterliegen.

- ***Mobile Phase Ion Chromatography (MPIC)***

Das Trennprinzip der Ionenpaar-Chromatographie basiert auf der Ionenpaarbildung zwischen den Analytionen und Ionenpaar-Reagenzien. Der dominierende Trennmechanismus ist die Adsorption.

Die Multispeziesanalytik von Anionen im Spurenbereich beschränkt sich hauptsächlich auf zwei dieser Trennprinzipien: Die Ionenaustausch- und die Ionenpaar-Chromatographie, deren Funktionsweise deshalb im folgenden ausführlicher beschrieben werden.

2.2.1.2.2.1 Prinzip der Ionenaustausch-Chromatographie

Das Trennprinzip der HPIC beruht auf einem Ionenaustausch-Prozeß zwischen der mobilen Phase und den am Trägermaterial gebundenen Austauschplätzen, wobei die Probenmoleküle und die Lösungsmittelmoleküle um einen Platz auf der Oberfläche der stationären Phase konkurrieren [169]. Aufgrund der verschiedenen Affinitäten zur stationären Phase verweilen die Ionen unterschiedlich lange in der Säule und können deshalb getrennt werden [170].

Die stationäre Phase besteht aus einem Polystyrolharz, das mit Divinylbenzol copolymerisiert und mit Austauschergruppen modifiziert ist.

Die Ionenaustausch-Chromatographie wird für die Trennung von Anionen und Kationen herangezogen, wobei die Austauschfunktion für die Trennung von Anionen eine quartäre Ammoniumbase und für die Trennung von Kationen eine Sulfonatgruppe ist [4].

Bei der herkömmlichen Ionenaustausch-Chromatographie sind die

- Art der stationären Phase,
- Partikelgröße,
- Geometrie der Säule,
- Art der mobilen Phase,
- Konzentration der mobilen Phase,
- Flußrate der mobilen Phase und die
- Temperatur

variabel.

2.2.1.2.2.2 Prinzip der Ionenpaar-Chromatographie

Das Trennprinzip beruht auf der Ionenpaarbildung eines der mobilen Phase zugesetzten organischen ionischen Stoffs mit einem entgegengesetzt geladenen Analyt. Dieses „Ionenpaar“ läßt sich an einer Umkehrphase chromatographieren [171, 172, 173, 174, 175, 176].

Wie bei der Ionenpaar-Extraktion lassen sich ionische Verbindungen durch den Zusatz eines geeigneten Gegenions, das starke Wechselwirkungen zum Analyt aufbaut, als Ionenpaar aus der wäßrigen in die organische Phase überführen und auftrennen [177, 178].

Da bei der Ionenpaar-Chromatographie die Selektivität der Trennung im wesentlichen durch die Art der mobilen Phase und den Zusatz eines Gegenions bestimmt wird, können sowohl anionische als auch kationische Verbindungen getrennt werden.

Die physikalisch-chemischen Phänomene, die dem Retentionsmechanismus zugrunde liegen, sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht vollständig aufgeklärt. Es werden drei verschiedene Hypothesen diskutiert:

1.) Nach C. Horvath, W. Melander und I. Molnar [179, 180] bilden die Analytionen mit den polarisierten Ionen in der wäßrigen mobilen Phase neutrale Ionenpaare, die von der unpolaren, stationären Phase zurückgehalten werden. Dagegen spricht, daß aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen durch B. A. Bidlingmeyer [181] die Bildung von Ionenpaaren in der mobilen Phase ausgeschlossen wird.

2.) J. F. K. Huber, N. E. Hoffmann, J. C. Liao und P. T. Kissinger [182, 183, 184] beschreiben ein „Ionenaustausch-Modell“, bei dem das Ionenpaarreagenz zuerst mit der Alkylgruppe an der Oberfläche der stationären Phase adsorbiert wird und diese dadurch den Charakter eines Ionenaustauschers erhält.

3.) B. A. Bidlingmeyer [185] stellte das Modell der „Ionen-Wechselwirkung“ auf, das auch von C. Pohl [186] zur Interpretation des Retentionsmechanismus an einer MPIC-Phase (s. Kapitel 2.2.1.2.2) herangezogen wird. Danach wird zwischen der unpolaren stationären und der polaren mobilen Phase eine hohe Grenzflächenspannung erzeugt. Die stationäre Phase erhält dadurch eine hohe Affinität zu Komponenten der mobilen Phase, die diese hohe Grenzflächenspannung herabsetzen können. Dazu gehören polare organische Lösungsmittel, Tenside mit ihren entsprechenden Gegenionen und quartäre Ammoniumbasen. Abbildung 18 zeigt das Schema einer elektrisch geladenen Doppelschicht an der Oberfläche der stationären Phase.

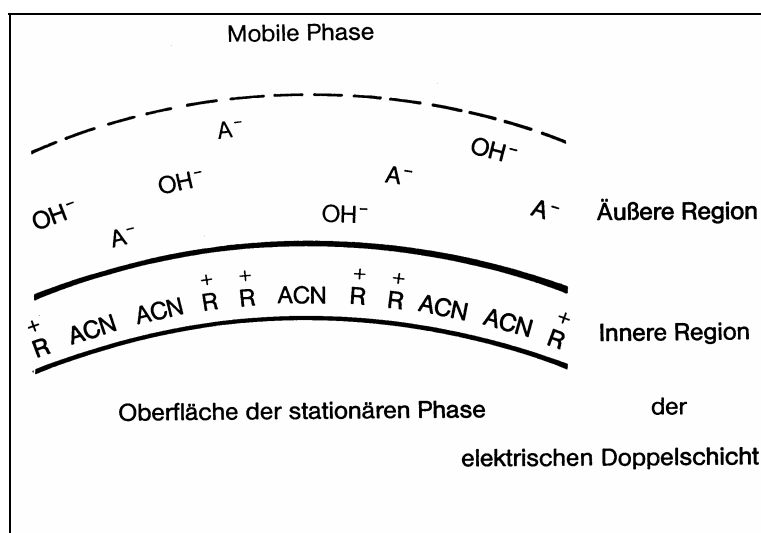


Abbildung 18: Schematische Darstellung der elektrisch geladenen Doppelschicht am Beispiel der Trennung oberflächeninaktiver Anionen

Bei der Trennung von Anionen sind in der inneren Region die der mobilen Phase zugegebenen oberflächenaktiven, im Sinne des „HSAB-Konzepts“ (**H**ard and **S**oft **A**cids and **B**ases) nach

R. G. Pearson [187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194] „weichen“ Kationen (R^+) und Acetonitril (ACN) als organischer Lösungsvermittler an der Oberfläche der unpolaren stationären Phase adsorbiert. Aufgrund der gleichsinnigen Ladung der Kationen und der resultierenden Abstoßungskräfte zwischen diesen Ladungen kann nur ein gewisser Teil der Oberfläche mit solchen Ionen beladen sein. In der diffusen äußeren Region befinden sich die Gegenionen (bei Anwendung der Leitfähigkeitsdetektion sind es üblicherweise OH^- -Ionen („harte“ Anionen)) sowie die Analytionen (A^-).

Erhöht man die Konzentration des Ionenpaarreagenzes in der mobilen Phase, erhöht sich aufgrund eines dynamischen Gleichgewichts zwischen mobiler und stationärer Phase auch die Konzentration der an der Oberfläche adsorbierten Kationen (R^+). Wird ein Analytion (A^-) von der geladenen Oberfläche der stationären Phase angezogen, ist die Retention auf Coulomb'sche Anziehungskräfte zurückzuführen. Darüber hinaus treten Dispersionswechselwirkungen zwischen dem hydrophoben Teil des Analytions und der unpolaren Oberfläche der stationären Phase auf. Zur Wiederherstellung des elektrostatischen Gleichgewichts kann ein weiteres Kation (R^+) an der Oberfläche adsorbiert werden. Letztlich sind damit zwei entgegengesetzt geladene Ionen an der stationären Phase adsorbiert worden.

Die Selektivität des Systems basiert auf dem „weichen“ Charakter des Ionenpaarreagenzes. Mit zunehmender „Weichheit“ des Analytions (A^-) nimmt seine Retention zu. Dagegen führt die Erhöhung der Acetonitrilkonzentration (ACN) in der mobilen Phase zur Verkürzung der Retention von Anionen, da Austauschplätze an der Oberfläche der stationären Phase blockiert werden und Konkurrenz mit den Gegenionen $R-SO_3^-$ eintritt.

2.2.1.2.2.3 Prinzip der speziellen Ionenpaar-Chromatographie

Seit C. J. Pedersen 1967 die speziellen Komplexierungseigenschaften der makrozyklischen Polyether wie Kronenether, Kryptanden und Calixarene gegenüber Kationen entdeckte [11, 195, 196, 197, [198, 199, 200, 201, 202, 203, 204], nimmt die Anwendungsbreite immer mehr zu.

Die Komplexbildung wird bei verschiedenen chemischen Trenntechniken sowie chromatographischen Trennungen genutzt [205]. J. D. Lamb beschrieb ihre Anwendung für die Trennung von Anionen [206].

Bei der Ionenchromatographie werden makrozyklische Liganden als effektive Bestandteile sowohl der stationären als auch der mobilen Phase beschrieben [207, 208].

Makrozyklische Polyether besitzen die Fähigkeit, „harte“ Kationen im Inneren ihres Hohlraums je nach Ringgröße des Wirts und Raumerfüllung des Gastes durch elektrostatische Wechselwirkungen zu komplexieren [209, 210]. Um einen Komplex zu bilden, müssen Wirt und Gast eine komplementäre stereoelektronische Anordnung der Bindungsstellen und sterischen Barrieren besitzen [211]. Dabei treten je nach Größenverhältnis zwischen Wirt und Gast 1:1 und

1:2 Einschlußverbindungen (Polyether: Kation) auf. Wenn der Hohlraum wesentlich größer als das Kation ist, kommt es zur Ausbildung mehrkerniger Komplexe [11]. Bei einem zu kleinen Hohlraum des Wirts kann das Kation über diesem oder sandwichartig zwischen zwei makrozyklischen Polyethern sitzen. Strukturunterschiede des Wirts wie Ringgröße, Art, Zahl und Anordnung von Heteroatomen wirken sich deutlich auf die Komplexbildungsstabilität aus.

Die Selektivität der Kryptanden bezüglich des einzuschließenden Kations und die Stabilität der gebildeten Kryptate sind aufgrund der partiell dreidimensionalen Verkapselung und geringen Deformierbarkeit im allgemeinen größer als die der Kronenetherverbindungen [197, 212, 213, 214].

Bei den Ende der 60er Jahre von J. M. Lehn entdeckten Kryptanden [12] handelt es sich um Kronenether verwandte Aminopolyether. Bei ihnen sind zwei Brückenkopfstickstoffatome durch ein oder mehrere Ethoxygruppen enthaltende Brücken verbunden, wie Abbildung 19 illustriert.

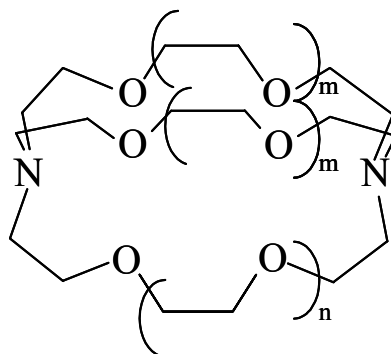


Abbildung 19: Lehn'sche Kryptanden

[2.1.1]:	$m = 0, n = 1$	4,7,13,18-Tetraoxa-1,10-diazabicyclo-[8.5.5] eicosan;
[2.2.1]:	$m = 1, n = 0$	4,7,13,16,21-Pentaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.5] tricosan;
[2.2.2]:	$m = n = 1$	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8] hexacosan.

Ein Maximum an Komplexstabilität wird erreicht, wenn der Hohlraum des makrozyklischen Polyethers und das Kation einen annähernd gleichen Durchmesser haben [215] und die „Härte“ des eingelagerten Kations mit den „harten“ Donorzentren des Makrozyklus optimal korrespondiert [216, 217]. Deshalb bilden Kryptanden insbesondere mit den „harten“ Alkali- und Erdalkali-Ionen stabile Komplexe [212, 218].

Der bityklische Aminopolyether [2.2.2] bildet mit dem Kaliumion die stärkste Bindung, gefolgt von Rubidium, Natrium, Lithium und Cäsium, wie Abbildung 20 illustriert.

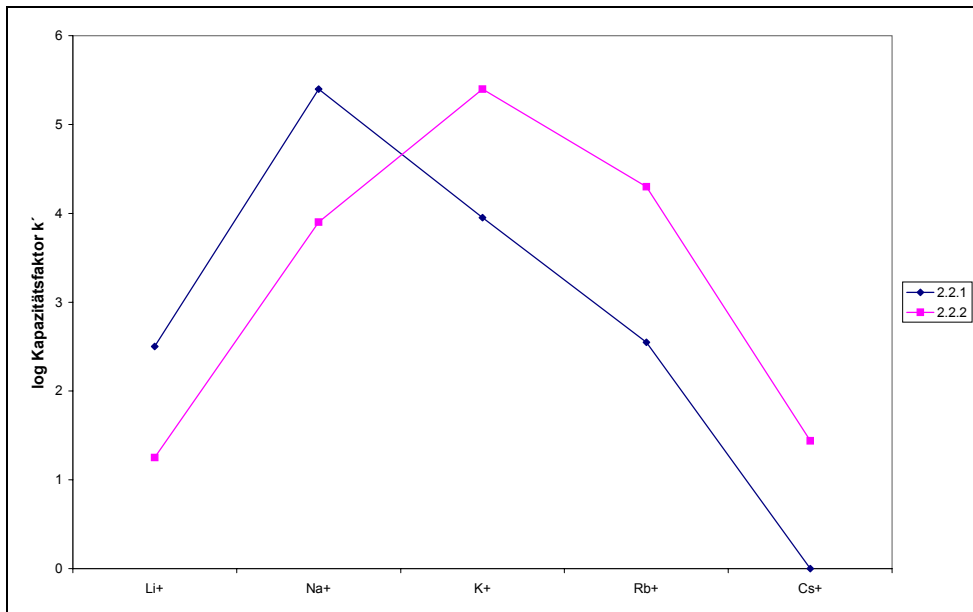


Abbildung 20: Bindungskonstanten für Alkaliionen mit den bicyclischen Aminopolyethern [2.2.1] und [2.2.2] bei 25°C in wäßrigem Medium [219]

Der Kryptand [2.2.1], der einen kleineren Hohlraum als der Kryptand [2.2.2] besitzt, bildet mit dem Natriumion die stärkste Bindung, gefolgt vom Kalium-, Rubidium-, Lithium- und Cäsiumion.

Die in Abbildung 21 dargestellte Kristallstruktur des Kryptanden [2.2.2] verdeutlicht die Komplexierung eines Alkalikations (M^+) im sphärischen Hohlraum [220, 221, 222].

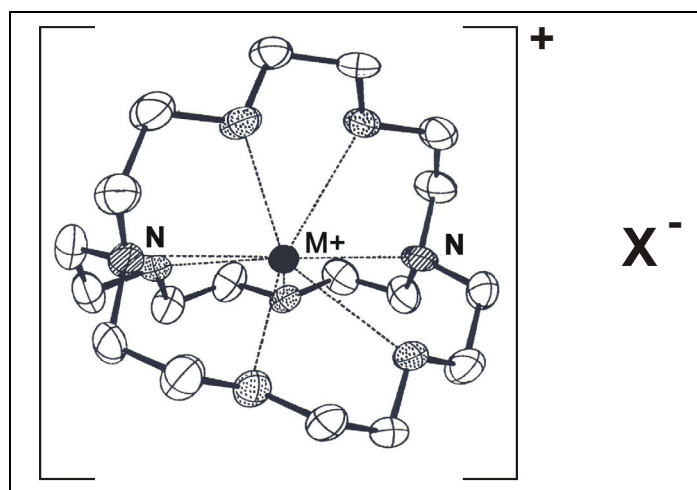


Abbildung 21: Kristallstruktur eines $\{[M^+ \subset 2.2.2] X^-\}$ Kryptats

Die Möglichkeit der Komplexierung von anorganischen Salzen (MX) läßt sich auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast zurückführen. Metallionen (M^+)

werden im „Innern“ des Kryptanden durch Ion-Dipol-Kräfte, die zwischen dem Kation und den Sauerstoff- sowie Stickstoffatomen wirken, gebunden.

Die Komplexbildung mit organischen Molekülen erfolgt dagegen durch Wasserstoffbrückenbindung und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen [198, 200, 223].

Die Stabilität der Komplexe ist vom Lösungsmittel abhängig [224, 225, 226]. Makrozyklische Polyether verfügen über hydrophile (Heteroatome etc.) und hydrophobe (Alkyl- und Arylgruppen) Gruppen. Wenn das Verhältnis beider Gruppen gleich ist, repräsentieren die makrozyklischen Polyether einen ausbalancierten Zustand. Dies macht die universellen Löslichkeitseigenschaften verständlich [197].

In hydrophoben Medien, wie Hexan und Chloroform, zeigen die hydrophoben Strukturen nach außen und die freien Elektronenpaare weisen in das Innere.

In hydrophilen Medien, wie Wasser und Alkoholen, zeigen die freien Elektronenpaare nach außen und verursachen einen hydrophoben Kohlenwasserstoffkern. Der potentielle Hohlraum des makrozyklischen Polyethers ist mit nach innen gedrehten CH₂-Gruppen ausgefüllt. Die Verlagerung der Methylengruppen nach außen geht mit einer gewissen Vergrößerung des Hohlrums und dem Aufbrechen intramolekularer N⁺-H Wasserstoffbrückenbindungen einher. Es entsteht ein Molekülhohlraum mit hoher negativer Ladungsdichte, der zur vorzugsweise elektrostatischen Fixierung von „harten“ Kationen geeignet ist [216].

Die Überführung der Wirt-Gast-Komplexe in organische Lösungsmittel hat eine Aktivierung des Anions zur Folge. Da es nicht komplexiert und im organischen Medium nur schwach solvatisiert ist, befindet es sich in einem reaktiven Zustand und vermag ungewöhnliche Reaktionen einzuleiten. In aprotischen Lösungsmitteln liegen wegen der geringeren Solvatationsneigung sogenannte „nackte Anionen“ vor [197, 227, 228]. Durch Variation des Liganden und des Lösungsmittels kann die Aktivität des Anions an Reaktionsbedingungen angepaßt werden.

Die positiv geladenen, sehr „weichen“ Makrozyklus-Kation-Komplexe bauen ihrerseits unterschiedlich starke Wechselwirkungen zu verschiedenen Anionen auf [229].

Eine auf diesem Prinzip beruhende spezielle Ionenpaar-Chromatographie kann zur Anionentrennung genutzt werden.

Alkylsubstituierte Kryptanden werden gemäß Abbildung 22 auf RP-Phasen durch hydrophobe Wechselwirkungen gebunden.

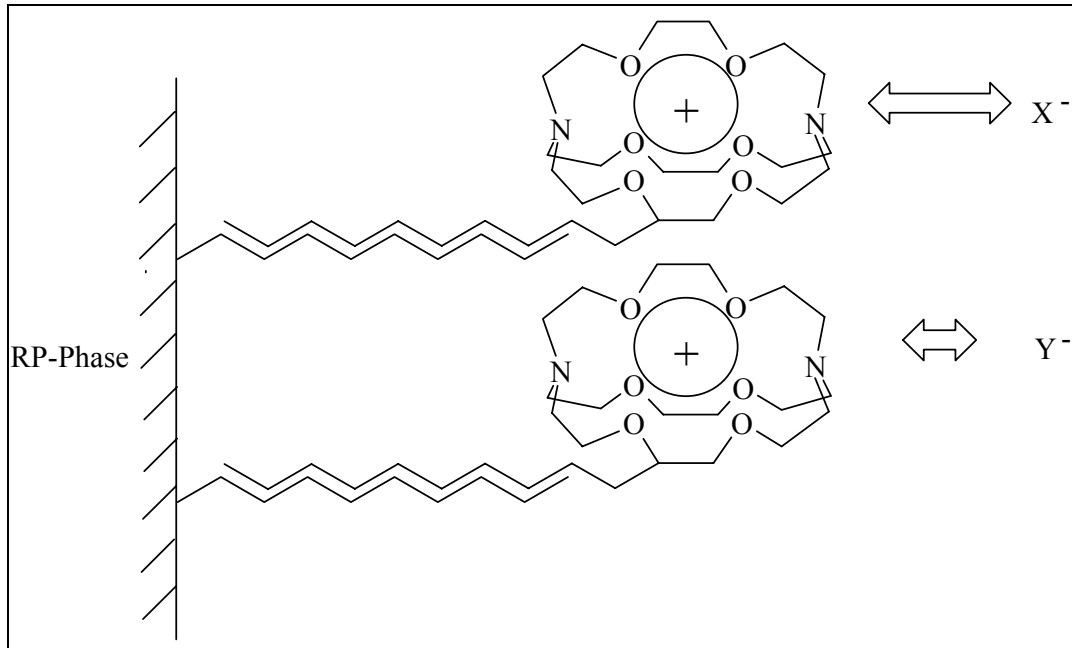


Abbildung 22: Schematische Skizze der Ionenpaar-Chromatographie

Zusätzliche Steuerparameter bei dieser Art von Ionenpaar-Chromatographie gegenüber der klassischen Ionenaustausch-Chromatographie sind:

- die Natur des makrozyklischen Polyethers, der unterschiedlich stabile Komplexe bildet, und
- der Wechsel des Eluentkations, der bei einer Gradientenelution zu geänderten Makrokation-Anion-Wechselwirkungen führt.

2.2.1.2.2.4 Qualitätsfaktoren chromatographischer Trennungen

Ein Chromatogramm wie in Abbildung 23 liefert eine Reihe von Informationen zur Beurteilung der Güte einer Trennung, von denen die wichtigsten die folgenden sind [4, 170]:

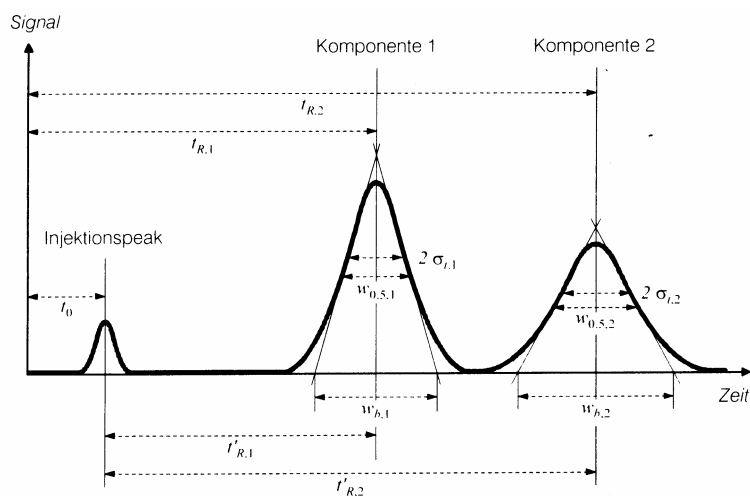


Abbildung 23: Allgemeine Darstellung eines Chromatogramms [170]

Chromatographische Grundgrößen:

- *(Brutto-)Retentionszeit*

Die Zeit, welche vom Einspritzen der Probe bis zum Erscheinen des Signalmaximums vergeht, wird als Retentionszeit t_R des eluierten Ions bezeichnet. Die Retentionszeit hängt von der Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase und der Länge der Trennsäule ab. Bei gleichen chromatographischen Bedingungen ist sie stets gleich groß und deshalb ein Identifikationskriterium.

Zwei Stoffe lassen sich trennen, wenn sich ihre Retentionszeiten unterscheiden.

- *Totzeit*

Als Totzeit t_0 ist diejenige Zeit definiert, die eine Substanz, die gar nicht von der stationären Phase zurückgehalten wird, zum Passieren der Trennsäule benötigt. Ihre Wanderungsgeschwindigkeit entspricht in diesem Fall derjenigen der mobilen Phase.

- *Netto-Retentionszeit*

Die Zeit, in der sich eine zu trennende Substanz in der stationären Phase aufhält und nicht wandert, ist die Netto-Retentionszeit t'_R .

Wie man in der Abbildung 23 erkennt, gilt für die Netto-Retentionszeit:

$$t'_R = t_R - t_0$$

- *Totvolumen*

Das mit mobiler Phase gefüllte Restvolumen eines chromatographischen Trennsystems entspricht dem Totvolumen V_t . Für das Totvolumen gilt:

$$V_t^0 = F_0 * t_0$$

F_0 = Flußrate der nicht von der stationären Phase zurückgehalten Substanz [mL/min]

- *Flußrate*

Zwischen der Flußrate F und der resultierenden Retentionszeit t_R des eluierten Ions besteht eine umgekehrte Proportionalität [230]. Es gilt:

$$F_R = \frac{V_R}{(t_R - t_0)}$$

F_R = Flußrate des eluierten Ions [mL/min]

Parameter zur Beurteilung der Güte einer Trennung:

- *Auflösung*

Die Auflösung R zwischen zwei benachbarten Peaks 1 und 2 ist als Quotient aus dem Abstand der beiden Peakmaxima voneinander und dem arithmetischen Mittel aus den beiden zugehörigen Basisbreiten w definiert.

$$R = \frac{2(t_{R1} - t_{R2})}{w_1 + w_2}$$

Bei der Auflösung von $R = 0.5$ kann ein Signal noch als aus zwei Komponenten bestehend erkannt werden.

- *Selektivität*

Die Selektivität α ist ein Maß für die Eigenschaft des chromatographischen Systems, zwei Stoffe trennen zu können.

Für die Selektivität α gilt:

$$\alpha = \frac{t_{R2}}{t_{R1}}$$

$t_{R1/2}$ = Retentionszeiten zweier Stoffe

Wenn $\alpha = 1$ ist, können die beiden Komponenten nicht getrennt werden. Die Selektivität wird durch die Eigenschaften der stationären Phase beeinflusst.

- *Kapazitätsfaktor*

Das Verhältnis der Netto-Retentionszeit zum Totvolumen wird als Kapazitätsfaktor k' bezeichnet.

$$k' = \frac{t_R}{t_0} = \frac{t_R - t_0}{t_0}$$

Der Kapazitätsfaktor k' ist unabhängig von apparativen Größen. Ein sehr kleiner Kapazitätsfaktor ist ein Zeichen für kürzere Analysenzeiten und eine eventuell ungenügende Trennung. Große Werte für den Kapazitätsfaktor bedeuten dagegen, daß die Trennung zwar gut ist, allerdings mit geringerer Nachweisempfindlichkeit aufgrund von langen Analysenzeiten und entsprechender Bandenverbreiterung abläuft.

Der Kapazitätsfaktor ist mit dem oben erwähnten Verteilungskoeffizienten κ durch folgende Beziehung verknüpft:

$$k' = \kappa * \frac{\text{Volumen der stationären Phase in der Trennsäule}}{\text{Volumen der mobilen Phase in der Trennsäule}}$$

2.2.1.2.2.5 Das IC-System

Der prinzipielle Aufbau eines Ionenchromatographen ist in Abbildung 24 dargestellt. Er ähnelt dem Aufbau von konventionellen HPLC-Systemen.

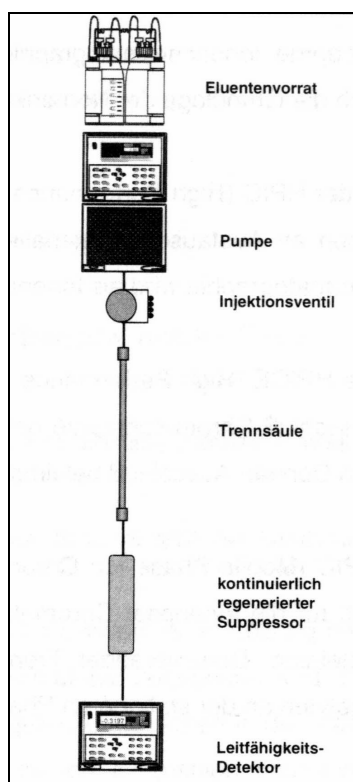


Abbildung 24: Schematischer Aufbau eines ionenchromatographischen Systems [231]

Eine Pumpe transportiert das Eluens (die mobile Phase) durch das chromatographische System. Die zu analysierende Probe wird mit einem Schleifeninjektor (10- 100 μL) in das chromatographische System eingebracht. Dafür ist ein Dreiwege-Ventil notwendig, bei dem zwei Ausgänge über eine Probenschleife miteinander verbunden sind. Die Probenschleife wird bei atmosphärischem Druck mit der Probe gefüllt, die nach dem Umschalten des Ventils durch die mobile Phase zum Trennsystem transportiert wird.

2.2.1.2.2.6 Stationäre Phasen in der Ionenaustausch-Chromatographie

Historisch bedingt handelt es sich bei den in der Anionenchromatographie mehrheitlich verwendeten stationären Phasen um Ionenaustauscharze [232, 233].

Die stationären Phasen bestehen aus chemisch inerten, mechanisch stabilen, oberflächensulfonierten Polystyrol-/Divinylbenzol- oder Ethylvinylbenzol-/Divinylbenzol-Partikeln mit einem Durchmesser von 5 bis 25 μm . Ein sogenanntes Latex-Teilchen, das heißt, ein poröses, total aminiertes Polymer-Teilchen hoher Kapazität mit einem Durchmesser von

0.1 - 0.5 μm , das durch elektrostatische und van der Waals- Wechselwirkungen am Trägermaterial gebunden ist, trägt die eigentliche funktionelle Gruppe $-\text{NR}_3^+$.

In Abbildung 25 ist dies schematisch dargestellt.

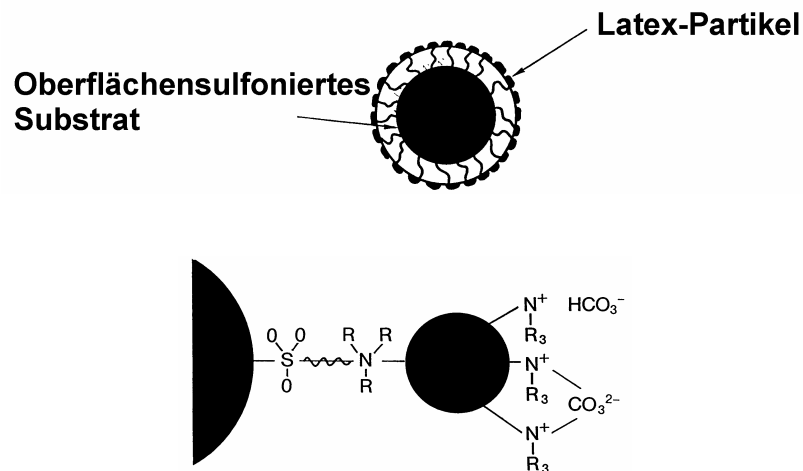


Abbildung 25: Schematische Darstellung eines pellicularen Latex-Anionenaustauschers [4]

Diese pellicularen Anionenaustauscher besitzen gegenüber den konventionellen mikroporösen Ionenaustauschern den Vorteil, daß das Trägermaterial stabil gegenüber Änderungen in der Ionenstärke und Durchflußgeschwindigkeit des Eluens ist. Außerdem läuft der Diffusionsprozeß am wesentlich kleineren Latex-Teilchen schneller ab und somit ist eine hohe chromatographische Effizienz der Trennsäule gewährleistet.

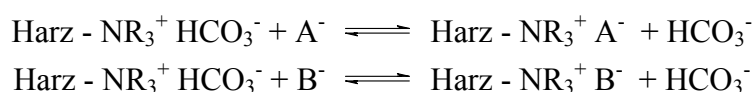
Im Unterschied zu den in der klassischen HPLC verwendeten Reverse-Phase-Trennsäulen auf Kieselgel-Basis verwendet man in der Ionenchromatographie überwiegend organische Polymere als Trägermaterial, da diese eine höhere pH- Stabilität besitzen [8].

Die Ladungen des Trägermaterials werden durch bewegliche Gegenionen neutralisiert. Das Gegenion der Austauschfunktion wird gegen das Anion in der Probe ausgetauscht und dadurch vorübergehend an der stationären Phase zurückgehalten. Aufgrund der unterschiedlichen Affinitäten zur stationären Phase verweilen die verschiedenen Probenkomponenten unterschiedlich lange in der Säule und können so getrennt werden.

Eine stationäre Phase, die $-\text{NR}_3^+$ -Gruppen trägt, ist ein *starker Anionenaustauscher*. Dagegen trägt ein *schwacher Anionenaustauscher* $-\text{NR}_2\text{H}^+$ - oder $-\text{NH}_3^+$ -Gruppen.

Wird eine Anionenaustauschersäule von einer Lösung durchströmt, die das Hydrogencarbonat-Anion enthält, befinden sich ausschließlich Hydrogencarbonatanionen an den am Harz gebundenen kationischen Austauschfunktionen $-\text{NR}_3^+$.

Wenn man nun eine Probe mit den Anionen A^- und B^- auf diese Säule injiziert, so werden diese nach folgenden Gleichgewichtsprozessen gegen Hydrogencarbonat ausgetauscht.



Für die Ionenaustausch-Chromatographie von Anionen gibt es verschiedene Anionenaustauschersäulen mit unterschiedlichen Selektivitäten. Sie werden durch die Zusammensetzung der stationären Phasen, den Vernetzungsgrad des Latex-Polymers und die Art der funktionellen Gruppe am Latex-Teilchen festgelegt.

Die Partikelgröße des Substrats, die Größe des Latex-Teilchens und der Latex-Bedeckungsgrad an der Substratoberfläche bestimmen die Ionenaustauschkapazität [234, 235].

Die charakteristischen, strukturell-technischen Eigenschaften der verwendeten Trennsäulen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4: Strukturell-technische Eigenschaften einiger ausgewählter Latex-Anionenaustauscher [236]

Die angegebenen Säulenkapazitäten beziehen sich auf 250 * 4 mm ID Säulen.

Trennsäule	Partikeldurchmesser [μm]	Substratvernetzung [%]	Größe des Latex- teilchens [nm]	Vernetzungs- grad [%]	Säulenkapazität [μequiv]
AS3	25	2	100	2	20
AS4A	15	4	180	0.5	20
AS12A	9	55	140	0.2	52

Die funktionellen Gruppen sind bei allen verwendeten Säulentypen quarternäre Alkanolamine.

Die AS3-Anionenaustauschersäule eignet sich vor allem für die Analyse von Proben aus dem Abwasser- und Sickerwasserbereich mit hohen Konzentrationsdifferenzen zwischen den einzelnen Probenkomponenten.

Kürzere Analysenzeiten erhält man durch Verringerung des Vernetzungsgrades und der Größe der Latexteilchen. Die AS4A-Anionenaustauschersäule verbindet die positiven Seiten der AS3-Trennsäule mit einer weiteren Verkürzung der Retentionszeiten durch Verringerung der Partikelgröße des Trägermaterials.

Bei den Trennsäulen AS3 und AS4A besteht das Substrat aus Polystyrol-/Divinylbenzol-Partikeln. Dagegen setzt sich das Substrat bei der AS12A-Anionenaustauschersäule aus Ethylvinylbenzol-/Divinylbenzol-Partikeln zusammen, die zu 100 % mit Lösungsmittel kompatibel sind.

Trennungen von anorganischen Anionen sind nicht nur an stark basischen Anionenaustauschern mit organischen Polymeren oder Kieselgel als Substratmaterial möglich, sondern auch an Kronenether-Phasen [237, 238, 239, 240, 241]. Deren charakteristische Eigenschaften wurden bereits Mitte der 70er Jahre von E. Blasius et al. für Trennungen ionischer Spezies ausgenutzt [242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249]. Allerdings weisen diese Trennmaterialien die für Kronenether-Phasen typische, den heutigen Anforderungen nicht mehr entsprechende, geringe chromatographische Effizienz auf [4].

2.2.1.2.2.7 Stationäre Phasen in der Ionenpaar-Chromatographie

In der Ionenpaar-Chromatographie werden neben chemisch gebundenen Umkehrphasen (unpolaren stationären RP-Phasen, engl.: reversed-phase) auch neutrale Divinylbenzol-Harze als stationäre Phasen verwendet.

Ein Nachteil der in der Regel aus modifiziertem Kieselgel bestehenden RP-Phasen [250] ist die Limitierung des Arbeitsbereichs auf pH-Werte zwischen 2 und 7.5.

Dagegen sind die aus chemisch inerten und mechanisch stabilen Styrol-/ Divinylbenzol- oder Ethylvinylbenzol-/ Divinylbenzol-Partikeln bestehenden stationären Phasen im pH-Wert-Bereich zwischen 0 und 14 stabil.

Die charakteristischen, strukturell-technischen Eigenschaften der verwendeten stationären Phase sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Strukturell-technische Eigenschaften der verwendeten stationären MPIC-Phase [236, 251]

Stationäre Phase	Partikeldurchmesser [μm]	Substratvernetzung [%]	Porenweite [Å]	Oberfläche [m ² / g]
NS1-5μ	5	55	60	300

Diese stationäre Phase mit großer Oberfläche und schwach polarem Charakter ermöglicht auch die Verwendung mobiler Phasen mit extremen pH-Werten.

2.2.1.2.2.8 Kapazität stationärer Phasen

Die Kapazität ist eine der wichtigsten Eigenschaften eines Ionenaustauschers. Aus ihr ist zu entnehmen, wieviel Gegenionen eine bestimmte Menge eines Ionenaustauschers aufnehmen kann [252]. Sie wird auf die Säule [mmol/ column], auf das Gewicht [mmol/ g] oder auch auf das Volumen des getrockneten oder gequollenen Ionenaustauschers bezogen [253].

Die Gesamtkapazität gibt die Gesamtmenge an austauschfähigen Gruppen an. Dagegen gibt die nutzbare Kapazität den Teil der Gesamtkapazität an, der unter den jeweiligen Bedingungen (Lösungsmittel etc.) genutzt werden kann. Die nutzbare Kapazität ist identisch mit der Durchbruchkapazität, die sich aus der Durchbruchselutionskurve ergibt [254, 255].

Die Austauschkapazität eines Ionenaustauschers ist um so größer, je mehr ionische Gruppen er enthält. Außerdem läßt sich die Austauschkapazität durch den pH-Wert des Eluenten variieren. Die Austauschkapazität ist aufgrund der vollständigen Dissoziation bei einem schwachen Ionenaustauscher unterhalb von pH 6 und bei einem starken Anionenaustauscher unterhalb von pH 9 maximal. Abbildung 26 beschreibt die Verhältnisse.

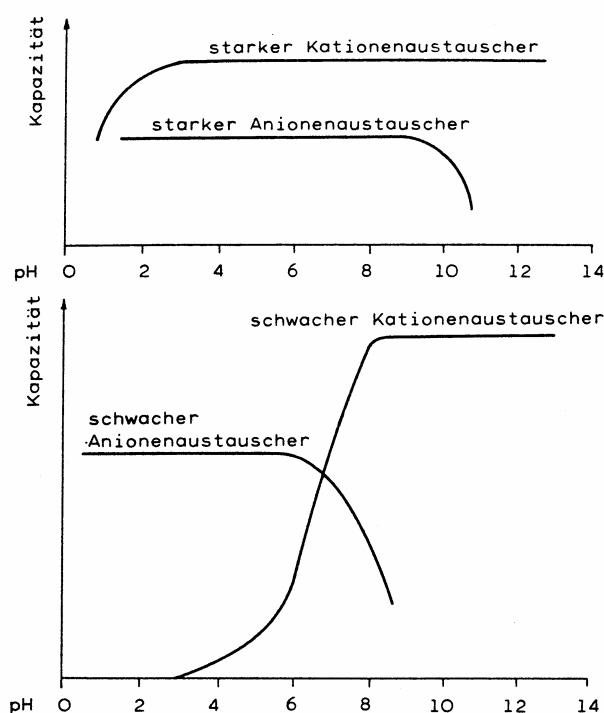


Abbildung 26: Kapazität verschiedener Ionenaustauscher als Funktion des pH-Werts [170]

Es gibt einige Faktoren wie die Temperatur der Säule, die Konzentration des Beladungsreagenzes, mit dem die Ionenaustauschplätze geschaffen werden, die Zusammensetzung und Ionenstärke der Beladungslösung, die Art des Gegenions des

Beladungsreagenzes sowie die Art des organischen Modifiers und seine Konzentration, die die Kapazität einer beladenen Säule beeinflussen.

Die Ionenaustauschkapazität entspricht ungefähr der adsorbierten Menge des Beladungsreagenzes nach Äquilibration der Säule und anschließendem Spülen [256, 257, 258] und ist gleich zu setzen mit dem Gesamtgehalt an freien „Plätzen“ der Säulenoberfläche.

Im Fall der speziellen Ionenaustausch-Chromatographie ist die Säulenkapazität außerdem eine Funktion der Bindungskonstante für die Reaktion des Kations im Eluenten mit dem Makrozyklus, welcher auf die Säule geladen wurde [208, 259, 260].

2.2.1.2.2.9 Mobile Phasen in der Ionenaustausch-Chromatographie

Die für die Anionenaustausch-Chromatographie einsetzbaren Eluenten richten sich in erster Linie nach dem verwendeten Detektor. Gemische aus Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonatlösungen haben sich als Eluenten bei der Analyse klassischer, anorganischer Anionen wie Fluorid, Chlorid, Nitrat und Sulfat bewährt [261, 262, 263, 264], da die resultierende Selektivität in einem weiten Bereich allein durch das Konzentrationsverhältnis der beiden Verbindungen bestimmt wird.

In Abbildung 27 ist ein typisches Elutionsprofil der Anionenaustauschersäule AS3 (s. Kapitel 2.2.1.2.2.6) dargestellt.

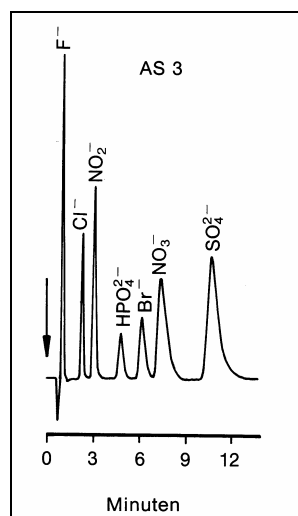


Abbildung 27: Elutionsprofil der Anionenaustauschersäule AS3 [4]

Eluens: 2.8 mM NaHCO₃/ 2.2 mM Na₂CO₃; Durchflußrate: 2 mL/min; Detektion: Leitfähigkeit mit Suppressorsystem; Injektionsvolumen: 50 mL; Analytkonzentrationen [mg/L]: Fluorid 3, Chlorid 4, Nitrit 10, Bromid 10, Phosphat 10, Nitrat 20, Sulfat 25.

Die Elutionsreihenfolge entspricht der „Weichheit“ des Austauschplatzes [4]. In Abbildung 28 ist ein typisches Elutionsprofil der AS4A-Anionenaustauschersäule (s. Kapitel 2.2.1.2.2.6) dargestellt.

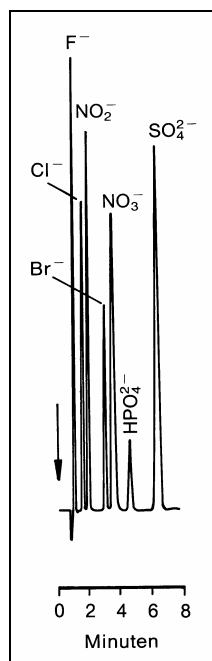


Abbildung 28: Elutionsprofil der Anionenaustauschersäule AS4A [4]

Eluens: 1.7 mM NaHCO₃/ 1.8 mM Na₂CO₃; Durchflußrate: 2 mL/min; Detektion: Leitfähigkeit mit Suppressorsystem; Injektionsvolumen: 50 mL; Analytkonzentrationen [mg/L]: Fluorid 3, Chlorid 4, Nitrit 10, Bromid 10, Phosphat 10, Nitrat 20, Sulfat 25.

Die AS4A-Anionenaustauschersäule verbindet die positiven Seiten der AS3-Anionenaustauschersäule mit einer weiteren Verkürzung der Retentionszeiten durch Verringerung der Partikelgröße des Trägermaterials. Die Elutionsprofile unterscheiden sich ansonsten nur in dem Retentionsverhalten von Phosphat, das bei der AS4A-Säule später eluiert wird.

Bei beiden Elutionsprofilen tritt am Anfang ein negativer Systempeak auf. Systempeaks sind allgemein Signale, denen keine Analytionen zugeordnet werden können. Dieser negative Systempeak wird durch Injektion von Wasser hervorgerufen, da die Analytionen in wäßriger Lösung injiziert werden [4]. Man spricht deshalb in diesem Fall von einem negativen Wasserpeak.

2.2.1.2.2.10 Mobile Phasen in der Ionenpaar-Chromatographie

Um eine Substanz in der Ionenpaar-Chromatographie retardieren zu können, muß sie in ihrer geladenen Form vorliegen. Denn nur als Ion ist sie in der Lage, mit dem entgegengesetzt geladenen Ionenpaarbildner ein „Ionenpaar“ zu bilden. Es ist deshalb erforderlich, den pH-Wert der mobilen Phase so zu wählen, daß die zu trennenden Substanzen als geladene Verbindungen vorliegen.

In der klassischen Ionenpaar-Chromatographie läßt sich die Elutionsreihenfolge der zu trennenden Substanzen durch den Einsatz von verschiedenen Ionenpaarreagenzien mit

unterschiedlichen Konzentrationen im Eluenten beeinflussen. Der hydrophobe Charakter eines mit Ionenpaarreagenzien gebildeten „Ionenpaars“ wächst mit steigender Kettenlänge des Reagenzes. Dadurch wird seine Wechselwirkung mit der hydrophoben stationären Phase gesteigert [265].

Zur Einstellung der pH-Werte sollten Pufferlösungen verwendet werden, deren Konzentration ungefähr 10 mal größer ist als die Konzentration des eingesetzten Ionenpaarreagenzes. Dies ermöglicht die Variation des Ionenpaarreagenzes und dessen Konzentration, ohne die Elutionsbedingungen und damit die Reproduzierbarkeit der Trennung zu verändern [178].

Auch die Möglichkeit der Retentionsbeeinflussung durch Variation des Verhältnisses von organischer zu wässriger Komponente im Eluens ist bei der Reversed-Phase-Ionenpaar-Chromatographie gegeben [265].

2.2.1.2.2.11 Detektionsarten in der Ionenchromatographie

In der Ionenchromatographie werden elektrochemische Methoden wie Leitfähigkeits- und amperometrische Detektion [4, 266] sowie spektroskopische Detektionsarten wie UV/Vis-[4, 267, 268] und Fluoreszenz-Detektion [4, 269, 270] verwendet [171].

Zusätzlich unterscheidet man zwischen direkten Detektionsmethoden, bei denen die Elutionen im Vergleich zu den Analytionen den kleineren Wert der zu messenden Eigenschaft besitzen, und indirekten Detektionsmethoden, bei denen es sich umgekehrt verhält.

Die Messung der Leitfähigkeit nach DIN EN (ISO) 27 888 ist das am häufigsten angewendete Detektionsverfahren bei der Untersuchung von anorganischen Ionen [5, 271, 272] und wurde auch in dieser Arbeit verwendet. Deshalb werden andere Detektionsarten im folgenden nicht weiter behandelt.

Die Leistungsfähigkeit eines Leitfähigkeitdetektors läßt sich anhand des Grundrauschens, der Auflösung, der Linearität und der Temperaturkompensation beurteilen [273, 274].

- *Grundrauschen*

Herkömmliche A/D-Konverter (Analog/Digitalwandler) messen das in Abbildung 29 dargestellte Eingangssignal zu verschiedenen Zeiten (1-Punkt-Messung) und erzeugen ein Ausgangssignal mit einem reduzierten Rauschfaktor (s. Abbildung 29a). Dagegen können "integrierende" A/D-Konverter eine größere Rauschunterdrückung bewirken, indem sie das Eingangssignal in Zeitintervallen Δt messen und dessen Fläche berechnen, die nach Division durch die Zeit Δt die mittlere Signalthöhe ergibt. Durch eine Digitalisierung des Basislinien-Offsets wird eine weitere Reduzierung des Grundrauschens erreicht, da es sich bei dem in den Mikroprozessor eingelesenen und digital gespeicherten Offset-Wert um eine Konstante handelt, die sich bis zur Eingabe eines neuen Offset-Werts nicht ändert und deshalb nicht verrauscht ist.

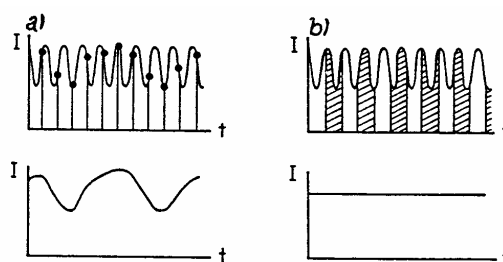


Abbildung 29: Vergleich der Rauschunterdrückung zwischen einer 1-Punkt-Direktmessung (a) und einer integrierenden Messung (b) [273, 274]

- *Auflösung*

Die Empfindlichkeit konnte durch Einführung von Mikroprozessortechnik erheblich gesteigert werden. Um den Mikroprozessor einsetzen zu können, müssen die Spannungswerte vorher mit einem A/D-Konverter digitalisiert werden [266]. Die Mikroprozessortechnik ermöglicht den Nachweis von Ionen im mittleren und unteren mg/kg-Bereich ohne Vorkonzentrierung.

- *Linearität*

In herkömmlichen Leitfähigkeitmeßzellen wird eine sinusförmige Wechselspannung an die Elektroden angelegt. Durch Ausbildung einer elektrisch geladenen Doppelschicht [277] in Elektrodennähe treten neben dem Ohmschen Widerstand zusätzlich kapazitive Widerstände auf, die eine Phasenverschiebung der angelegten Sinuswelle bewirken. Der reine Ohmsche Widerstand kann meßtechnisch nicht erfaßt werden und führt deshalb bei Meßbereichumschaltungen zu Nichtlinearitäten. Dies wird durch Einführung der "Bipolaren Pulstechnik" unterdrückt.

Aus dem in Abbildung 30 dargestellten Strom-Zeit-Profil wird deutlich, daß das Ausgangssignal durch die Auf- und Entladungen der Kapazitäten deformiert ist.

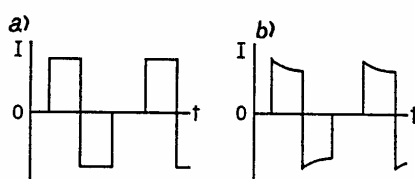


Abbildung 30: Das Strom-Zeit-Profil eines bipolaren Pulses; a) Eingangs- und b) Ausgangssignal [266]

Der Ohmsche Widerstand wird digital zum Zeitpunkt der aufgeladenen Kapazität erfaßt.

- *Temperaturkompensation*

Da die Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung entsprechend der folgenden Gleichung temperaturabhängig ist, müssen Temperatureinflüsse korrigiert werden:

$$\lambda_{\vartheta}^0 = \lambda_{25^{\circ}\text{C}}^0 * \exp [k * (\vartheta - 25)]$$

λ = Ionen- Äquivalentleitfähigkeit in unendlicher Verdünnung

ϑ = Temperatur

k = Temperaturkoeffizient, der für ein bestimmtes Ion in einem definierten Lösungsmittel eine Konstante ist und experimentell ermittelt wird

Bei bekanntem Temperaturkoeffizienten und bekannter Temperatur des Eluenten berechnet der Mikroprozessor die Leitfähigkeit. Es werden auf 25°C bezogene, absolute Leitfähigkeiten angezeigt.

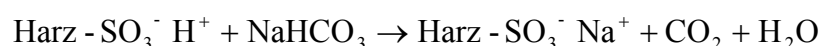
Säuren mit einem $\text{pK}_a > 7$, wie die Arsenige Säure (Arsen(III)säure) [275, 276, 277, 347], deren Dissoziationskonstante zu gering ist, können mit einem Leitfähigkeitsdetektor nicht detektiert werden [278].

2.2.1.2.2.12 Suppressoren in der Ionenchromatographie

Für die empfindliche Detektion von Ionen mit Hilfe der Leitfähigkeit ist die Verwendung eines Suppressors als Teil der Detektionseinheit unumgänglich, um einerseits die hohe Grundleitfähigkeit des als Eluens fungierenden Elektrolyten chemisch zu verringern und andererseits die Leitfähigkeit der zu analysierenden Ionen zu verstärken [6, 8, 271, 279, 280, 281].

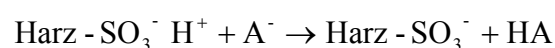
Beides gelingt durch die Nachschaltung einer Suppressorsäule. Ihre Funktion sei am Beispiel der Trennung von Anionen verdeutlicht. Nach Trennung an einer Anionenaustauschersäule niedriger Kapazität (s. Kapitel 2.2.1.2.2.6) mit Hilfe von Natriumcarbonat/ Natriumhydrogencarbonat als Eluens wird der Ausstrom der Trennsäule in die Suppressorsäule geleitet, in der folgende Reaktionen ablaufen:

1.) Durch den Austausch des Natriumions gegen ein Proton des Kationenaustauschers wird das stark leitende Natriumhydrogencarbonat in Kohlensäure bzw. hydratisiertes Kohlendioxid überführt.



Dieser Prozeß wird als die Suppression des als Eluens fungierenden Elektrolyten bezeichnet.

2.) Die anionischen Spezies werden durch Überführung in ihre entsprechenden Säuren verstärkt:



Auf diese Weise führt die anschließende Messung der Leitfähigkeit direkt zur Konzentrationsbestimmung der Kationen bzw. Anionen. Die Verwendung von Suppressorsäulen führt in der Regel zu einer um eine bis zwei Größenordnungen größeren Empfindlichkeit, da die OH^- - bzw. H^+ -Leitfähigkeit die der Kationen bzw. Anionen um Größenordnungen übersteigt. Dies ist allerdings mit einem höheren apparativen Aufwand verbunden [170].

In Analogie erfolgt die Suppressorreaktion in der Kationenanalyse.

In Abbildung 31 sind der Aufbau eines Ionenchromatographiesystems mit Suppressorsäule und die dort ablaufenden Reaktionen für die Trennung von Anionen und Kationen dargestellt.

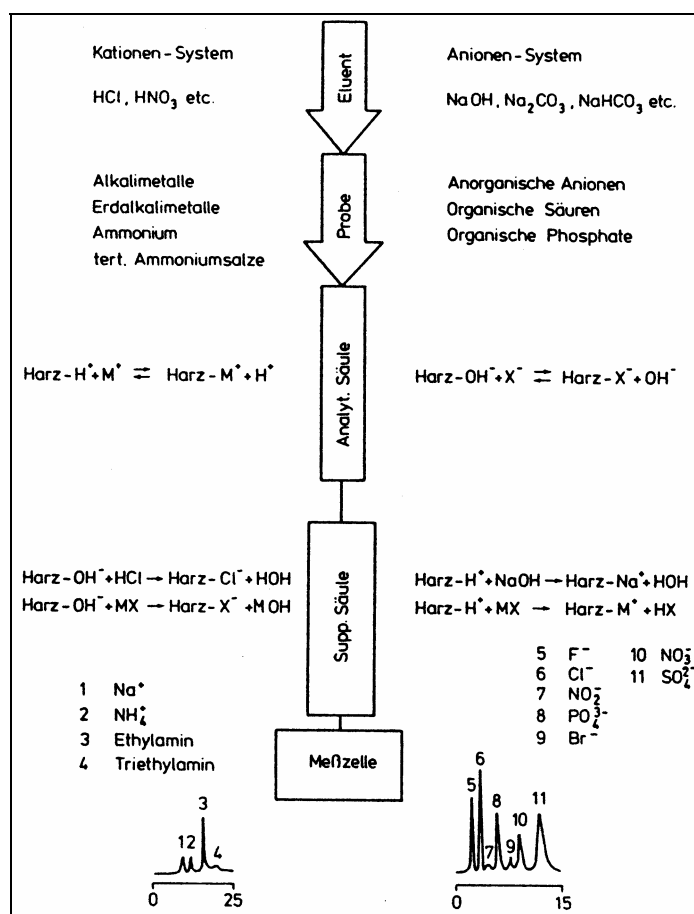


Abbildung 31: Ionenchromatographie mit Suppressorsäule [170]

Auf der linken Seite ist die Trennung von Kationen und auf der rechten Seite die Trennung von Anionen beschrieben.

Ein großer Nachteil der herkömmlichen Suppressorsäulen liegt in der Notwendigkeit ihrer periodischen Regenerierung. Diese ist notwendig, da sich die Retentionszeit des negativen Wasserpeaks (s. Kapitel 2.2.1.2.2.9) je nach Erschöpfungsgrad der Suppressorsäule ändert, wodurch die Quantifizierung der früh eluierenden Fluorid- und Chloridsignale erschwert wird.

Mit zunehmender Erschöpfung der Suppressorsäule liegen die Austauschergruppen in der Natriumform vor und sind dann nicht mehr in der Lage die undissoziierten Säuren zu adsorbieren, woraus eine geringere Empfindlichkeit resultiert.

Dieser Nachteil wurde durch den Hohlfasermembransuppressor [282, 283] und seit 1985 durch den Mikromembransuppressor [4] eliminiert. Beide arbeiten nach dem Prinzip der kontinuierlichen Regenerierung, durch die erschöpfte Ionenaustauschergruppen kontinuierlich wieder in die protonenbeladene Form überführt werden. Als Regenerierungslösung dient verdünnte Schwefelsäure, die nach dem Gegenstromprinzip an dem Ionenaustauscher vorbeigeführt wird. Der Mikromembransuppressor besitzt eine viel höhere Austauschkapazität als der Hohlfasermembransuppressor und hat diesen daher weitgehend abgelöst. Er ist in kapazitiver Hinsicht mit einer konventionellen Suppressorsäule vergleichbar. Das Totvolumen beträgt jedoch nur noch 50 μL im Gegensatz zu 2000 μL bei einer herkömmlichen Suppressorsäule und 200 μL bei einem Hohlfasermembransuppressor.

In Abbildung 32 ist der schematische Aufbau eines Mikromembransuppressors dargestellt.

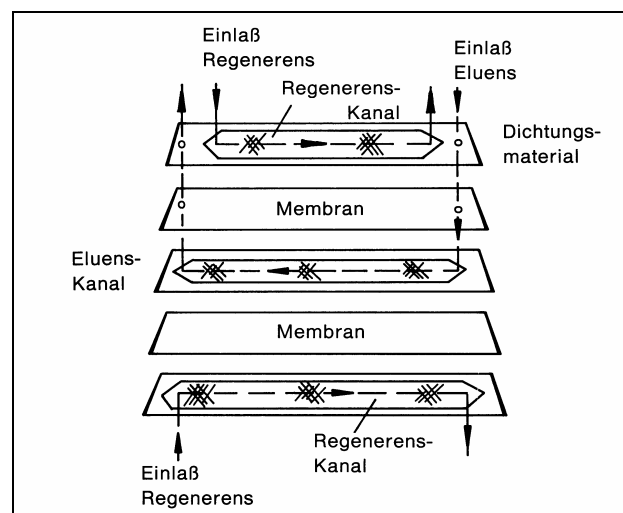


Abbildung 32: Schematischer Aufbau eines Mikromembransuppressors [4]

Ein Mikromembransuppressor besteht aus einem flachen, zweiteiligen Gehäuse, in dem stark sulfonierte Ionenaustauschgestreifen, die als Eluens- bzw. Regenerens-Kanäle fungieren, und hauchdünne Ionenaustausch-Membranen in alternierender Reihenfolge übereinanderliegend angeordnet sind. In Analogie zum Hohlfasermembransuppressor fließt der Eluent durch den in der Mitte befindlichen Eluens-Kanal, während das Regenerierungsmittel durch die beiden anliegenden Regenerens-Kanäle fließt. Dabei werden die Kationen des Eluenten aufgrund der Struktur der Gaze sehr viel effizienter zur angrenzenden Membranwand geleitet, als dieses in einem Hohlfasermembransuppressor aufgrund der Packung der Membran möglich wäre.

Eine Alternative zur Suppression ist die "Single Column Ion Chromatography" bzw. "Non-suppressed Ion Chromatography" [171, 271, 284, 285], bei der Eluenten mit niedriger Leitfähigkeit verwendet werden und die Grundleitfähigkeit zusätzlich elektronisch unterdrückt wird [170]. Trotzdem führt eine verbleibende, erhebliche Hintergrundleitfähigkeit zur Limitierung der Nachweisgrenze und Begrenzung des linearen dynamischen Bereichs des Detektors.

2.2.1.2.2.13 DIN-Vorschriften

In den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung [47] sind auch Multianionen-Bestimmungen beschrieben, die im folgenden aufgeführt sind.

Dabei wird zwischen der Bestimmung gelöster Anionen in gering belasteten Gewässern wie z. B. Trinkwasser, Niederschlagswasser, Grundwasser und Oberflächenwasser (DIN EN ISO 10304-1) und der Bestimmung von anionischen Spezies in Abwasser (DIN EN ISO 10304-2) unterschieden.

Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie

Teil 1: Bestimmung von Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat in gering belastetem Wasser (DIN EN ISO 10304 – 1 (1995)):

Dem Verfahren liegt das Prinzip der Ionenaustausch-Chromatographie zugrunde. Die Anionenanalyse ist in den folgenden Konzentrationsbereichen möglich:

Fluorid:	0.1-10 mg/L
Chlorid:	0.1-50 mg/L
Nitrit:	0.05-20 mg/L
Orthophosphat:	0.1-20 mg/L
Bromid:	0.05-20 mg/L
Nitrat:	0.1-50 mg/L
Sulfat:	0.1-100 mg/L

Teil 2: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat und Sulfat in Abwasser (DIN EN ISO 10304-2 (1996)):

Das Verfahren auf Basis der Ionenaustausch-Chromatographie ermöglicht eine empfindliche und schnelle Multispeziesanalyse in folgenden Konzentrationsbereichen:

Bromid:	0.05-20 mg/L
Chlorid:	0.1-50 mg/L
Nitrat:	0.1-50 mg/L
Nitrit:	0.05-20 mg/L
Orthophosphat:	0.1-20 mg/L
Sulfat:	0.1-100 mg/L

Teil 3: Bestimmung von Chromat, Iodid, Sulfit, Thiocyanat und Thiosulfat (DIN EN ISO 10304-3 (1997)):

Das Verfahren basiert auf dem Prinzip der Ionenaustausch-Chromatographie und ermöglicht eine Analyse in folgenden Konzentrationsbereichen:

Chromat:	0.05-50 mg/L
Iodid:	0.1-50 mg/L
Sulfit:	0.1-50 mg/L
Thiocyanat:	0.1-50 mg/L
Thiosulfat:	0.1-50 mg/L

Teil 4: Bestimmung von Chlorat, Chlorid und Chlorit in gering belastetem Wasser (DIN EN ISO 10304-4 (1999))

Das Verfahren basiert auf dem Prinzip der Ionenaustausch-Chromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion und ermöglicht eine Analyse in folgenden Konzentrationsbereichen:

Chlorat:	0.03-10 mg/L
Chlorid:	0.1-50 mg/L
Chlorit:	0.05-10 mg/L

2.3 Beschreibung der Gewässergüte

Der Zustand eines Gewässers ist die Gesamtheit der Eigenschaften, welche durch äußere Faktoren beeinflusst werden [286]. Nach DIN 38 402 T13 ist die Wasserbeschaffenheit die "durch physikalische, chemische und biologische Kenngrößen sowie beschreibende Begriffe wertneutral angegebene Eigenschaft des Wassers" [287].

Die Wassergüte ist dagegen die nach "vorgegebenen Kriterien bewertete Wasserbeschaffenheit" [288]. Die Wasserbeschaffenheit wird neben den kontrollierbaren Emissionen durch meteorologische Ereignisse (Abflußgeschehen, Temperatur), Erosion von unterschiedlich genutzten Flächen, Regenwasserabstoß und Abwasserstoßbelastungen beeinflusst. Es sind beachtliche Schwankungen sowohl in den anthropogen stark beanspruchten als auch in weitgehend geogen geprägten Regionen zu verzeichnen [288].

Eine Möglichkeit, die Multifunktionalität der Gewässer zu beschreiben, stellt der Chemische Index nach E. Bach dar, welcher vom Bayerischen Landesamt für Wasserwirtschaft eingeführt wurde und in Bayern routinemäßige Anwendung findet [47, 286]. Dieser Wassergüteindex ist eine dimensionslose Zahl und berechnet sich als multiplikativer Index mit verschiedenen Wertigkeiten aus den folgenden Kriterien [47, 286, 289]:

- Sauerstoffsättigung,
- Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB₅) nach fünf Tagen,
- Wassertemperatur,
- Ammonium-Stickstoff,
- Nitrat-Stickstoff,
- o-Phosphat-Phosphor,
- pH-Wert und
- Elektrische Leitfähigkeit.

Der Chemische Index kann Werte von 0 (sehr schlechte Wassergüte, absolut keine Eignung) bis 100 (sehr gute Wassergüte mit maximaler Nutzungsmöglichkeit) annehmen [288]. Er ermöglicht eine komprimierte Darstellung vieler Einzelmeßwerte und stellt dadurch ein Bewertungsverfahren dar, das Belastungsschwerpunkte für einen Fluß und die Wassergüte im Längsschnitt erkennen läßt.

Dabei läßt der Index Aussagen zu allgemeinen Parametern, jedoch keine allumfassende Zustandsbeschreibung zu, da zum Beispiel keine toxischen Inhaltsstoffe erfaßt werden.

Durch die Ländergemeinschaft Wasser (LAWA) wurden einheitliche Kriterien für die Beurteilung der Gewässergüte von Fließgewässern festgelegt und Gewässergüteklassen

formuliert (s. Tabelle 6), zu deren Ermittlung biologisch-chemische Untersuchungen herangezogen werden [291].

Tabelle 6: Gewässergüteklassen von Fließgewässern

Güteklassen	Bewertung
I	Geogener Hintergrund
I - II	Sehr geringe Belastung
II	Mäßige Belastung
II - III	Deutliche Belastung
III	Erhöhte Belastung
III - IV	Hohe Belastung
IV	Sehr hohe Belastung

Die aus Toxikologiebetrachtungen abgeleitete Klassifizierung in Fließgewässern durch die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) zeigt Tabelle 7. Als Zielvorgabe dienen die Werte zur Erreichung der Gewässergüteklasse II.

Tabelle 7: Stoffliche Qualitätsanforderungen der LAWA für die 7 Stufen der deutschen Klassifizierung der Gewässergüte [290, 291, 292]

Güteklassen	I	I - II	II	II - III	III	III - IV	IV
Chlorid [mg/L]	≤ 25	≤ 50	≤ 100	≤ 200	≤ 400	≤ 800	> 800
Nitrit [mg/L]	≤ 0.03	≤ 0.2	≤ 0.3	≤ 0.7	≤ 1.3	≤ 2.6	> 2.6
Nitrat [mg/L]	≤ 4.4	≤ 6.6	≤ 11	≤ 22	≤ 44	≤ 88	> 88
Orthophosphat [mg/L]	≤ 0.06	≤ 0.1	≤ 0.3	≤ 0.6	≤ 1.2	≤ 2.5	> 2.5
Sulfat [mg/L]	≤ 25	≤ 50	≤ 100	≤ 200	≤ 400	≤ 800	> 800

In Polen gelten die in Tabelle 8 aufgeführten Kenngrößen für die einzelnen Wasserqualitätsklassen.

Tabelle 8: Stoffliche Qualitätsanforderungen der polnischen Klassifizierung der Gewässergüte [290]

Güteklassen	I	II	III	IV
Chlorid [mg/L]	≤ 250	≤ 300	≤ 400	> 400
Nitrit [mg/L]	≤ 0.07	≤ 0.1	≤ 0.2	> 0.2
Nitrat [mg/L]	≤ 22	≤ 31	≤ 66	> 66
Orthophosphat [mg/L]	≤ 0.2	≤ 0.6	≤ 1	> 1
Sulfat [mg/L]	≤ 150	≤ 200	≤ 250	> 250

Ein Vergleich beider Klassifizierungen zeigt, daß die Qualitätsanforderungen für die Güteklasse I bei der deutschen Klassifizierung um bis zu 10 % geringer sind. Dagegen sind die Qualitätsanforderungen für die Güteklasse IV bei der polnischen Klassifizierung um bis zu 10 % geringer.

2.4 Statistische Methoden zur Beurteilung analytischer Ergebnisse

Bei Analysenverfahren können zwei voneinander getrennt zu betrachtende Fehlerarten auftreten [293, 294].

Systematische Fehler werden durch einseitige Abweichungen des Analysenergebnisses vom „wahren“ Gehalt einer Probe verursacht und verfälschen die Richtigkeit von Analysendaten. Alle Messungen werden im gleichen Sinne durch einen vorliegenden systematischen Fehler beeinflusst, wobei es sich um konstante oder veränderliche Fehler handeln kann. In jedem Fall verfälscht der systematische Fehler das Analysenergebnis und muß daher eliminiert werden [295].

Zufallsfehler eines Analysenverfahrens sind ungerichtet und charakterisieren die Reproduzierbarkeit bzw. Präzision von Analysendaten. Je größer ein Zufallsfehler ist, desto stärker ist die Streuung der Werte und um so geringer ist die Präzision [295]. Zufallsfehler machen ein Analysenergebnis unscharf, weshalb ihr Ausmaß durch einen Kennwert beschrieben werden muß. Er kann aus der statistischen Betrachtung der Einzelergebnisse abgeleitet werden [296, 297].

Die wichtigsten in dieser Arbeit angewendeten statistischen Methoden werden im folgenden näher erläutert.

2.4.1 Mittelwert und Standardabweichung

Wiederholungsmessungen lassen sich in einer glockenförmigen Verteilung anordnen. Ist die Verteilung symmetrisch liegt eine *Gaußverteilung* vor. Das Maximum dieser Verteilung entspricht dem arithmetischen Mittelwert \bar{x}_w von unendlich vielen Einzelmessungen x_i , für den gilt [296, 298, 299, 300]:

$$\bar{x}_w = \frac{1}{N} * \sum_{i=1}^N x_i$$

mit Anzahl der Messungen $N \rightarrow \infty$

Zur Charakterisierung der Streuung der Meßwerte um den Mittelwert wird die Standardabweichung σ verwendet [295, 296]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}_w)^2}{N - 1}}$$

Ist die Häufigkeitsverteilung unsymmetrisch liegt eine *Poissonverteilung* vor. Die Standardabweichung ist dann unabhängig von der Anzahl der Messungen und nur durch den Mittelwert definiert:

$$\sigma = \sqrt{\bar{x}_w}$$

Die Poissonverteilung nähert sich bei größer werdenden Mittelwerten der Gaußverteilung an.

Sofern eine endliche Zahl von Messungen vorliegt, kann das arithmetische Mittel einer großen Anzahl von Meßwerten als Näherung für das Maximum der Gaußverteilung

$$\bar{x}_w \equiv \bar{x}$$

und die Standardabweichung s als Näherung für σ angesehen werden [295, 296]:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

68.3 % der Meßwerte liegen im Bereich der einfachen Standardabweichung des Mittelwerts $\bar{x} \pm s$. In der analytischen Chemie reicht diese Sicherheit nicht aus und es ist üblich, eine 95 % der Meßwerte umschließende Schwankungsbreite [132], die dem 1.96-fachen der Standardabweichung entspricht, anzugeben.

Mit steigender Anzahl von Meßwerten nimmt die Standardabweichung ab. Sie läßt sich außerdem verringern, wenn Parallelbestimmungen durchgeführt werden. Eine Normalverteilung aus Mittelwerten verläuft spitzer als die entsprechende Kurve aus Einzelwerten, weil die großen und kleinen Werte durch die Mittelwertbildung unterdrückt werden. Für die Standardabweichung einer Normalverteilung aus Mittelwerten s_x gilt bei N_j Parallelbestimmungen [295]:

$$s_x = \frac{s}{\sqrt{N_j}}$$

Wenn die Anzahl der Meßergebnisse genügend groß ist, stellt die Gaußverteilung eine gute Näherung dar.

Für eine geringe Anzahl ($N \leq 5$) ist die Gaußverteilung zur Charakterisierung der Meßwerte ungeeignet, weil ein zu großer Näherungsfehler verursacht würde. Die Präzision der Analyseergebnisse würde zu gut erscheinen. In solchen Fällen ist deshalb die *t-Verteilung* anzusetzen.

Während das Häufigkeitsmaximum der t-Verteilung dem der Gaußverteilung entspricht, verläuft die t-Verteilung flacher und breiter, wobei die Höhe und Breite der Kurven von der Anzahl der

Messungen abhängt. Dabei verläuft die Kurve bei gleicher Standardabweichung um so flacher, je niedriger die Zahl der Freiheitsgrade ist. Bei größer werdender Anzahl von Freiheitsgraden wird die Kurve der t-Verteilung steiler und geht für $f \rightarrow \infty$ in die Normalverteilung über [295].

Die Streuung der Meßwerte wird bei der t-Verteilung durch das Vertrauensintervall $\Delta \bar{x}$ des Mittelwerts \bar{x} angegeben [295, 301]:

$$\Delta \bar{x} = \frac{t(P, f) * s}{\sqrt{N_j}}$$

Das Vertrauensintervall drückt aus, daß der „wahre“ Wert der Probe mit der Wahrscheinlichkeit P innerhalb der Grenzen $\pm \Delta x$ liegt. Es ist dabei in starkem Maße von der Anzahl der Parallelbestimmungen abhängig. Die dem Vertrauensintervall zugrunde gelegte Wahrscheinlichkeit P und die Zahl der Freiheitsgrade f sind ausdrücklich anzugeben.

Die Werte t (P, f) können Tabellenwerken entnommen werden [132, 295, 302].

2.4.2 Statistische Prüfmethode

Statistische Prüfverfahren erlauben eine objektive Interpretation von Analyseergebnissen.

Zur Prüfung wird zunächst eine statistische Hypothese aufgestellt. Anschließend wird eine Prüfgröße aus den Meßwerten berechnet und ein Bereich der zugehörigen Prüfverteilung bestimmt, innerhalb dessen eine Prüfgröße mit bestimmter Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist.

Schließlich kann man prüfen, ob die Testgröße innerhalb dieses Bereichs liegt und dadurch feststellen, ob die aufgestellte Hypothese zutreffend ist [295].

Ausreißertest nach Grubbs

Ein Ausreißertest bietet die Möglichkeit, zu entscheiden, ob ein ausreißerverdächtiger Wert Teil des Datenmaterials ist.

Um Ausreißer mit dem Test nach Grubbs [4, 132, 295, 303, 304, 305] erkennen zu können, werden zunächst der Mittelwert und die Standardabweichung der Meßwerte berechnet. Anschließend wird der Prüfwert mit dem Analysenwert x^* , der die größte Differenz zum Mittelwert aufweist, folgendermaßen berechnet:

$$PW = \frac{|x^* - \bar{x}|}{s}$$

Wenn der Prüfwert größer als der Grubbs-Wert r_M ($P = 0.95$, $f = n - 1$) ist, handelt es sich um einen Ausreißer, der eliminiert werden kann.

Die Grubbs-Werte lassen sich Tabellenwerken entnehmen [132].

Bei der Ausreißerkontrolle dürfen nur maximal 25 % der Originalwerte mittels des Grubbs-Testes herausgenommen werden [303]. Bei höheren Ausreißraten sollte das Analysenverfahren oder seine Durchführung kritisch überprüft werden.

Der beschriebene Ausreißertest wird unscharf, wenn eine größere Anzahl von Messungen vorliegt [295]. In dem Fall sollte ein anderer Prüftest, zum Beispiel der nach Nalimov [4, 301], verwendet werden.

Vergleich zweier Standardabweichungen

Mit dem Varianzen-F-Test [132, 295, 300, 301, 304, 306] lassen sich zwei Varianzen, die aus zwei ausreißerfreien, voneinander unabhängigen Datenreihen ermittelt wurden, hinsichtlich der Zurückführung auf die gleiche Varianz der Grundgesamtheit vergleichen. Wenn diese Annahme zutrifft, folgt der Quotient

$$PW(P, f_1, f_2) = \frac{\text{größere Varianz}}{\text{kleinere Varianz}}$$

einer F-Verteilung [295].

Der Prüfwert PW ist eine Funktion des Wahrscheinlichkeitsniveaus P und der Freiheitsgrade f_1 und f_2 der beiden Varianzen.

Wenn der errechnete Prüfwert größer als der entsprechende aus Tabellen zu entnehmende Wert F ($P = 0.99, f_1, f_2$) der F-Verteilung ist, muß die Hypothese verworfen werden, da zwischen den Varianzen ein statistisch signifikanter Unterschied besteht.

Ist der Prüfwert dagegen kleiner als der Tabellenwert, so gilt der Varianzenunterschied als nicht signifikant bzw. nicht beweiskräftig.

Zusätzlich wird zwischen wahrscheinlichen ($F(P = 0.95, f_1, f_2)$) $PW < F(P = 0.99, f_1, f_2)$ und zufälligen Unterschieden ($PW < F(P = 0.95, f_1, f_2)$) differenziert.

Vergleich zweier Mittelwerte

Mit Hilfe des Mittelwert-T-Tests [132, 295, 300, 301] läßt sich überprüfen, ob ein Unterschied zwischen zwei Mittelwerten (x_1, x_2), die aus zwei voneinander unabhängigen Meßserien mit N_1 bzw. N_2 , welche eine Normalverteilung aufweisen, gebildet wurden, nur auf zufällige Schwankungen zurückzuführen ist oder ob ein signifikanter Unterschied zwischen ihnen besteht. Dafür wird der Prüfwert PW

$$PW(P, f) = \frac{|x_1 - x_2|}{s_d} * \sqrt{\frac{N_1 * N_2}{N_1 + N_2}}$$

$$\text{mit } s_d = \sqrt{\frac{(N_1 - 1) * s_1^2 + (N_2 - 1) * s_2^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

berechnet und mit dem Schwellenwert eines gewählten Wahrscheinlichkeitsniveaus der t-Verteilung verglichen. Für die Zahl der Freiheitsgrade f gilt $f = N_1 + N_2 - 2$.

Wenn der Prüfwert größer als der Schwellenwert ist ($PW > t(P = 0.99, f)$), existiert zwischen den beiden Mittelwerten ein signifikanter Unterschied.

Wenn der Prüfwert kleiner als der Schwellenwert ist ($PW < t(P = 0.99, f)$), existiert zwischen den beiden Mittelwerten kein signifikanter Unterschied.

Dabei wird wieder zwischen einem wahrscheinlichen ($t(P = 0.95, f) < PW < t(P = 0.99, f)$) und einem zufälligen Unterschied ($PW < t(P = 0.95, f)$) differenziert, wobei beim Auftreten eines zufälligen Unterschieds die Meßreihen vereinigt werden dürfen.

Einfache Varianzanalyse

Die einfache Varianzanalyse erlaubt den Vergleich von mehr als zwei Mittelwerten miteinander, wenn die zugehörigen Meßwerte normalverteilt sind [295, 300].

Die Wiederholstandardabweichung s_w und die Vergleichsstandardabweichung s_v werden nach dem in Tabelle 9 abgebildeten Schema berechnet.

Tabelle 9: Berechnungsschema der einfachen Varianzanalyse [295, 299]

Ursache	Freiheitsgrad	Varianz
Streuung <u>zwischen</u> den K Gruppen	$f_v = K - 1$	$s_v = \frac{\sum_{i=1}^K N (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{f_v}$
Streuung <u>innerhalb</u> der K Gruppen	$f_w = N - K$	$s_w = \frac{\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^N (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{f_w}$
Gesamtstreuung	$f_{ges} = N - 1$	$s_{ges} = \frac{\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^N (x_{ij} - \bar{x})^2}{f_{ges}}$

N = Anzahl der Meßwerte insgesamt

x_{ij} = j-ter Meßwert der i-ten Meßreihe

\bar{x}_i = Mittelwert der i-ten Meßreihe mit $i = 1, 2, \dots, K$

\bar{x} = Gesamtmittelwert

Innerhalb der K Gruppen muß der Zufallsfehler gleich groß sein.

Wenn die Hypothese, daß zwischen der Wiederholstandard- und der Vergleichsstandardabweichung kein Unterschied besteht, durch eine Überprüfung bestätigt wird, gehören die Meßwerte einer Grundgesamtheit an und können zusammengefaßt werden.

2.4.3 Kalibrierung eines Analysenverfahrens

In der Regel muß ein instrumentelles Analysenverfahren kalibriert werden.

Die Aufstellung der Kalibrierfunktion und die Ableitung der resultierenden Präzision des Analysenverfahrens sind in der DIN 38 402 Teil 51 beschrieben [307].

Die Regressionsanalyse ist dabei ein wichtiges Hilfsmittel. Sie ist in der DIN 32 645 beschrieben [308].

Durch einen visuellen Linearitätstest [132] kann man überprüfen, ob die Kalibrierung durch eine lineare Regression ausreichend beschrieben wird.

Der visuelle Linearitätstest bezieht sich dabei ausschließlich auf eine subjektive Beurteilung.

Der Anpassungstest nach Mandel [132] erlaubt eine rechnerische Überprüfung der Linearität.

Dafür werden die Reststandardabweichungen sowohl für die lineare Regression s_{R1}

$$s_{R1} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - Y_i)^2}{(N - 2)}}$$

y_j = Meßwert der i-ten Standardprobe

Y_j = durch die Kalibrierfunktion berechneter Meßwert zur Konzentration x

als auch für die Regression 2.Grades s_{R2}

$$s_{R2} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - Y_i)^2}{(N - 3)}}$$

berechnet [4, 309] und die Differenz dieser Varianzen gebildet, die mit Hilfe des F-Tests mit der Reststandardabweichung s_{R2} verglichen wird.

Die Reststandardabweichung s_R ist ein Maß für die Streuung der Meßwerte um die Regressionsgerade [132].

Für den Prüfwert gilt:

$$PW = \frac{(N - 2) s_{R1}^2 - (N - 3) s_{R2}^2}{s_{R2}^2}$$

Wenn der Prüfwert kleiner als der Tabellenwert F ($P = 0.99$; $f_1 = 1$; $f_2 = N - 3$) ist, wird durch die Kalibrierfunktion 2. Grades keine signifikant bessere Anpassung erreicht und die lineare Regression kann verwendet werden.

Andernfalls kann man die Kalibrierung in einem enger gewählten Arbeitsbereich wiederholen, um dadurch eventuell eine lineare Kalibrierung zu erhalten.

Eine Regressionsgerade wird durch den Vertrauensbereich ihres Achsenabschnittes a [295]

$$\Delta a = t(P; f) * \sqrt{\frac{s_{R1}^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} * \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N}}$$

und ihrer Steigung b [295]

$$\Delta b = t(P; f) * \sqrt{\frac{s_{R1}^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}}$$

beschrieben.

Außerdem wird die Güte des angewendeten Analysenverfahrens durch die Verfahrensstandardabweichung s_{x0} [4, 295, 309]

$$s_{x0} = \frac{s_R}{b}$$

und den Verfahrensvariationskoeffizienten (relative Verfahrensstandardabweichung) V_{x0} [4, 295]

$$V_{x0} = \frac{s_{x0} * 100}{x}$$

beschrieben.

Nur wenn sich alle mit einer Kalibrierfunktion berechneten Analyseergebnisse signifikant von Null unterscheiden, kann die Kalibrierfunktion in diesem Bereich für quantitative Analysen verwendet werden.

Ob dies für den untersuchten Kalibrierbereich zutrifft, läßt sich mit Hilfe des Prüfwertes x_p [132]

$$x_p = 2 * s_{x0} * t(P; f) * \sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{(y_p - \bar{y})^2}{b * \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}}$$

t ($f = N - 2$; $P = 0.95$)

berechnen (s. Abbildung 33).

Für den Hilfwert y_p gilt [132]:

$$y_p = a + s_R * t(P; f) * \sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{\bar{x}^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

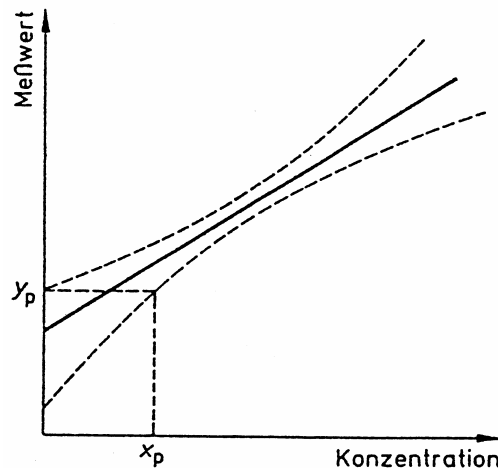


Abbildung 33: Regressionsgerade mit Vertrauensbereich [132, 310, 311]

Die ermittelte Kalibrierfunktion gilt nur innerhalb des gewählten Arbeitsbereichs. Seine Grenzen sind durch die Bestimmungsgrenze bzw. durch die Kalibrierprobe mit dem geringsten Gehalt und durch die Kalibrierprobe mit dem höchsten Gehalt festgelegt [312,].

Für die Nachweisgrenze gilt [313]:

$$x_N = \frac{(y_p - a)}{b}$$

2.4.4 Qualitätsregelkarten

Mit Qualitätsregelkarten läßt sich die Präzision von Mittelwerten aus Mehrfachanalysen oder von Einzelergebnissen überwachen. In der analytischen Qualitätskontrolle werden folgende Qualitätsregelkarten eingesetzt [132]:

1. Shewhart-Regelkarte

Dabei werden Mittelwert-, Blindwert- und Wiederfindungs-Regelkarten unterschieden.

2. Spannweiten-Regelkarte

Dazu gehören die Mittelwert-Spannweiten-Kombinations-Regelkarte und die Differenzen-Regelkarte.

3. Standardabweichungs-Regelkarte

4. Cusum-Regelkarte.

Im folgenden soll nur auf die Shewhart-Regelkarte insbesondere die Mittelwert-Regelkarte eingegangen werden, da diese im Rahmen der Arbeit verwendet wird. Dabei handelt es sich um den ältesten und einfachsten Regelkartentyp, der 1931 von Shewhart ursprünglich für die industrielle Produktkontrolle entwickelt wurde, mit der sich die Präzision von Mittelwerten aus Mehrfachanalysen oder von Einzelergebnissen überwachen läßt (s. Abbildung 34).

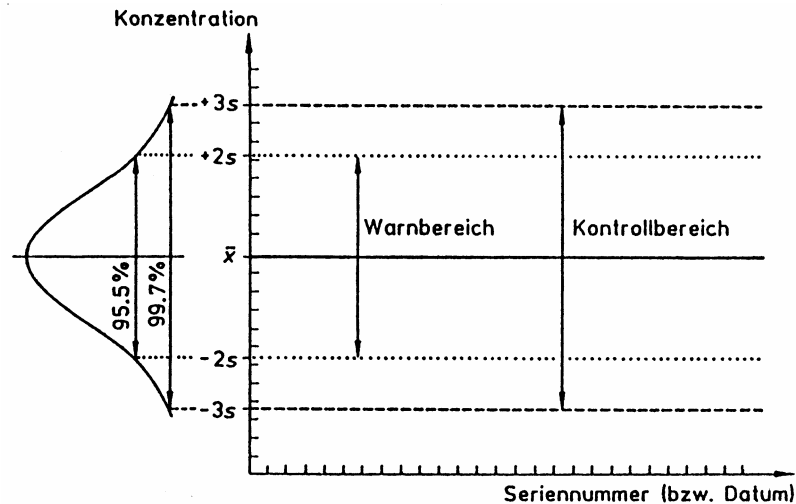


Abbildung 34: Konstruktion einer Regelkarte

Die Shewhart- Regelkarte weist die Glockenkurve in um 90 % gedrehter Form auf.

Die Konzentrationsachse sollte in jedem Fall ungefähr den Bereich $\pm 4\sigma$ abdecken, damit gesichert ist, daß auch außerhalb des Kontrollbereichs liegende Werte (Außer-Kontroll-Situation) Platz finden.

In der Literatur werden folgende Kriterien für Außer-Kontroll-Situationen genannt [132]:

- 1.) Ein Wert befindet sich außerhalb der Kontrollgrenze.
- 2.) Sieben aufeinanderfolgende Werte liegen auf einer Seite der Zentrallinie.
- 3.) Sieben aufeinanderfolgende Werte besitzen eine ansteigende Tendenz.
- 4.) Sieben aufeinanderfolgende Werte besitzen eine abfallende Tendenz.
- 5.) Zwei von drei aufeinanderfolgenden Werten liegen außerhalb der Warngrenzen.
- 6.) Zehn von elf aufeinanderfolgenden Werten liegen auf einer Seite der Zentrallinie.

Auffällige Folgen von Eintragungen sind außerdem zyklische Veränderungen, ein Shift des Mittelwerts, Trends und viele Eintragungen, die nahe den Kontrollgrenzen liegen.

Die Mittelwert-Regelkarte entspricht der ursprünglichen Form der Shewhart-Regelkarte, wobei jedoch in der analytischen Chemie im Gegensatz zur Produktkontrolle in der Regel nur mit Einzelwerten gearbeitet wird.

Sie kann zur Überprüfung der Präzision eines Analysenverfahrens, zur Überwachung der Richtigkeit und zur Überprüfung von täglich ermittelten Kalibrierparametern wie zum Beispiel Steigung und Achsenabschnitt verwendet werden.

3 Entwicklung und Anwendung eines Analysenverfahrens zur Analyse anionischer Spezies in aquatischen Kompartimenten

Die Charakterisierung der Belastung durch Anionen, die in aquatischen Ökosystemen eine bedeutende Rolle als Nährstoffe spielen, reicht zur Beurteilung eines Gewässers und seiner Belastung nicht aus. Maßgebend ist in diesem Zusammenhang auch die Erfassung anionischer Verbindungsformen anderer Schadstoffe. Von besonderer Bedeutung sind die anionischen Arsenspezies Arsenit, Arsenat, Monomethylarsenat (MMA) und Dimethylarsenat (DMA), die sich in ihren toxischen Eigenschaften gravierend unterscheiden.

Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, haben die bisherigen Lösungsansätze zur Bestimmung anionischer Spezies verschiedene Nachteile. Die klassischen Verfahren im Bereich der Anionenanalytik erlauben nur die Bestimmung einzelner Anionen mit hohem Zeitaufwand und hoher Störanfälligkeit. Bei den Multispeziesverfahren erlaubt die Ionenchromatographie gegenüber der Kapillarelektrophorese stabilere Retentionszeiten und bessere Nachweisgrenzen. Deshalb beschränkt sich die Multispeziesanalyse anionischer Spezies im Spurenbereich hauptsächlich auf die Ionenaustausch- und die Ionenpaar-Chromatographie.

Nach deutschen und internationalen Normen ist die klassische Ionenaustausch-Chromatographie mit Online-Leitfähigkeitsdetektion für die Bestimmung von Anionen etabliert (s. Kapitel 2.2.1.2.2.13). Allerdings fehlen bei den DIN-Verfahren noch Routineverfahren u. a. für die Bestimmung anionischer Arsenspezies. Insbesondere für die gleichzeitige Bestimmung von Arsenspezies neben den monitoringmäßig zu erfassenden Standardanionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Nitrat, Orthophosphat und Sulfat fehlen ebenfalls Analysenverfahren.

Bei der Ionenpaar-Chromatographie mit alkylsubstituierten, makrozyklischen Polyethern werden gegenüber der klassischen Ionenaustausch-Chromatographie zwei zusätzliche Steuerparameter gewonnen, wie in Kapitel 2.2.1.2.2.3 beschrieben. Dies sind die Variation des makrozyklischen Polyethers und der Wechsel des Eluentkations sowie die dadurch geänderten Makrokation-Anion-Wechselwirkungen. Damit ist die spezielle Ionenpaar-Chromatographie eine erfolversprechende Alternative für die Trennung von anionischen Spezies.

Deshalb sollte ein leistungsfähiges, schnelles und praxisgerechtes Analysenverfahren auf Basis der Ionenpaar-Chromatographie mit alkylsubstituierten, makrozyklischen Polyethern für die gleichzeitige Analyse von anionischen Arsenspezies und Standardanionen entwickelt werden. Die Eignung des entwickelten Analysenverfahrens sollte an Grund- und Trinkwasser, Porenwasser aus Sedimentprofilen der Oder und Grubenwasser aus dem Erzgebirge demonstriert werden.

3.1 Entwicklung eines Ionenpaar-Chromatographiesystems mit makrozyklischen Polyethern für die Anionenanalytik

Für die Entwicklung eines Ionenpaar-Chromatographiesystems mit makrozyklischen Polyethern waren folgende Parameter, die aus dem Prinzip der speziellen Ionenpaar-Chromatographie resultieren, zu berücksichtigen:

- Stationäre Phase:
 - Art der stationären Phase,
 - Partikelgröße,
 - Geometrie der Säule,
- Beladung der stationären Phase mit makrozyklischem Polyether:
 - Art des makrozyklischen Polyethers,
 - Regenerierung der beladenen stationären Phase,
- Mobile Phase:
 - Art der mobilen Phase,
 - Art des Eluentkations,
 - Wechsel des Eluentkations (Gradientenelution),
 - Konzentration der mobilen Phase,
- Flußrate,
- Organische Additive in der mobilen Phase:
 - Konzentration des Additivs,
- Anorganische Additive in der mobilen Phase:
 - Konzentration des Additivs,
 - Anioneneinfluß des Additivs,
 - Kationeneinfluß des Additivs und
- Temperatur.

Da die klassische Ionenaustausch-Chromatographie für die Bestimmung von Anionen genormt ist, sollte sie zunächst als Referenzverfahren etabliert werden, um einerseits ihre Grenzen aufzuzeigen und um andererseits die Verbesserungen durch das zu entwickelnde Ionenpaar-Chromatographiesystem aufzuzeigen.

3.1.1 Das chromatographische System

Für die Entwicklung des ionenchromatographischen Analyseverfahrens stand ein kommerzieller Ionenchromatograph DX 500 der Firma Dionex zur Verfügung. Die Quantifizierung der anionischen Spezies erfolgte mit Hilfe eines Leitfähigkeitsdetektors mit Suppressorsystem.

Der Aufbau der verwendeten Anlage ist in Abbildung 35 schematisch dargestellt.

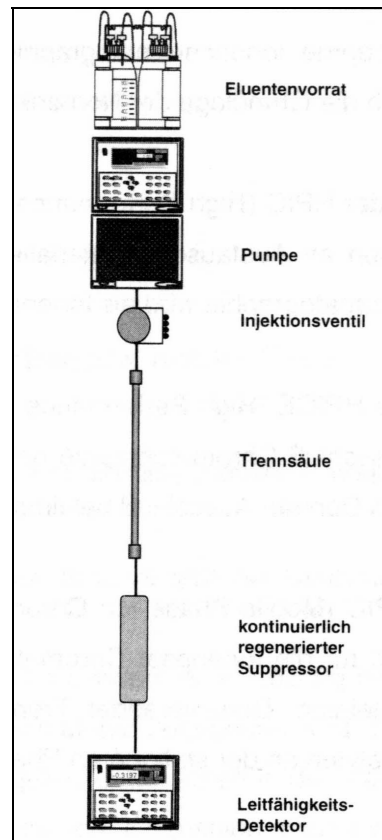


Abbildung 35: Schematischer Aufbau eines ionenchromatographischen Systems [231]

Der DX-500 ist seit November 1993 auf dem Markt und ermöglicht alle Arten ionenchromatographischer Applikationen. Dabei wird eine quarternäre Gradientenpumpe verwendet, die nur ein geringes Grundrauschen der Basislinie von 2.4 nS, von dem die Nachweisgrenzen abhängen, bewirkt.

Das DX-500-System steht über ein LAN-Interface mit schneller Ether-Net-Kommunikation mit der Chromatographie-Datenstation in Verbindung.

3.1.2 Trennung und Detektion anionischer Spezies mit einem Ionenaustausch-Chromatographiesystem als Referenzverfahren

Die Etablierung der klassischen Ionenaustausch-Chromatographie wurde anhand folgender Multianionenstandards betrieben:

- 6-Anionenstandard: 3 mg/L Fluorid, 4 mg/L Chlorid, 10 mg/L Nitrit, 10 mg/L Nitrat, 10 mg/L Orthophosphat und 10 mg/L Sulfat.
- 6-Anionenstandard „Mulde“: 0.2 mg/L Fluorid, 20 mg/L Chlorid, 0.05 mg/L Nitrit, 10 mg/L Nitrat, 0.2 mg/L Orthophosphat und 100 mg/L Sulfat.
- 7-Anionenstandard: 3 mg/L Fluorid, 4 mg/L Chlorid, 10 mg/L Nitrit, 10 mg/L Bromid, 10 mg/L Nitrat, 10 mg/L Orthophosphat und 10 mg/L Sulfat.
- 11-Anionenstandard: 3 mg/L Fluorid, 4 mg/L Chlorid, 10 mg/L Nitrit, 10 mg/L Bromid, 10 mg/L Nitrat, 10 mg/L Sulfit und 10 mg/L Sulfat, 10 mg/L Iodid, 10 mg/L Chromat, 10 mg/L Thiosulfat und 20 mg/L Oxalat.

Die Multianionenstandards enthalten sowohl ein- als auch zwei- und dreiwertige Anionen. Es sind „harte“ Anionen wie Fluorid und im Grenzbereich zwischen „hart“ und „weich“ liegende Anionen wie Nitrit enthalten. Insbesondere der 11-Anionenstandard enthält zusätzliche „weiche“ Anionen wie Iodid und deckt damit die ganze Bandbreite möglicher Anionen ab (s. Kapitel 2.2.1.2.2.2).

Der 7-Anionenstandard besteht aus den sogenannten Standardanionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Orthophosphat und Sulfat [25].

Die 6-Anionenstandards enthalten ebenfalls die Standardanionen bis auf Bromid, da es in natürlichen Gewässern nur in sehr geringen Konzentrationen vorkommt (s. Kapitel 2.1.1). Die Konzentrationen des 6-Anionenstandards „Mulde“ orientierten sich an den Konzentrationsverhältnissen in der Vereinigten Mulde [314].

3.1.2.1 Trennung anionischer Spezies nach DIN EN ISO 10304

Zunächst wurden die sieben Standardanionen nach DIN EN ISO 10304-1 [47] bestimmt (s. Kapitel 2.2.1.2.2.13).

Abbildung 36 zeigt ein typisches Chromatogramm.

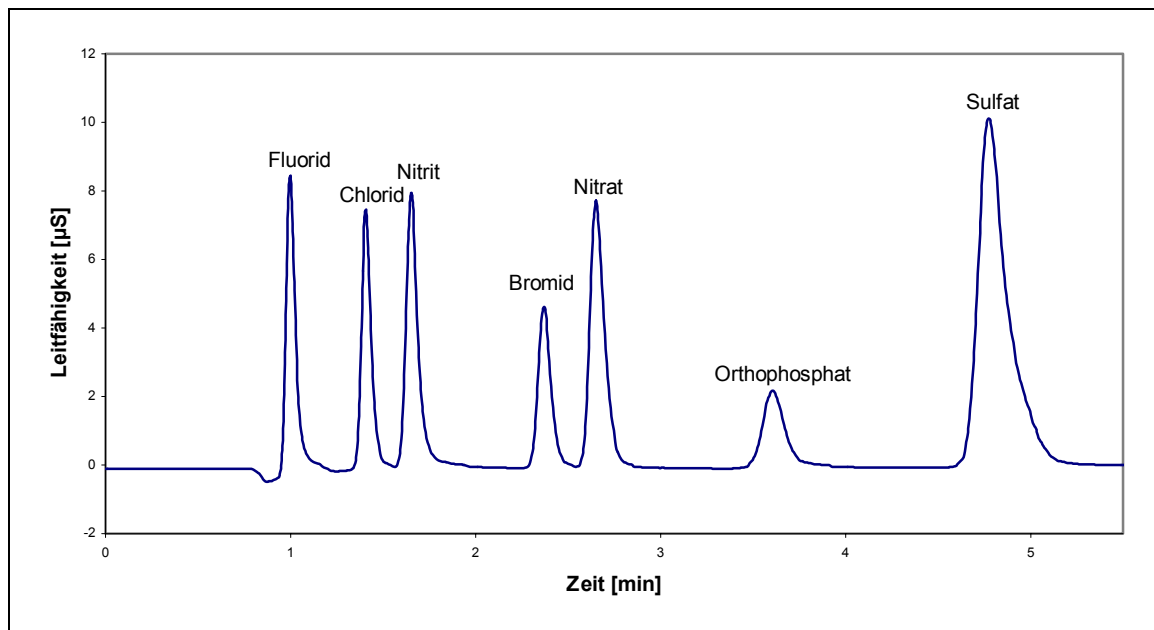


Abbildung 36: Trennung der 7 Standardanionen nach DIN EN ISO 10304-1

Trennsäule: AS4A, Eluens: 2.4 mM Na_2CO_3 / 3.0 mM NaHCO_3 -Lösung; Flußrate 2 mL/min; Injektionsvolumen: 25 μL .

Die Zuordnung der einzelnen Peaks zu den verschiedenen anionischen Verbindungen erfolgte durch Vermessen von Standardlösungen der Einzelkomponenten. Diese wurden nach Bedarf mit unterschiedlicher Anionenzusammensetzung und verschiedenen Konzentrationen hergestellt.

3.1.2.2 Variation der Eluentenkonzentration und der Flußrate

Hinsichtlich des Elutionsmediums ergaben die Versuche, daß reine Natriumcarbonat- bzw. Natriumhydrogencarbonat-Lösungen im Gegensatz zum Gemisch nur über eine geringe Elutionskraft verfügen [315].

Die Variation des Konzentrationsverhältnisses der beiden Komponenten Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonat-Lösung zwischen 0.9 und 4 mM bzw. 0.8 und 3.7 mM ergab, daß eine zunehmende Konzentration der beiden Komponenten kürzere Retentionszeiten bewirkt. Eine 1.7 mM NaHCO_3 / 1.8 mM Na_2CO_3 -Lösung hatte im Gegensatz zu einer 0.8 mM NaHCO_3 / 0.9 mM Na_2CO_3 -Lösung halb so große Retentionszeiten.

Das Elutionsprofil der AS4A-Trennsäule für den 11-Anionenstandard mit einer 1.7 mM NaHCO_3 / 1.8 mM Na_2CO_3 -Lösung als Eluenten ist in Abbildung 37 dargestellt.

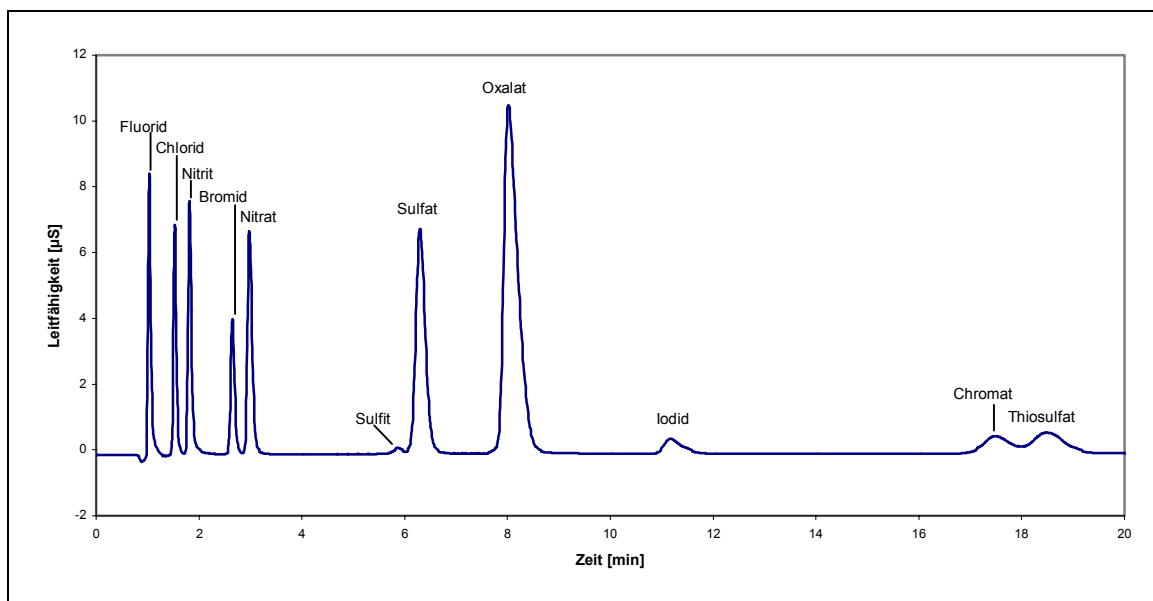


Abbildung 37: Trennung des 11-Anionenstandards

Trennsäule: AS4A, Eluens: 1.7 mM NaHCO₃/ 1.8 mM Na₂CO₃-Lösung; Flußrate: 2 mL/min; Injektionsvolumen: 25 µL.

Die Retentionszeiten der Standardanionen unterscheiden sich im Vergleich zu dem DIN EN ISO-Verfahren 10304-1 (2.4 mM NaHCO₃/ 3.0 mM Na₂CO₃) nur geringfügig. Dagegen werden „weiche“ Anionen wie Iodid und Thiosulfat mit einer 1.7 mM NaHCO₃/ 1.8 mM Na₂CO₃-Lösung als Eluenten innerhalb von 20 Minuten eluiert.

Eine Steigerung der Flußrate des Eluenten bewirkt eine Verringerung der Retentionszeiten, die unabhängig vom Anion ist, was durch ein konstantes Verhältnis von Retentionszeiten einzelner Anionen zueinander deutlich wird. Dies stimmt mit den in der Literatur [315] beschriebenen Untersuchungen überein.

3.1.2.3 Kalibrierung des Ionenaustausch-Chromatographiesystems

Zur Kalibrierung für die quantitative Bestimmung der sieben Standardanionen wurden 3- bis 5-Punkt-Kalibrierungen je nach Meßbereichsumfang durchgeführt. Die Auswertung der registrierten Signale erfolgte über die Fläche. Die Kenndaten dieser Kalibrierung sind in der Tabelle 10 aufgeführt. Exemplarisch ist die Kalibriergerade für Bromid in Abbildung 38 dargestellt.

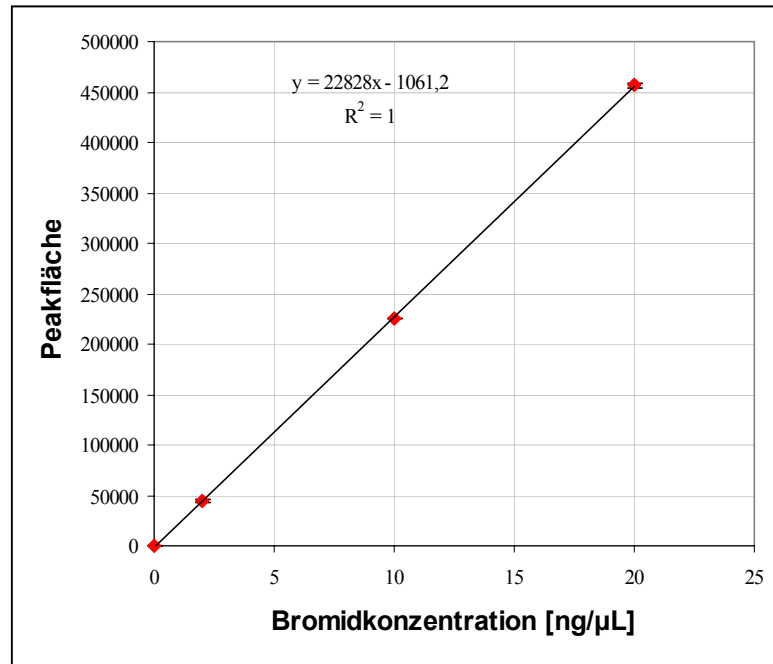


Abbildung 38: Kalibriergerade für Bromid

Tabelle 10: Übersicht der Kalibrierkenngrößen des Ionenaustausch-Chromatographiesystems

Kalibrierkenngrößen	Fluorid	Chlorid	Nitrit	Bromid	Nitrat	Ortho-phosphat	Sulfat
Ordinatenabschnitt/Leerwert a [$\mu\text{S}\cdot\text{s}$]	-10663,484	-95670,770	-30,664	-1061,231	18933,698	174,647	-43266,409
Standardabweichung des Leerwertes S_a [$\mu\text{S}\cdot\text{s}$]	6060,322	35727,101	10,025	590,185	13890,870	76,261	22108,560
Steigung b [$\mu\text{S}\cdot\text{s}\cdot\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$]	96475,186	83412,616	33611,069	22828,485	31955,912	14497,577	47146,447
Standardabweichung der Steigung S_b [$\mu\text{S}\cdot\text{s}\cdot\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$]	1535,155	628,266	2,639	69,554	358,592	19,326	573,468
Reststreuung S_y [$\mu\text{S}\cdot\text{s}$]	12364,195	82120,985	20,556	1095,336	30043,112	140,251	46880,802
Verfahrensstandardabweichung S_{x0}	0,128	0,985	0,001	0,048	0,940	0,010	0,994
relative Verfahrensstandardabweichung v_{x0} [%]	3,9	23,7	0,02	0,6	11,8	0,2	3,3
Quadrat des Pearson'schen Korrelationskoeffizienten R^2	0,9987	0,9997	1	1	0,9994	1	0,9993
Nachweisgrenze x_N [ng/ μL]	$0,25 \pm 0,13$	$1,67 \pm 0,99$	$0,001 \pm 0,001$	$0,10 \pm 0,05$	$1,60 \pm 0,94$	$0,022 \pm 0,01$	$1,91 \pm 0,99$
Nachweisgrenze absolut x_N [ng]	6,25	41,75	0,025	2,50	40,00	0,55	47,75
Analysefunktion	$5,022 \cdot 10^{-5}y + 0,1303$	$1,199 \cdot 10^{-5}y + 1,1561$	$2,975 \cdot 10^{-5}y + 0,0020$	$4,380 \cdot 10^{-5}y + 0,0469$	$3,127 \cdot 10^{-5}y - 0,5755$	$6,898 \cdot 10^{-5}y - 0,0120$	$2,119 \cdot 10^{-5}y + 0,9396$

3.1.2.4 Reproduzierbarkeit

Zur Charakterisierung der Reproduzierbarkeit der Anionenkonzentrationen wurde eine natürliche Wasserprobe mit dem Ionenchromatographen DX 500 zehnmal vermessen.

Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte ist in der Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Reproduzierbarkeit der ionenchromatographischen Anionenanalyse einer Perrier-Mineralwasserprobe

(Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 9$ dar)

Anion	Gehalt [ng/μL]
Chlorid	108.6 \pm 0.4
Nitrat	16.2 \pm 0.1
Sulfat	79.7 \pm 0.3

Die Chlorid-, Nitrat- und Sulfatkonzentrationen der vermessenen Mineralwasserprobe sind sehr gut reproduzierbar. Die Abweichung liegt in jedem Fall unter einem Prozent.

Der in der Literatur [316] angegebene Variationskoeffizient von maximal 1.3 % bei einem vergleichbaren analytischen Problem wird unterschritten.

3.1.2.5 Methodenvergleich

Zur Validierung der erhaltenen Ergebnisse [309], wurden die Konzentrationen des 6-Anionenstandards „Mulde“ parallel ionenchromatographisch und photometrisch [317] bestimmt. Die Ergebnisse des Methodenvergleichs sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Tabelle 12: Vergleichende Analyse des 6-Anionenstandards „Mulde“ mit der Ionenchromatographie und Photometrie

(Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

Anion	Ionenaustausch-Chromatographie Gehalt [ng/ μ L]	Photometrie Gehalt [ng/ μ L]
Fluorid	0.128 \pm 0.002	n. b.
Chlorid	19.6 \pm 0.2	17.4 \pm 0.5
Nitrit	< 0.05	0.011 \pm 0.001
Nitrat	12.1 \pm 0.1	12.3 \pm 0.3
Orthophosphat	< 0.1	0.100 \pm 0.002
Sulfat	98.1 \pm 1.1	98.0 \pm 2.0

Der statistische Vergleich (F- und t-Test) ergab mit 99 % Aussagesicherheit keine signifikanten Unterschiede.

3.1.2.6 Externe Analytische Qualitätssicherung

Als externe analytische Qualitätssicherung bieten sich Ringversuche an [318, 319].

Verwendet wurde der 6-Anionenstandard „Mulde“ [314], von dem je drei Proben an die Bergakademie Freiberg und das GKSS-Forschungszentrum Geesthacht verschickt wurden.

In der Bergakademie Freiberg wurde ein Ionenchromatograph 690 der Firma Methrom mit einem Phthalsäure-/ Acetonitril-Gemisch als Eluenten und einer Flußrate von 1.5 mL/min für die Trennung und Quantifizierung der Anionen verwendet.

Im GKSS Forschungszentrum Geesthacht wurde ein Ionenchromatograph DX-2000i der Firma Dionex mit einer AG3-Vorsäule und einer AS3-Trennsäule benutzt. Eluiert wurde mit einer 1 mM Natriumhydrogencarbonat-/ 2.4 mM Natriumcarbonat-Lösung mit einer Flußrate von 2.8 mL/min. Die Detektion der Peaks erfolgte durch Messung der Leitfähigkeit mit Schwefelsäuresuppression.

Bei uns wurde der Ionenchromatograph DX 100 mit einer AG4-Vorsäule und einer AS4A-Trennsäule für die Messungen benutzt. Als Eluent wurde eine 1.7 mM Natriumhydrogencarbonat-/ 1.8 mM Natriumcarbonat-Lösung mit einer Flußrate von 2 mL/min verwendet. Die Peaks wurden durch Messung der Leitfähigkeit mit Suppressorsystem detektiert. Die Analyseergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Ringanalyse des 6-Anionenstandards „Mulde“

Der mit * gekennzeichnete Phosphatwert wurde mit Flow Injection Photometrie bestimmt.

(Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

Anion	Freiberg IC 1 Gehalt [mg/L]	Geesthacht 1 IC 2 Gehalt [mg/L]	Geesthacht 2 IC 3 Gehalt [mg/L]	Hamburg IC 4 Gehalt [mg/L]
Fluorid	n.b.	n.b.	n.b.	0.128 ± 0.002
Chlorid	27.8 ± 2.0	17.4 ± 0.6	17.1 ± 0.1	19.6 ± 0.2
Nitrit	0.45 ± 0.18	< 0.02	< 0.1	< 0.05
Nitrat	10.7 ± 0.3	8.7 ± 0.1	9.6 ± 0.1	12.1 ± 0.1
Orthophosphat	n.b.	$0.067 \pm 0.001^*$	< 0.1	< 0.1
Sulfat	106.4 ± 2.1	91.5 ± 3.7	96.2 ± 2.5	98.1 ± 1.2

F- und t-Test ergaben unterschiedliche Beurteilungen.

Die in Hamburg (IC 4) und Freiberg (IC 1) ionenchromatographisch bestimmten Mittelwerte dürfen zusammengefaßt werden, weil sie sich mit 99 % Wahrscheinlichkeit nicht signifikant unterscheiden.

Dagegen zeigen die in Hamburg (IC 4) und Geesthacht (IC 2, IC 3) gemessenen Nitrat-Werte signifikante Unterschiede. Außerdem unterscheidet sich ein Chlorid-Wert (IC 3) mit dem Hamburger Chlorid-Wert signifikant.

Der Vergleich der in Freiberg und Geesthacht bestimmten Mittelwerte sowie der Geesthachter Mittelwerte untereinander zeigt mit Ausnahme der Nitrat-Werte (IC 1, IC 2 sowie IC 2, IC 3) keine signifikanten Unterschiede.

Da der statistische Vergleich der in Hamburg ionenchromatographisch und photometrisch bestimmten Mittelwerte keine signifikanten Unterschiede ergab, müssen die in Geesthacht bestimmten Nitrat-Werte fehlerbehaftet sein. Sie sind zu gering, was auf Denitrifikation durch mikrobielle Umwandlungen zurückzuführen sein kann.

3.1.2.7 Fazit

Die Ionenaustausch-Chromatographie wurde entsprechend den Vorgaben der DIN EN ISO 10304-1 etabliert.

Die Untersuchungen des Einflusses der Eluentenkonzentration zeigten, daß reine Natriumcarbonat- bzw. Natriumhydrogencarbonatlösungen im Gegensatz zum Gemisch nur über eine geringe Elutionskraft verfügen. Mit zunehmender Konzentration beider Komponenten sowie mit zunehmender Flußrate des Eluenten werden die Retentionszeiten anionischer Spezies verkürzt.

Mit einer 1.7 mM NaHCO₃/ 1.8 mM Na₂CO₃-Lösung als Eluent lassen sich 11 Anionen einschließlich der „weichen“ Anionen, Iodid und Thiosulfat, innerhalb von 20 Minuten eluieren. Die Nachweisgrenzen der anionischen Spezies betragen bei einem Injektionsvolumen von 25 µL zwischen 0.001 ng/µL (Nitrit) und 2 ng/µL (Sulfat). Die absoluten Nachweisgrenzen liegen im unteren ng-Bereich. Die analysierten Anionenkonzentrationen sind sehr gut reproduzierbar. Ein Methodenvergleich mit der Photometrie ergab keine signifikanten Unterschiede.

Nachteilig ist, daß Fluorid und Acetat nicht getrennt werden. Die chemisch ähnlichen Anionen Phosphat und Arsenat sowie die alkylierten Verbindungen der Arsensäuren werden ebenfalls trotz Variation der chromatographischen Parameter nicht getrennt.

3.1.3 Entwicklung des speziellen Ionenpaar-Chromatographiesystems

Die Nachteile sollte die Ionenpaar-Chromatographie beseitigen (s. Kapitel 3.1), was an folgenden Multianionenstandards studiert wurde:

- 4-Anionenstandard: 15 mg/L Propylsulfonat, 15 mg/L Iodid, 15 mg/L Thiocyanat und 50 mg/L Hexylsulfonat.
- 5-Anionenstandard: 3 mg/L Fluorid, 6 mg/L Chlorid, 10 mg/L Nitrit, 10 mg/L Nitrat, 10 mg/L Sulfat.
- 5-Anionenstandard mit Acetat: 10 mg/L Fluorid, 10 mg/L Acetat, 20 mg/L Chlorid, 33 mg/L Nitrit, 33 mg/L Bromid.
- 5-Anionenstandard mit Bromid: 3 mg/L Fluorid, 6 mg/L Chlorid, 10 mg/L Nitrit, 10 mg/L Bromid, 10 mg/L Nitrat.
- 6-Anionenstandard: 3 mg/L Fluorid, 6 mg/L Chlorid, 10 mg/L Nitrit, 10 mg/L Bromid, 10 mg/L Nitrat, 10 mg/L Sulfat.
- 7-Anionenstandard: 3 mg/L Fluorid, 6 mg/L Chlorid, 10 mg/L Nitrit, 10 mg/L Nitrat, 10 mg/L Sulfat, 10 mg/L Oxalat, 10 mg/L Chromat.
- 7-Anionenstandard mit Acetat: 1.5 mg/L Fluorid, 10 mg/L Acetat, 3 mg/L Chlorid, 10 mg/L Nitrit, 10 mg/L Bromid, 10 mg/L Nitrat, 10 mg/L Sulfat.

- 7-Anionenstandard mit Bromid: 1.5 mg/L Fluorid, 3 mg/L Chlorid, 10 mg/L Nitrit, 10 mg/L Bromid, 10 mg/L Nitrat, 10 mg/L Sulfat, 30 mg/L Oxalat.
- 8-Anionenstandard: 3 mg/L Fluorid, 6 mg/L Chlorid, 10 mg/L Nitrit, 10 mg/L Bromid, 10 mg/L Nitrat, 10 mg/L Sulfat, 10 mg/L Oxalat, 10 mg/L Chromat.
- 8-Anionenstandard mit Acetat: 3 mg/L Fluorid, 10 mg/L Acetat, 6 mg/L Chlorid, 10 mg/L Nitrit, 10 mg/L Bromid, 10 mg/L Nitrat, 10 mg/L Sulfat, 10 mg/L Oxalat.
- 9-Anionenstandard: 3 mg/L Fluorid, 10 mg/L Acetat, 6 mg/L Chlorid, 10 mg/L Nitrit, 10 mg/L Bromid, 10 mg/L Nitrat, 10 mg/L Sulfat, 20 mg/L Oxalat, 20 mg/L Chromat.

Diese Standards enthalten sowohl ein- als auch zwei- und dreiwertige Anionen. Es sind „harte“ Anionen wie Fluorid und im Grenzbereich zwischen „hart“ und „weich“ liegende Anionen wie Nitrit und Bromid enthalten. Insbesondere die 7-, 8- und 9-Anionenstandards enthalten „weiche“ Anionen wie Oxalat und Chromat und decken damit die ganze Bandbreite möglicher Anionen ab (s. Kapitel 2.2.1.2.2.2).

Die 5- und 6-Anionenstandards enthalten die Standardanionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Nitrat und Sulfat sowie Bromid [25]. Bei einigen Anionenstandards wurde auf Bromid verzichtet, da es in natürlichen Gewässern nur in sehr geringen Konzentrationen vorkommt (s. Kapitel 2.1.1). Andere Anionenstandards wurden mit Acetat versehen, um die Trennung von Fluorid und Acetat zu untersuchen.

3.1.3.1 Charakterisierung der stationären Phasen

Für die Entwicklung wurden stationäre MPIC-Phase hinsichtlich Art und Partikelgröße der stationären Phase (s. Kapitel 2.2.1.2.2.1) miteinander verglichen

Dabei waren folgende Randbedingungen zu berücksichtigen:

- Polystyrol-/Divinylbenzol- oder Ethylvinylbenzol-/Divinylbenzol- Partikel
- Geringe Partikelgröße (< 10 µm)
- Hohe Substratvernetzung

Stationäre Phasen, die aus chemisch inerten, mechanisch stabilen Polystyrol-/Divinylbenzol- oder Ethylvinylbenzol-/Divinylbenzol- Partikeln bestehen, zeigen eine hohe pH-Stabilität. Sie erlauben einerseits die Verwendung der geforderten, basischen, mobilen Phasen und andererseits den Einsatz organischer Lösungsmittel als Additive. Geringe Partikelgrößen (< 10 µm) und hohe Substratvernetzungen bei den Partikeln der stationären Phase ermöglichen die geforderten, kürzeren Analysenzeiten (s. Kapitel 2.2.1.2.2.7).

Wie in Kapitel 2.2.1.2.2.2 beschrieben, bestimmen bei chromatographischen Trennungen die Wechselwirkungen zwischen der Probe und den funktionellen Gruppen der stationären Phase das Retentionsverhalten. Die Charakterisierung der stationären Phase mittels Trennung von Standardgemischen ist deshalb die Methode der Wahl, um die Retentionszeiten und Peaksymmetrien an verschiedenen Säulen zu vergleichen [320].

Unter den aufgeführten Randbedingungen wurden zwei alternative stationäre Phasen unter Verwendung des 4-Anionenstandards auf ihre Eignung hin untersucht. Der 4-Anionenstandard enthält die „weichen“ Anionen Iodid, Thiocyanat und Alkylsulfonate, deren Trennung im Gegensatz zu „harten“ Anionen, die sehr leicht eluiert werden, eine besondere Herausforderung darstellt.

3.1.3.1.1 Charakterisierung des Dionex-Trägermaterials

Die von der Firma Dionex angebotene stationäre Phase besteht aus neutralen, hochporösen, hochpolymeren Ethylvinylbenzol-/ Divinylbenzol-Partikeln mit 5 µm Durchmesser. Sie werden in NS1-Trennsäulen (150 mm * 4 mm Peaksäulen) vertrieben.

Mehrere NS1-5µ-Säulen wurden mit dem 4-Anionenstandard hinsichtlich ihrer Trenneigenschaften untersucht, wobei eine 26 % Acetonitril/ 4 mM Tetrabutylammoniumhydroxidlösung als Eluent diente.

Abbildung 39 zeigt ein typisches Chromatogramm.

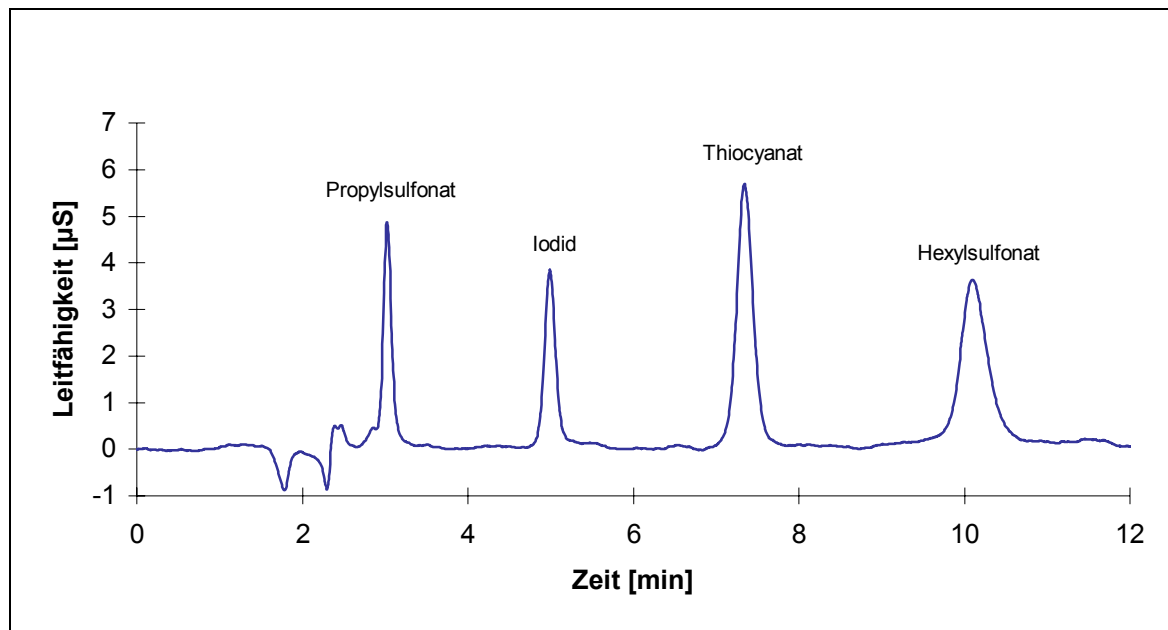


Abbildung 39: Trennung des 4-Anionenstandards mit 26 % Acetonitril/ 4 mM TBAOH-Lösung
Trennsäule: NS1-5 μ (S/N 2413) mit NG1-Vorsäule (S/N 11870) (Dionex); Flußrate: 1 mL/min;
Injektionsvolumen: 25 μ L.

Die Anionen lassen sich gleichmäßig auftrennen. Der Vergleich mit dem mit der Säule mitgelieferten originalen Testchromatogramm zeigt, daß sich die chromatographische Effizienz und die Retentionszeiten der getesteten Anionen nicht signifikant unterscheiden.

Das Material erschien von daher bestens geeignet.

3.1.3.1.2 Charakterisierung des Merck-Trägermaterials

Als Alternative wurde daher das von der Firma Merck neu entwickelte Trägermaterial LiChrolutEN vergleichbarer Porengröße (7 μ m) hinsichtlich seiner Eignung als stationärer Phase untersucht.

Dieses Material wurde insbesondere für die Anwendung in der Umweltanalytik und für sehr stark belastete Proben entwickelt. Im Vergleich zu RP-Material verfügt es über eine zehnfach höhere Kapazität. Es besteht aus nicht-ionischem, hoch-porösen Polystyrol/ Divinylbenzol-Polymer, welches ebenfalls die Verwendung von organischen Lösungsmitteln sowie von Säuren und Basen über den gesamten pH-Wert-Bereich ermöglicht.

LiChrolutEN stand nicht in Chromatographiesäulen zu Verfügung und wurde deshalb speziell für diese Untersuchungen in eine der NS1-Trennsäulen vergleichbare 150 mm * 4.6 mm Peaksäule gepackt und hinsichtlich ihrer Trenneigenschaften analog mit dem 4-Anionenstandard untersucht.

Abbildung 40 zeigt ein typisches Chromatogramm.

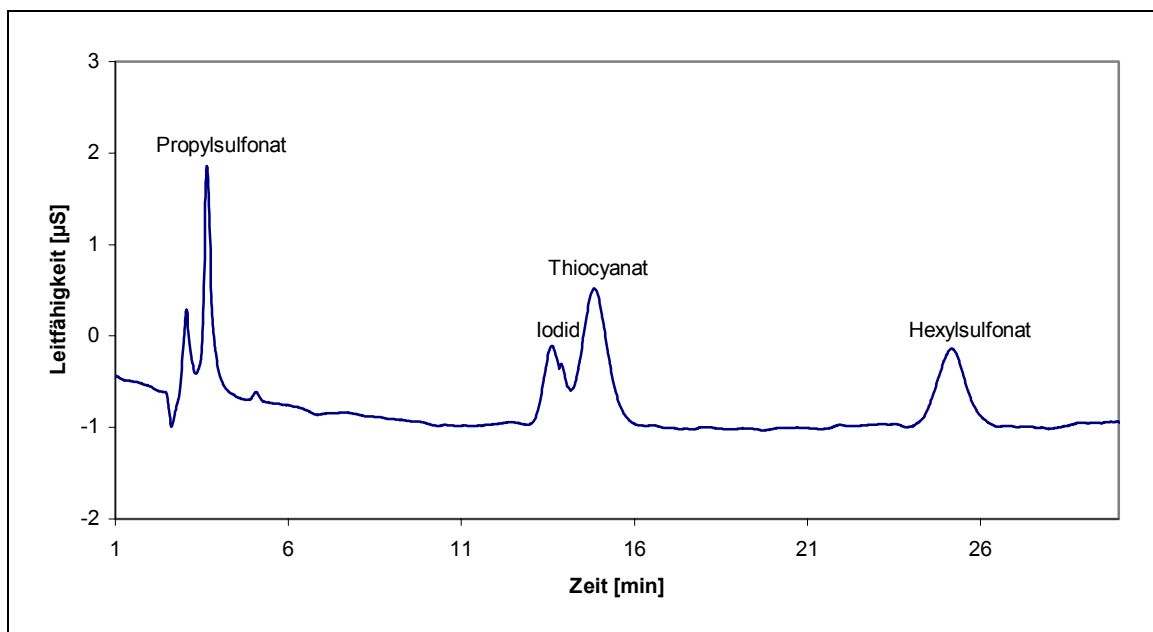


Abbildung 40: Trennung des 4-Anionenstandards mit 26 % Acetonitril/ 4 mM TBAOH-Lösung
Trennsäule: LiChrolutEN, 7µm (Merck); Flußrate: 1 mL/min; Injektionsvolumen: 25µL.

Es war keine der NS1-5µ-Säule vergleichbare gleichmäßige Auftrennung der getesteten Anionen zu erreichen. Von einer weiteren Berücksichtigung dieses Materials wurde daher abgesehen.

3.1.3.1.3 Fazit

Mit dem Dionex-Trägermaterial lassen sich die getesteten Anionen gleichmäßig auftrennen. Der Vergleich mit dem neu entwickelten LiChrolutEN-Trägermaterial von Merck ergab keine vergleichbare Trennung. Deshalb wurden die NS1-5µ-Trennsäulen von Dionex für die Entwicklung des Ionenpaar-Chromatographiesystems verwendet.

Aufgrund von Problemen mit der Reproduzierbarkeit einzelner Chargen seitens des Herstellers wurden die NS1-5µ-Säulen vor ihrer Verwendung hinsichtlich ihrer Trenneigenschaften mit dem beschriebenen Verfahren charakterisiert, um die gleichbleibende Qualität der Säulen zu überprüfen. Zusätzlich wurden die NS1-5µ-Säulen während ihrer Verwendung in regelmäßigen Abständen charakterisiert. Nach längerer Verwendung der NS1-5µ-Säulen wurde der erwartete Trend zu geringeren Effizienzen beobachtet und die Säulen ersetzt.

3.1.3.2 Bestimmung der Säulenkapazität

Für die Beladung des NS1-5µ-Trägermaterials mit makrozyklischen Polyethern ist seine Ionenaustauschkapazität von Bedeutung.

Wie in Kapitel 2.2.1.2.2.8 beschrieben, entspricht die Ionenaustauschkapazität der Anzahl freier „Plätze“ an der Oberfläche des Trägermaterials. Sie stimmt mit der adsorbierten Menge eines Beladungsreagenzes nach Äquilibrierung der Säule und anschließendem Spülen überein.

Die Ionenaustauschkapazität wurde deshalb mit den vier folgenden Schritten bestimmt:

- 1) 30 Minuten Äquilibrierung des Trägermaterials mit 20 mM NaOH-Lösung bei einer Flußrate von 1 mL/min.
- 2) Waschen des Trägermaterials mit 10 mL Wasser bei einer Flußrate von 1 mL/min.
- 3) Elution der an dem Trägermaterial adsorbierten Natriumionen mit 20 mL einer 0.1 M Salpetersäurelösung bei einer Flußrate von 1 mL/min.
- 4) Parallele Bestimmung der Na⁺-Konzentrationen in den gesammelten Fraktionen mit ICP-OES und Berechnung der Mengen.

Während der Elution der an dem Trägermaterial adsorbierten Natriumionen mit einer 0.1 M Salpetersäurelösung wurden vier Fraktionen jeweils während fünf Minuten gesammelt. Die Ergebnisse der Na⁺-Bestimmung in den vier Fraktionen mit ICP-OES sind in Abbildung 41 dargestellt.

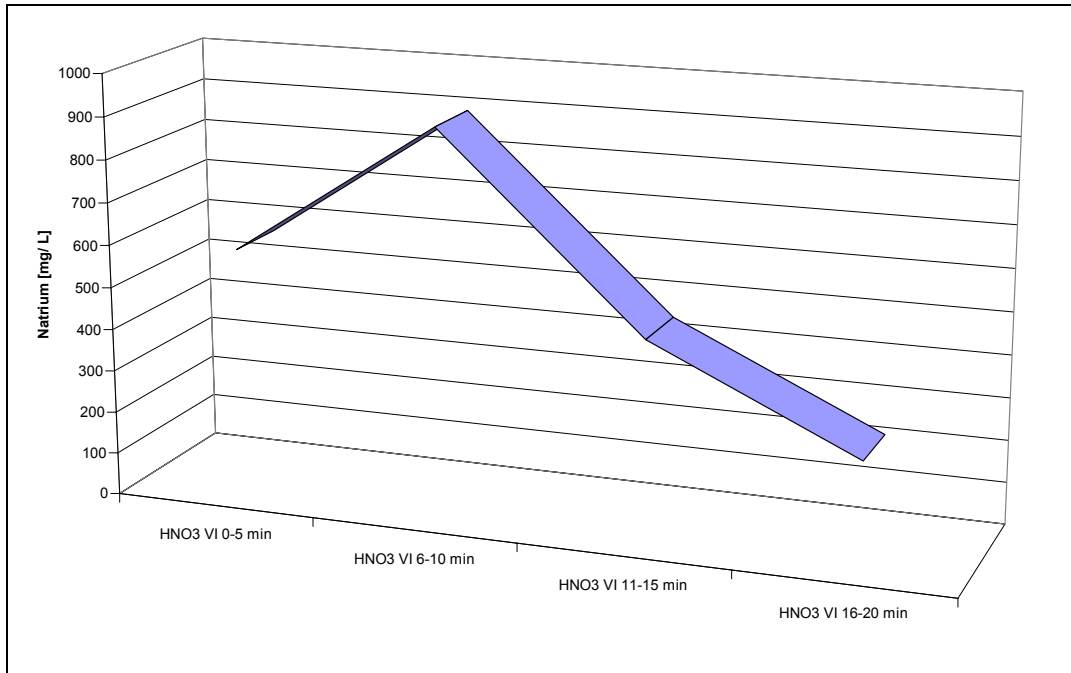


Abbildung 41: Natriumkonzentrationen während der Elution des Trägermaterials mit 0.1 M Salpetersäurelösung nach Äquilibrierung mit 20 mM NaOH

Die Gesamtkonzentration der adsorbierten Na^+ -Ionen setzt sich additiv aus den Na^+ -Konzentrationen der einzelnen Fraktionen zusammen.

Zur Validierung der mit ICP-OES erhaltenen Ergebnisse wurden die Na^+ -Konzentrationen ebenfalls mit Flammen-OES bestimmt. Die Ergebnisse beider Bestimmungen sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Die auf der NS1-5 μ -Trennsäule adsorbierte, mit ICP-OES und Flammen-OES bestimmte Na^+ -Gesamtkonzentration
(Die angegebenen Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

Methode	Na^+ -Gesamtkonzentration
	[g/ L]
ICP-OES	2.2 ± 0.1
Flammen- OES	2.3 ± 0.1

Der statistische Vergleich zeigt, daß sich die mit ICP-OES und Flammen-OES bestimmten Na^+ -Gesamtkonzentrationen nicht signifikant voneinander unterscheiden und deshalb zusammengefaßt werden dürfen.

Durch Multiplikation der Na^+ -Gesamtkonzentration mit dem analysierten Volumen (20 mL) und Division durch die Molmasse von Natrium erhält man die Ionenaustauschkapazität. Sie ist in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15: Ionenaustauschkapazität Q des verwendeten Trägermaterials

Trennsäule: NS1-5 μ (Dionex) enthält 2 g des nicht modifizierten Trägermaterials mit einer spezifischen Oberfläche von 300 m²/g (s. Kapitel 2.2.1.2.2.7).

(Die angegebenen Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für P = 0.95 und f = 2 dar.)

Q [mmol/ column]	Q [mmol/ g]	Q [μ mol/ m ²]
1.96 \pm 0.08	0.98 \pm 0.04	3.26 \pm 0.13

Die Ionenaustauschkapazität des NS1-5 μ -Trägermaterials beträgt 1.96 \pm 0.08 mmol/column. Sie entspricht bei einem Säuleninhalt von 2 g Trägermaterial 0.98 \pm 0.04 mmol/g bzw. 3.26 \pm 0.13 μ mol/m² bei einer spezifischen Oberfläche von 300 m²/g Trägermaterial.

3.1.3.3 Optimierung der Säulenpräparationsprozedur

Für die Entwicklung des Ionenpaar-Chromatographiesystems wurde das von J. D. Lamb [206, 321] eingeführte, in Abbildung 42 dargestellte Beladungsprinzip verwendet und weiterentwickelt.

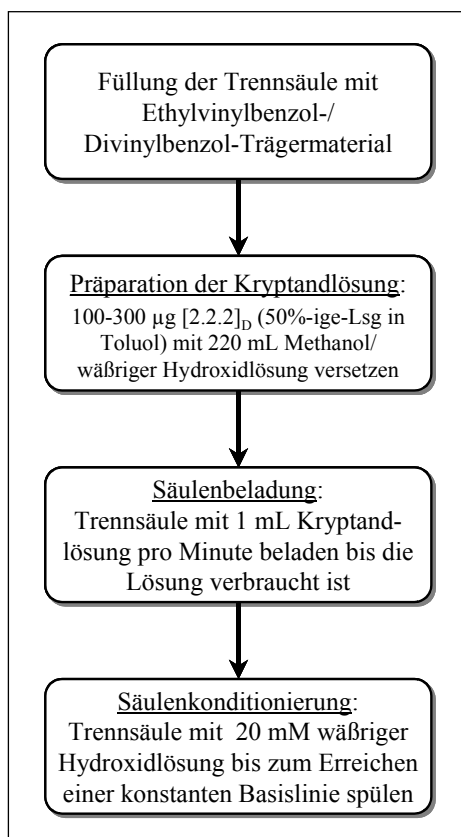


Abbildung 42: Schema der Säulenpräparationsprozedur

Eine toluolische Lösung des alkylsubstituierten Kryptanden wird in Methanol gelöst und anschließend in eine wäßrige Hydroxidlösung, des Alkalikations, das in den Kryptanden eingelagert werden soll, überführt [322]. Als organisches Lösungsmittel wird Methanol verwendet, weil es sich in Wasser bei 20°C vollständig löst. Die geringen Toluolmengen werden in Wasser ebenfalls vollständig gelöst, weil die Löslichkeit von Toluol in Wasser 0.52 g/L beträgt.

Mit dieser Kryptandlösung wird die Trennsäule mit einer Flußrate von 1 mL/min beladen bis die Lösung verbraucht ist.

Abbildung 43 zeigt beispielhaft den alkylsubstituierten, bicyklischen Aminopolyether [2.2.2]_D mit dem u. a. gearbeitet wurde.

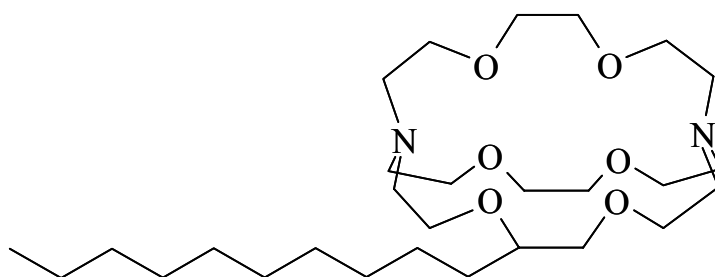


Abbildung 43: Kryptand [2.2.2]_D (5-Decyl-4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]-hexacosan) [323]

Die Säulenpräparationsprozedur führte nur zu einer geringen Stabilität der Säulenbeladung von wenigen Tagen.

Dies ist für ein leistungsfähiges und praxisgerechtes Analyseverfahren nicht ausreichend.

Deshalb wurde der Einfluß der

- Zusammensetzung der mobilen Beladungsphase,
- Kryptandmenge und
- Beladungszeit

auf die Stabilität der mit Kryptand beladenen Säule untersucht.

3.1.3.3.1 Variation der mobilen Beladungsphase

Zunächst wurde der Einfluß verschiedener Zusammensetzungen von methanolischer und wäßriger, den Kryptand enthaltender, mobiler Phase auf die Haltbarkeit des beladenen Trägermaterials untersucht.

Dafür wurde das Trägermaterial mehrfach mit konstanter Kryptandmenge in jeweils verschieden zusammengesetzten, mobilen Phasen beladen. Die Beladungsdauer wurde konstant bei 16.5 Stunden gehalten. Der methanolische Anteil in der kryptandhaltigen, mobiler Phase wurde von 9.1 - 23 % und der Anteil wäßriger Hydroxidlösung entsprechend von 77 - 99.9 % variiert.

Anschließend wurden jeweils die Tage gezählt, an denen reproduzierbare Chromatogramme aufgenommen wurden.

Tabelle 16 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 16: Variation der Zusammensetzung des Methanol/ NaOH-Gemischs

NaOH [%]	MeOH [%]	Beladungshaltbarkeit [Tage]
77	23	4
84	16	4
87	13	3
89	11	4
90	10	4
90.3	9.7	6
90.9	9.1	23
91	9	1

Die Stabilität der Kryptandbeladung hängt stark vom Lösungsmittel ab und steigt deutlich beim Übergang von Methanol zu Wasser. Aufgrund der Unlöslichkeit des Kryptanden in Wasser ist ein methanolischer Anteil von 9 % notwendig, um eine Kryptandbeladung zu erreichen. Anteile von mehr als 10 % Methanol reduzieren die Absorption des Kryptanden auf der stationären Phase, weil er sich gut in organischen Lösungsmitteln löst.

Bei einem methanolischen Anteil von 9.1 % und einem Anteil der wässrigen NaOH-Lösung von 90.9 % ist die Haltbarkeit der beladenen Säule mit 23 Tagen am längsten.

Weitere Versuche zeigten, daß eine zyklische Beladung der kryptandhaltigen, mobilen Phase ebenfalls zu einer Verbesserung der Stabilität der Säulenbeladung führt. Dabei erwies sich die zyklische Beladung mit einer Flußrate von 0.5 mL/min als besonders günstig, weil noch nicht vom Trägermaterial absorbierte Kryptandmoleküle immer wieder langsam durch die Säule fließen und so die Wahrscheinlichkeit für eine Absorption erhöht wird.

Außerdem erwies es sich als günstig, vor dem Versetzen des gelösten Kryptanden mit wässriger Lösung diese zunächst zu entgasen und dann erst die RP-Phase zu beladen.

3.1.3.3.2 Variation der Kryptandmenge

Weiterhin wurde der Einfluß der eingesetzten Kryptandmengen auf die Haltbarkeit der Säulenbeladung untersucht. Dafür wurde die Kryptandmenge in der optimierten, mobilen Phase bei der Beladung des Trägermaterials variiert. Die Beladungsdauer wurde konstant bei 19 Stunden gehalten. Anschließend wurden wieder jeweils die Tage gezählt, an denen reproduzierbare Chromatogramme aufgenommen wurden.

Die Haltbarkeit der Säulenbeladung in Abhängigkeit von der eingesetzten Kryptandmenge ist in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Variation der Menge an Kryptand in 220 mL methanolisch-wäßriger Phase (90.9 % Natriumhydroxidlösung/ 9.1 % Methanol) bei konstanter Beladungsdauer (19 Stunden)

(Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

NaOH [%]	MeOH [%]	Kryptandmenge [$\mu\text{g abs.}$]	Kryptandkonzentration in der mobilen Phase [$\mu\text{g/ mL}$]	Beladungshaltbarkeit [Tage]
90.9	9.1	100	0.5	25 ± 3
90.9	9.1	500	2.3	158 ± 4
90.9	9.1	1000	4.5	26 ± 3

Ein größerer Gehalt an Kryptand in der methanolisch-wäßrigen Phase wirkt sich zunächst günstig auf die Haltbarkeit der Säulenbeladung aus.

Allerdings wird die Säule ab einer Menge von 1000 μg Kryptand absolut überfrachtet. Das führt einerseits zu einer überproportionalen Äquilibrierungszeit und andererseits zu einer kürzeren Lebensdauer der beladenen Säule.

Bei einer absoluten Kryptandkonzentration von 500 μg bzw. 2.3 ng Kryptand/ mL der mobilen Phase erreichte die Haltbarkeit der Beladung ein Maximum.

3.1.3.3.3 Variation der Beladungszeit

Zum Studium des Einflusses der Beladungszeit auf die Haltbarkeit der Säulenbeladung wurde die optimierte Zusammensetzung der mobilen Phase aus 90.9 % Natriumhydroxidlösung und 9.1 % Methanol sowie die optimierte Kryptandmenge von 500 μg absolut, die sich als günstig in Bezug auf die Haltbarkeit der beladenen Säule erwiesen hatten, konstant gehalten und die Säulenpräparationsdauer variiert.

Abbildung 44 zeigt die Ergebnisse.

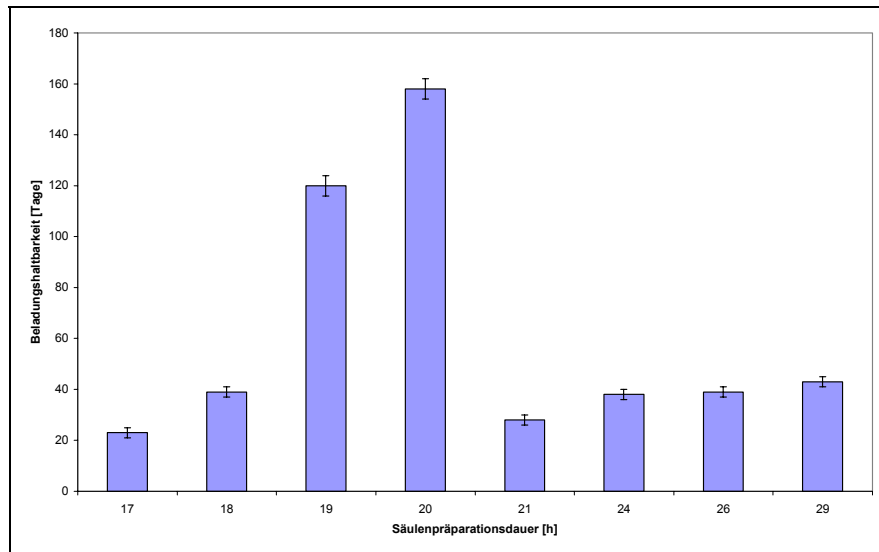


Abbildung 44: Haltbarkeit einer beladenen Säule in Abhängigkeit von der Säulenpräparationsdauer bei konstanter Kryptandmenge sowie konstanter Zusammensetzung der Methanol/ Hydroxidlösung
(Die angegebenen Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

Bei einer Säulenpräparationsdauer von 20 Stunden erreichte die Haltbarkeit der Beladung mit 158 Tagen ein Maximum.

3.1.3.3.4 Fazit

Die Zusammensetzung der methanolisch-wässrigen, mobilen Phase, ihr Kryptandgehalt und die Beladungsdauer spielen in Bezug auf die Haltbarkeit der Säulenbeladung zentrale Rollen. Die optimierte Säulenpräparationsprozedur ist zusammenfassend in Abbildung 45 für die Beladung mit dem decylsubstituiertem Kryptanden [2.2.2]_D dargestellt.

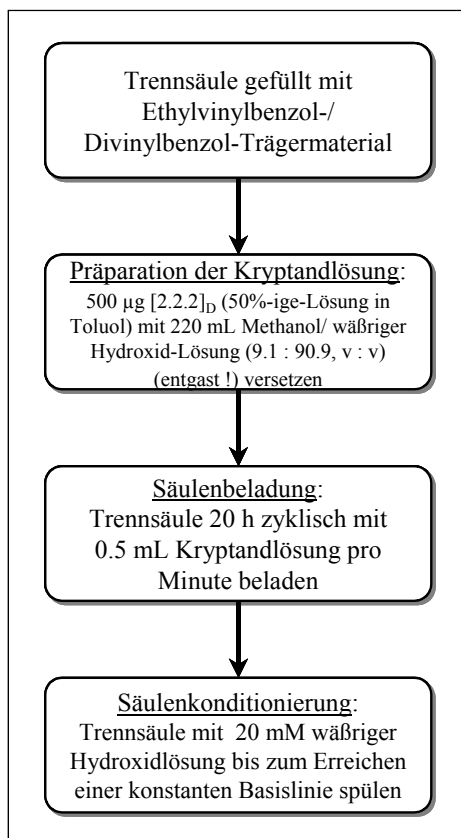


Abbildung 45 : Optimierte Säulenpräparationsprozedur

Sie erbrachte eine Stabilitätssteigerung der Beladung von wenigen Tagen auf 5 Monate.

3.1.3.4 Optimierung des Regenerierungszyklus

Ein wesentlicher Aspekt für den ökonomischen Routinebetrieb ist die Regenerierbarkeit der mit dem teuren alkylsubstituierten, bicyclischen Aminopolyether beladenen Säule.

Das von J. D. Lamb eingeführte Verfahren, das die freie Makrozyklusform regeneriert [206], wurde verwendet und weiterentwickelt.

In Abbildung 46 ist das Regenerierungsprinzip dargestellt.

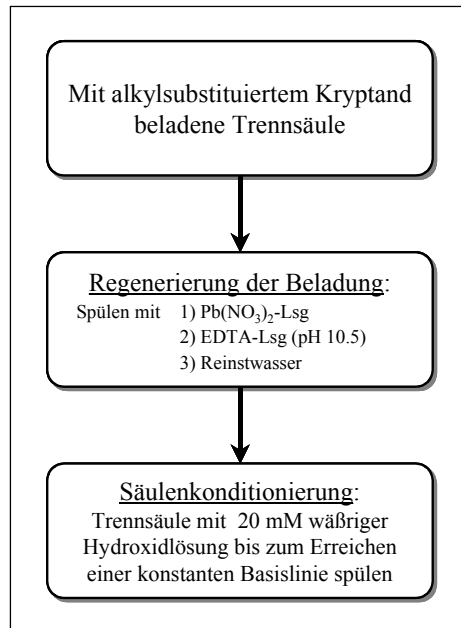


Abbildung 46: Schema des Regenerierungszyklus

An dem makrozyklischen, Alkali-beladenen Liganden wird zunächst durch Umkomplexierung mit Pb^{2+} -Ionen eine Pb^{2+} -Beladung erzeugt, dann durch Elution mit EDTA bei pH 10.5 der stabilere EDTA-Komplex des Pb^{2+} -Ions gebildet und der freie Makrozyklus regeneriert.

Die hydrophobe Wechselwirkung zwischen der Styrolmatrix und dem Alkylrest des Kryptand-Liganden wird bei der Regenerierung nicht beeinflusst, d. h. der Makrozyklus blutet nicht aus und die Kapazität der Säule bleibt erhalten.

Zur Verbesserung des Regenerierungszyklus wurde die Konzentration der EDTA-Lösung variiert. Anschließend wurde die Vollständigkeit der Pb^{2+} -Komplexierung im Eluenten mit Hilfe der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA) bestimmt.

Zur Validierung der mit der TRFA erhaltenen Ergebnisse wurden die Pb^{2+} -Konzentrationen zusätzlich mit der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) bestimmt.

Der Vergleich der mit TRFA und ICP-MS bestimmten Pb^{2+} -Konzentrationen mit F- und t-Test zeigt, daß sich die Ergebnisse nicht signifikant voneinander unterscheiden und deshalb zusammengefaßt werden dürfen.

In Abbildung 47 ist die Bleikonzentration im Eluenten in Abhängigkeit von der Zeit graphisch dargestellt.

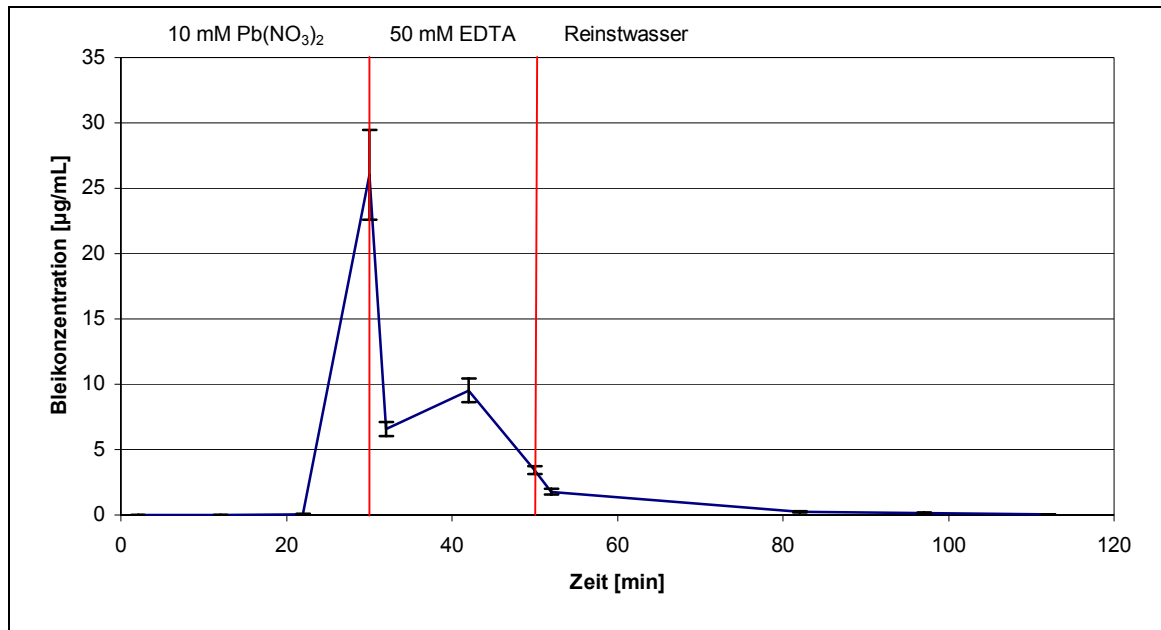


Abbildung 47: Bleikonzentration im Eluenten während des Regenerierungszyklus (10 mM Bleinitrat, 50 mM EDTA) in Abhängigkeit von der Zeit
(Die angegebenen Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

Sehr deutlich sind die Zunahme der Bleikonzentration im Eluenten während der Umkomplexierung und die anschließende Abnahme der Bleikonzentration durch die Komplexierung der Pb^{2+} -Ionen mit EDTA und beim Spülen mit Reinstwasser zu erkennen. EDTA-Konzentrationen < 50 mM führen nicht zur Komplexierung aller Pb^{2+} -Ionen. Die Bleikonzentration im Eluenten nimmt dann nur geringfügig ab.

Zusammenfassend ist in Abbildung 48 der optimierte Regenerierungszyklus dargestellt.

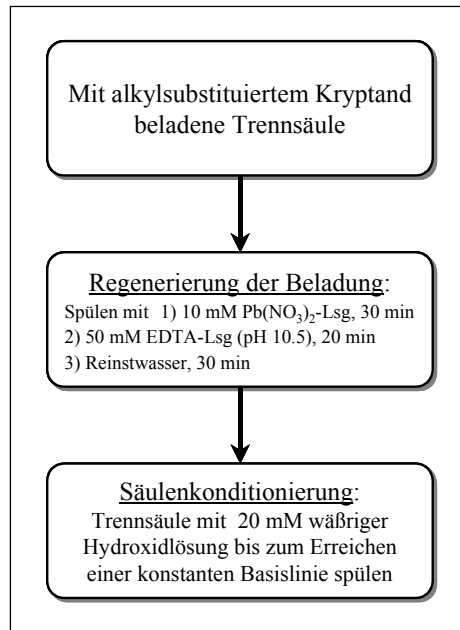


Abbildung 48: Optimierter Regenerierungszyklus

Aufgrund der optimierten, höheren EDTA-Konzentration konnte der Spülschritt mit Wasser verkürzt werden, was insbesondere im Hinblick auf einen Routinebetrieb von Vorteil ist.

3.1.3.5 Isokratische Elutionen

Neben der untersuchten Art und Partikelgröße der stationären Phase sind die

- Art der mobilen Phase bzw. Art des Eluentkations,
- Konzentration der mobilen Phase,
- Flußrate der mobilen Phase und
- Temperatur

herkömmliche, variable Parameter eines Chromatographiesystems (s. Kapitel 2.2.1.2.2.1).

Zusätzliche variable Parameter eines Ionenpaar-Chromatographiesystems (s. Kapitel 2.2.1.2.2.2) sind die

- Additive in der mobilen Phase und
- Konzentration des Additivs.

Für die Entwicklung des speziellen Ionenpaar-Chromatographiesystems gehört die

- Natur des makrozyklischen Polyethers

ebenfalls zu einer Variablen, die Trennungen wesentlich beeinflusst.

Die Größe der Einflüsse dieser variablen Parameter auf Anionentrennungen wurde anhand von isokratischen Modellelutionen untersucht.

3.1.3.5.1 Variation des Eluentkations

Anionenretentionszeiten hängen vom Eluentkation ab. Die Abbildungen 49- 53 zeigen Beispiele isokratischer Modelleelutionen des „5-Anionenstandards mit Acetat“ an dem mit decylsubstituiertem Kryptanden [2.2.2]_D beladenen Trägermaterial. Die verwendeten Eluenten unterscheiden sich nur im Eluentkation.

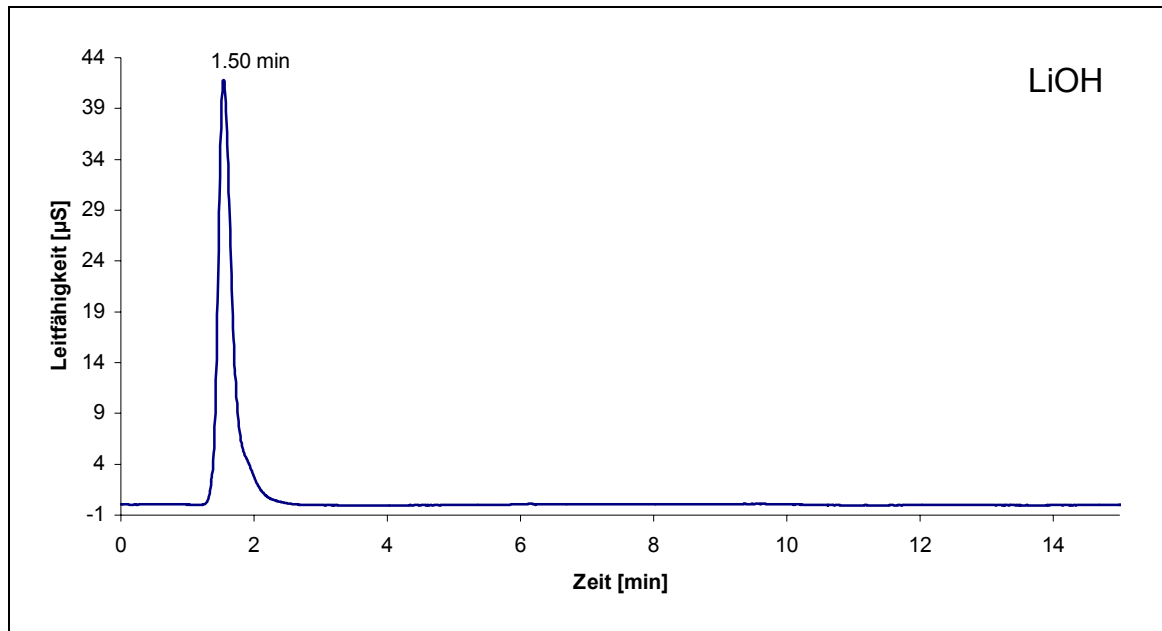


Abbildung 49: Isokratische Elution des „5-Anionenstandards mit Acetat“ mit 20 mM LiOH

Mit 20 mM Lithiumhydroxidlösung werden Fluorid, Acetat, Chlorid, Nitrit und Bromid nicht getrennt und zusammen nach 1.5 Minuten eluiert.

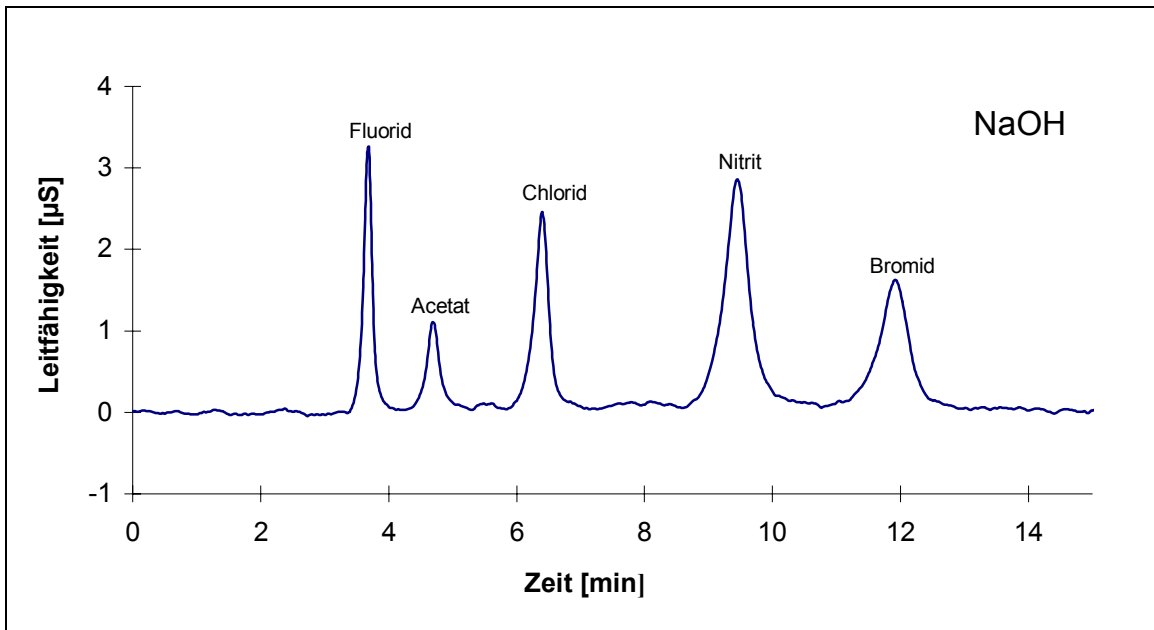


Abbildung 50: Isokratische Elution des „5-Anionenstandards mit Acetat“ mit 20 mM NaOH

Die Elution mit 20 mM Natriumhydroxidlösung bewirkt eine gute Auflösung der zu trennenden Anionen.

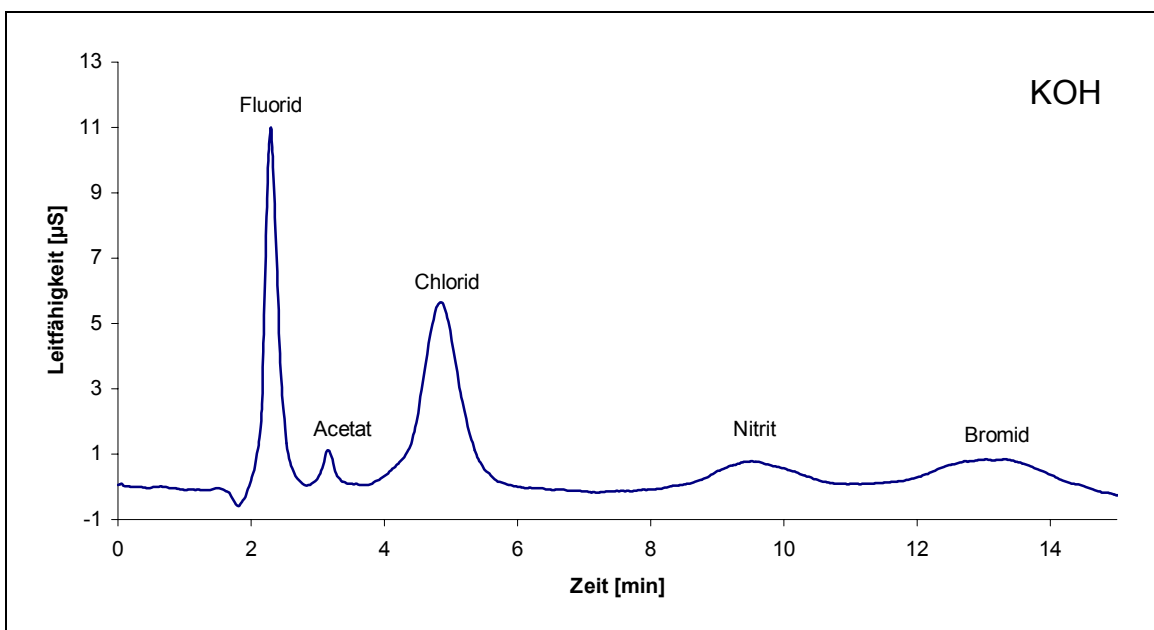


Abbildung 51: Isokratische Elution des „5-Anionenstandards mit Acetat“ mit 20 mM KOH

Die Elution mit 20 mM Kaliumhydroxidlösung bewirkt im Vergleich zur Elution mit 20 mM Natriumhydroxidlösung eine geringere Auflösung der zu trennenden Anionen.

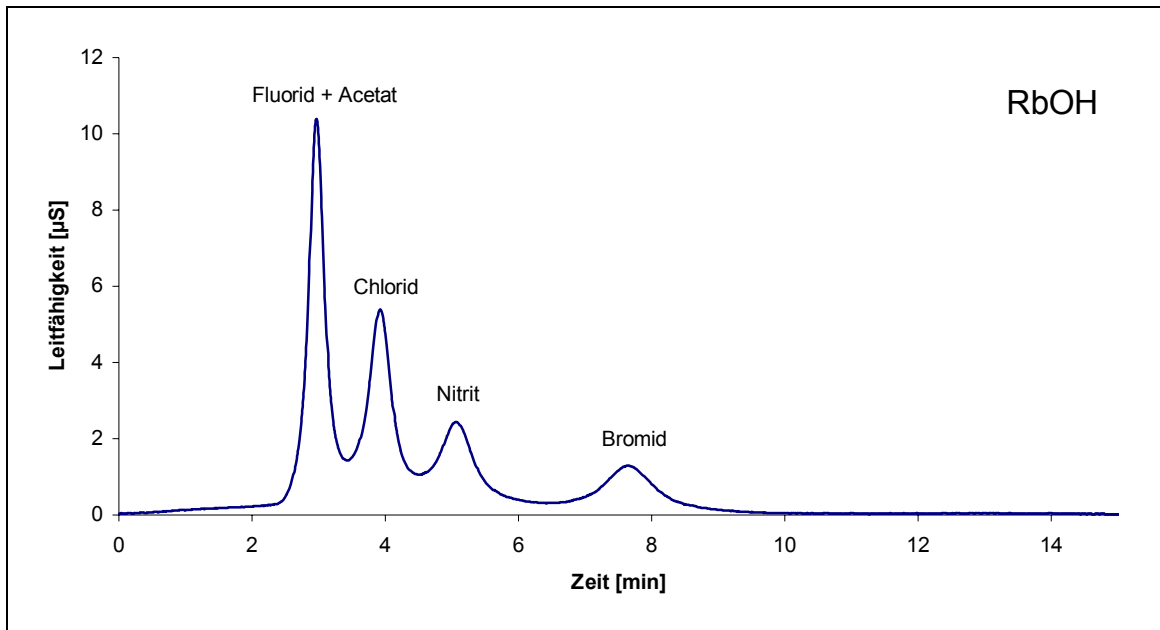


Abbildung 52: Isokratische Elution des „5-Anionenstandards mit Acetat“ mit 20 mM RbOH

Mit 20 mM Rubidiumhydroxidlösung werden Fluorid und Acetat nicht getrennt und deshalb zusammen eluiert.

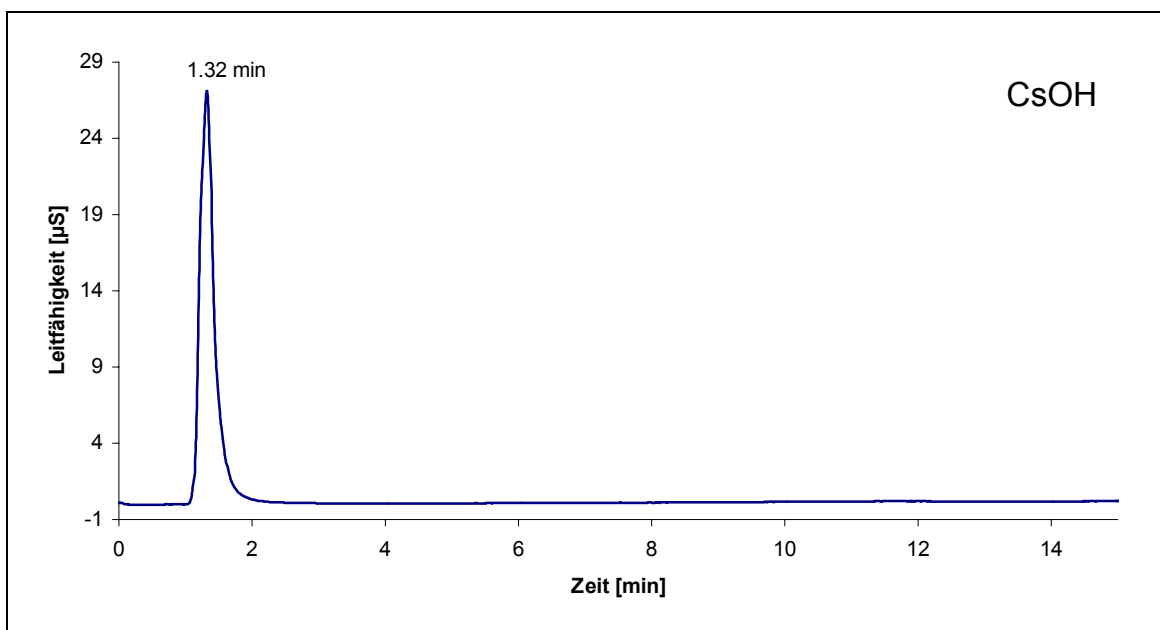


Abbildung 53: Isokratische Elution des „5-Anionenstandards mit Acetat“ mit 20 mM CsOH

Mit 20 mM Cäsiumhydroxidlösung werden Fluorid, Acetat, Chlorid, Nitrit und Bromid nicht getrennt und zusammen nach 1.3 Minuten eluiert.

Der Vergleich der Modellelutionen zeigt, daß die Elution mit dem Kaliumkation, welches aufgrund seines Radius optimal in den Hohlraum des Kryptanden [2.2.2]_D paßt und deshalb mit ihm den stabilsten Komplex bildet, die längsten Retentionszeiten der zu trennenden Anionen zur Folge hat.

Das größte Alkalikation zeigt eine mit dem kleinsten Alkalikation vergleichbare geringe Affinität zum Makrozyklus, was sehr kurze Retentionszeiten, allerdings ohne eine ausreichende Auflösung der zu trennenden Anionen bewirkt.

Das hinsichtlich seiner Größe dazwischen liegende Natriumion bewirkt eine gute Auflösung der zu trennenden Anionen, jedoch mit im Vergleich zum Rubidiumion längeren Retentionszeiten. Zusätzlich erlaubt die Elution mit Natriumhydroxidlösung eine deutliche Trennung der Fluorid- und Acetationen.

3.1.3.5.2 Variation des verwendeten Polyethers

Das Studium des Einflusses des verwendeten Kryptanden [2.2.2]_D erfolgte durch Vergleich mit dem Kryptanden [2.2.1]_D.

Dafür wurden isokratische Modellelutionen des „7-Anionenstandards mit Acetat“ an beladenem Trägermaterial durchgeführt.

3.1.3.5.2.1 [2.2.2]_D-Beladung

Abbildung 54 zeigt die isokratische Modellelution mit Natriumhydroxidlösung an dem mit [2.2.2]_D-beladenem Trägermaterial.

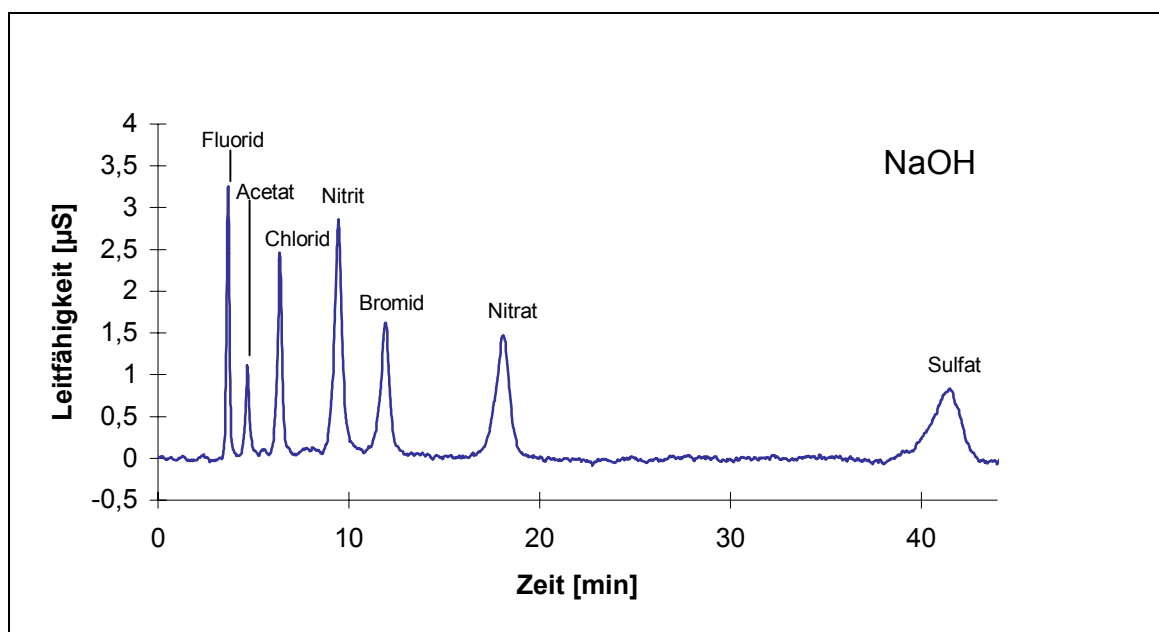


Abbildung 54: Isokratische Trennung des „7-Anionenstandards mit Acetat“ mit 20 mM NaOH

Die Elution mit 20 mM Natriumhydroxidlösung bewirkt eine gute Auflösung der zu trennenden Anionen (s. Kapitel 3.1.3.5.1).

3.1.3.5.2.2 [2.2.1]_D-Beladung

Analog wurden isokratische Modellelutionen an einer mit [2.2.1]_D-beladenen NS1-5 μ -Säule durchgeführt.

Der Kryptand [2.2.1], der einen kleineren Hohlraum als der Kryptand [2.2.2] besitzt, bildet mit dem Natriumion die stärkste Bindung, gefolgt vom Kalium-, Rubidium-, Lithium- und Cäsiumion (s. Kapitel 2.2.1.2.2.3).

Mit Lithiumhydroxid- und Cäsiumhydroxidlösungen werden die untersuchten Anionen nicht getrennt und zusammen eluiert. In Tabelle 18 sind die Kapazitätsfaktoren für die Elutionen mit Natriumhydroxid-, Kaliumhydroxid- und Rubidiumhydroxidlösungen dargestellt.

Tabelle 18: Kapazitätsfaktoren für die Elutionen des „7-Anionenstandards mit Acetat“ mit Natriumhydroxid-, Kaliumhydroxid- und Rubidiumhydroxidlösungen an einer mit [2.2.1]_D beladenen Säule (S/N 2449)

(Die Fehler stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 5$ dar.)

Anion	[2.2.1] _D	[2.2.1] _D	[2.2.1] _D
	20 mM RbOH	20 mM KOH	20 mM NaOH
Fluorid	0.44 ± 0.06	0.53 ± 0.01	1.41 ± 0.10
Acetat	0.44 ± 0.06	2.43 ± 0.02	3.30 ± 0.20
Chlorid	1.04 ± 0.03	9.52 ± 0.20	6.43 ± 0.76
Nitrit	1.83 ± 0.07	17.43 ± 0.25	16.56 ± 0.85
Bromid	1.91 ± 0.10	n.b.	19.60 ± 0.96
Nitrat	3.69 ± 0.28	n.b.	n.b.
Sulfat	14.019 ± 0.655	n.b.	n.b.

Da der Kryptand [2.2.1] mit dem Natriumion die stärkste Bindung bildet, beobachtet man bei der Elution mit Na⁺ die längsten Retentionszeiten der zu trennenden Anionen. Anionenretentionszeiten > 20 Minuten wurden nicht bestimmt (n.b.), weil die Peaks dann sehr breit sind und zu schlecht aufgelösten Trennungen führen.

Rb⁺ bewirkt kürzere Retentionszeiten, wie Abbildung 55 illustriert.

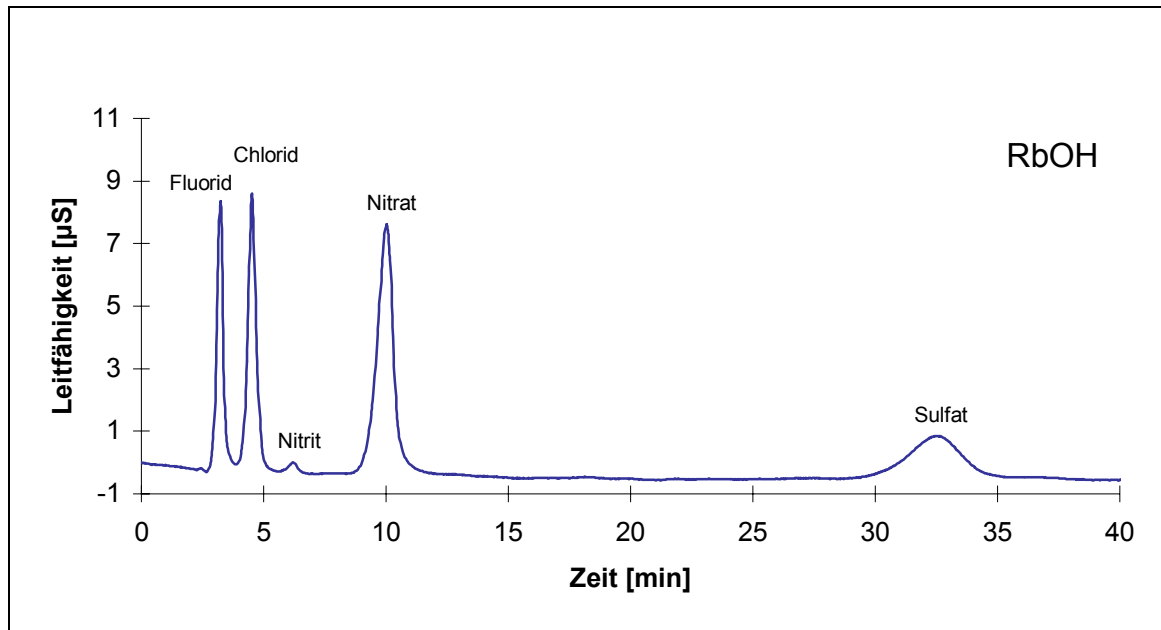


Abbildung 55: Isokratische Trennung des 5-Anionenstandards mit 20 mM RbOH

Nachteile der Elution mit Rubidiumhydroxidlösung sind, daß sowohl Acetat und Fluorid als auch Nitrit und Bromid nicht mit ausreichender Auflösung getrennt werden.

3.1.3.5.2.3 Fazit

Eine mit [2.2.2]_D beladene Säule zeigt mit Kaliumhydroxid die längsten Retentionszeiten, während eine mit [2.2.1]_D beladene Säule mit Natriumhydroxid die Anionen am längsten zurückhält.

Gute Auflösungen der zu trennenden Anionen bewirkt dagegen die Elution mit Natriumhydroxid bei einer Beladung mit [2.2.2]_D (s. Kapitel 3.1.3.5.1) bzw. die Elution mit Rubidiumhydroxid bei einer Beladung mit [2.2.1]_D. Tabelle 19 zeigt die Kapazitätsfaktoren des „7-Anionenstandards mit Acetat“.

Tabelle 19: Vergleich der Kapazitätsfaktoren für den „7-Anionenstandards mit Acetat“ mit Rubidium- bzw. Natriumhydroxidlösungen an einer mit [2.2.1]_D bzw. [2.2.2]_D beladenen Säule (S/N 2449)

(Die Fehler stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 5$ dar.)

Anion	[2.2.1]_D	[2.2.2]_D
	20 mM RbOH	20 mM NaOH
Fluorid	0.44 ± 0.06	0.39 ± 0.01
Acetat	0.44 ± 0.06	0.72 ± 0.03
Chlorid	1.04 ± 0.03	1.21 ± 0.03
Nitrit	1.83 ± 0.07	2.14 ± 0.07
Bromid	1.91 ± 0.10	2.83 ± 0.13
Nitrat	3.69 ± 0.28	4.50 ± 0.19
Sulfat	14.02 ± 0.66	13.20 ± 0.71

Die Elution einer mit [2.2.2]_D beladenen Säule ist mit Natriumhydroxidlösung optimal, während eine mit [2.2.1]_D beladene Säule mit Rubidiumhydroxidlösung ebenfalls zu den kürzesten Retentionszeiten führt. Allerdings werden sowohl Fluorid und Acetat als auch Nitrit und Bromid bei der Elution mit RbOH-Lösung nicht mit ausreichender Auflösung getrennt.

Ein weiterer Nachteil der RbOH-Lösung ist die im Gegensatz zur NaOH-Lösung höhere Hintergrundleitfähigkeit, die das Basislinienrauschen erhöht und die Nachweisempfindlichkeit herabsetzt.

Deshalb ist die Beladung der Säule mit [2.2.2]_D vorzuziehen.

3.1.3.5.3 Variation der Eluentenkonzentration

In Abbildung 56 sind für die mit [2.2.2]_D beladene Säule die Retentionszeiten des 6-Anionenstandards bei Elution mit Natriumhydroxidlösung in Abhängigkeit von der Eluentenkonzentration dargestellt.

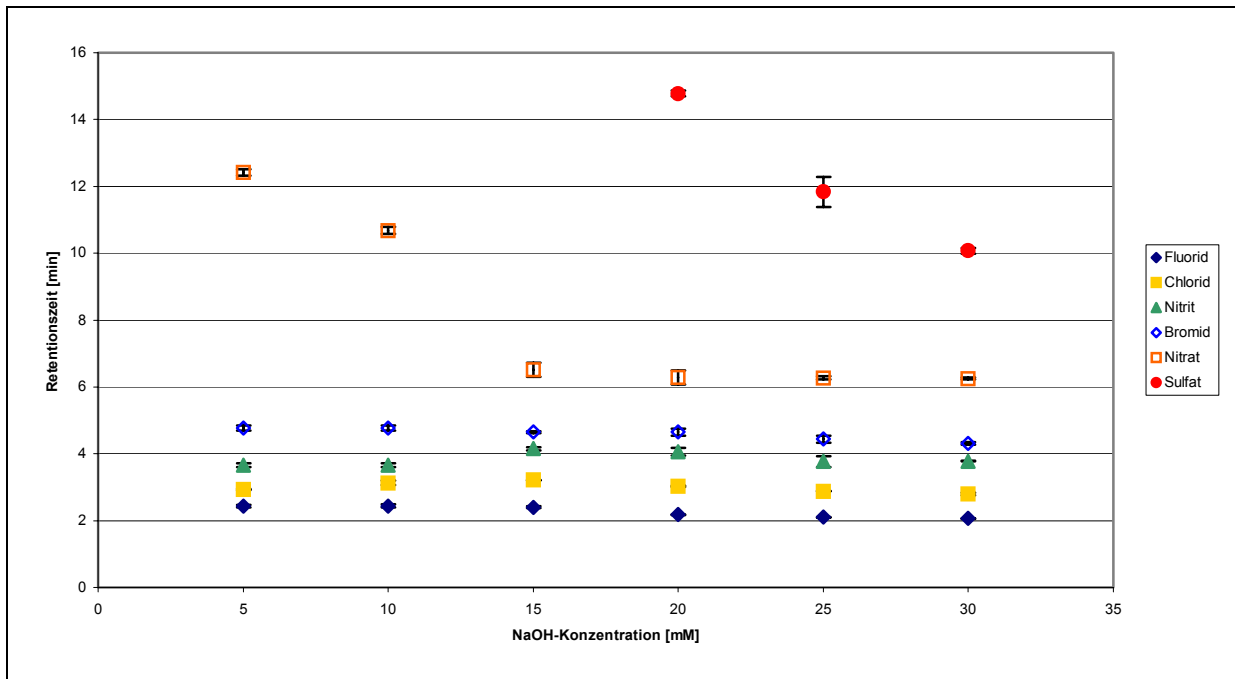


Abbildung 56: Der Einfluß der Eluentenkonzentration auf die Retentionszeiten des 6-Anionenstandards bei Elution mit Natriumhydroxidlösung
(Die angegebenen Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 4$ dar.)

Die Variation der Konzentration des NaOH-Eluenten von 5 bis 30 mM zeigt, daß mehrwertige Anionen wie Sulfat erst bei einer Konzentration von 20 mM NaOH innerhalb von 15 Minuten eluiert werden. Eine weitere Konzentrationssteigerung ermöglicht die Elution aller sechs Anionen innerhalb von 10 Minuten, allerdings ist dann die Auflösung der zuerst eluierten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit und Bromid nicht mehr ausreichend. Die Elution mit 20 mM NaOH-Lösung erscheint optimal.

3.1.3.5.4 Variation der Flußrate

Um den Effekt der Flußrate der mobilen Phase auf das Retentionsverhalten von Anionen abzuklären, wurde die optimierte Elution des 6-Anionenstandards mit 20 mM NaOH-Lösung bei verschiedenen Flußraten untersucht.

Wie erwartet bewirkt eine Steigerung der Flußrate eine Reduzierung der Anionenretentionszeiten [324], weil zwischen der Flußrate und der Retentionszeit eines eluierten Ions eine umgekehrte Proportionalität besteht (s. Kapitel 2.2.1.2.2.4).

Allerdings wird eine beliebige Steigerung der Flußrate durch den maximalen Betriebsdruck der verwendeten Trennsäule (NS1-5 μ m- + NG1-Trennsäule: 1900- 2800 psi) limitiert. Dieser entspricht einer maximalen Flußrate von 1.5 mL/min.

Umgekehrt ist eine Verbesserung der Auflösung durch Verringerung der Durchflußrate nur in sehr begrenztem Maße möglich.

Die optimale Flußrate der mobilen Phase bei der mit [2.2.2]_D beladenen NS1-5 μ -Trennsäule lag bei 1 mL/min und wurde deshalb bei den folgenden Untersuchungen verwendet.

3.1.3.5.5 Variation der Temperatur

Während die Trennung aufgrund von Temperaturgradienten bei der Gaschromatographie eine übliche Technik ist, ist die entsprechende Verwendung bei der HPLC weniger verbreitet [325].

Bei erhöhter Temperatur wird die Trennleistung einer Säule oft besser, weil die Viskosität der mobilen Phase abnimmt und dadurch der Stoffaustausch erleichtert wird [170].

Chromatographische Trennungen mit makrozyklischen Liganden bei unterschiedlichen Temperaturen wurden erfolgreich in Bezug auf schnellere Elutionen von länger zurückgehaltenen anionischen Spezies [207, 208, 326, 327, 328] eingesetzt. Daher wurde auch hier der Einfluß der Säulentemperatur auf die Anionentrennung mit der mit [2.2.2]_D beladenen NS1-5 μ -Trennsäule untersucht.

In Abbildung 57 sind die Retentionszeiten des 5-Anionenstandards in Abhängigkeit von der Säulentemperatur bei Elution mit Natriumhydroxidlösung dargestellt.

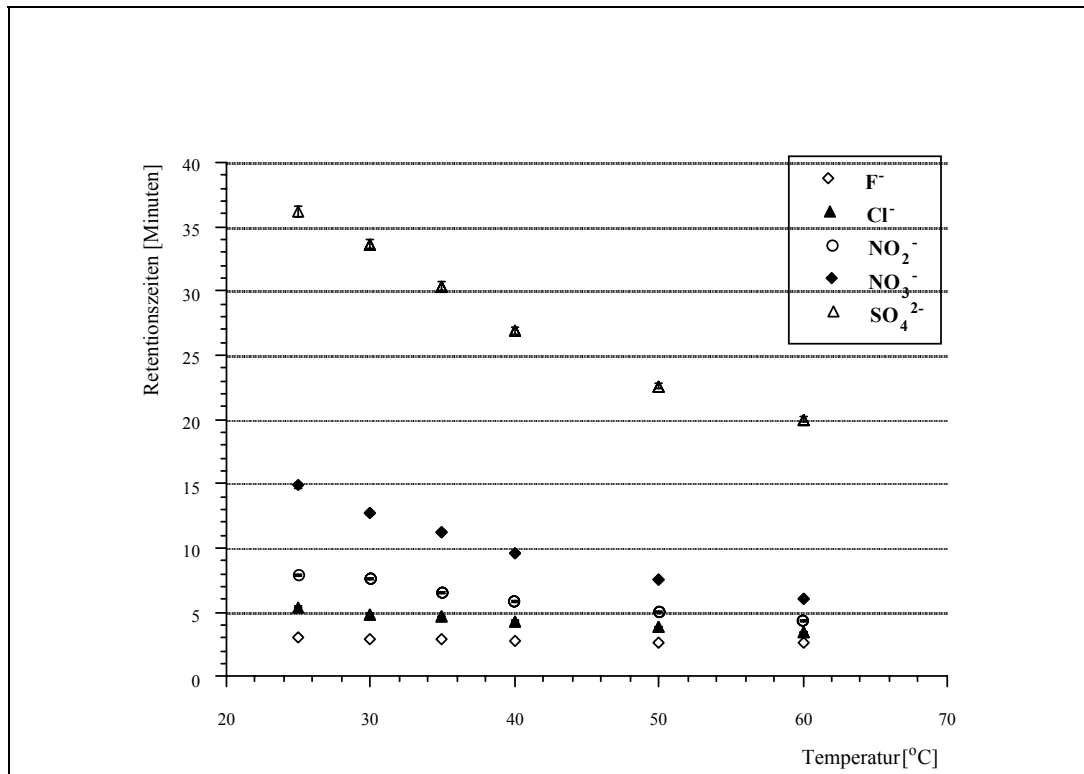


Abbildung 57: Der Einfluß der Säulentemperatur auf die Retentionszeiten des 5-Anionenstandards

Trennsäule: NS1-5 μ mit [2.2.2]_D beladen; Eluens: 20 mM NaOH

(Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 4$ dar.)

Ein Anstieg der Säulentemperatur bewirkt wie erwartet eine Verringerung der Retentionszeiten. Bei höheren Temperaturen ist die Änderung der Retentionszeit der länger retardierenden Spezies deutlich größer. Dieser für die Trennung von Anionen günstige Temperatureffekt wurde im folgenden für die Gradiententrennung ausgenutzt. Dabei mußte einerseits berücksichtigt werden, daß die Basisliniendrift durch erhöhte Temperaturen ($> 50^{\circ}\text{C}$) vergrößert und andererseits die Auflösung schlechter wird. Außerdem sinkt die Säulenkapazität bei steigender Temperatur [208, 170, 326].

3.1.3.5.6 Additive

Anionentrennungen, bei denen mobile Phasen verwendet werden, die jeweils nur ein einziges Eluentanion enthalten, haben in der Vergangenheit keine breite Anwendung gefunden, weil die Retention der Analyten nur durch die Variation dieses einzelnen Eluentanions zu beeinflussen war. Die meisten bei chromatographischen Anionentrennungen verwendeten Eluenten enthalten zwei oder mehr Eluentanionen, weil dadurch eine größere Flexibilität zur Beeinflussung der Analytretentionszeiten und gewünschten Trennungen besteht.

Eine weitere Verbesserung der Trennwirkung wurde von Additiven zum Eluenten erwartet, die die Ionenpaarbildung und ihre Bindung an das beladene Trägermaterial beeinflussen.

3.1.3.5.6.1 Variation organischer Additive

Durch das Zumischen eines polaren Kosolvens („Modifiers“) wird die Polarität des Eluens erhöht [329]. Organische Lösungsmittel wie Methanol dienen in Analogie zur klassischen Reversed-Phase-Chromatographie als Lösungsvermittler der wäßrigen mobilen Phase, um die Retention der Analytionen zu verringern [4, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340].

Neben Methanol wurden auch Acetonitril [170], Ethanol und Propanol sowie DMF, DMSO und TMU eingesetzt. Die organischen Lösungsmittelzusätze wurden von 0- 8 % zunächst bei isokratischen Elutionen verwendet. Größere Gehalte können nicht verwendet werden, da die Qualität der mit Kryptand beladenen Säule sonst beeinträchtigt wird.

TMU, DMF, DMSO

Um den Effekt von Tetramethylharnstoff (TMU)-, N,N-Dimethylformamid (DMF)- bzw. Dimethylsulfoxid (DMSO)-Eluentzusätzen auf das Retentionsverhalten von Anionen abzuklären, wurde die Elution des „8-Anionenstandards mit Acetat“ mit 20 mM NaOH-Lösung und 0- 8 % der organischen Lösungsmittel untersucht.

Beispielhaft sind die Anionenretentionszeiten, ausgedrückt durch die Kapazitätsfaktoren k' , in Abhängigkeit von dem im Eluenten vorliegenden Lösungsmittelgehalt an DMSO in Abbildung 58 dargestellt. Um die Effekte der verschiedenen organischen Additive vergleichen zu können, wurden die Kapazitätsfaktoren jeweils auf Fluorid normiert.

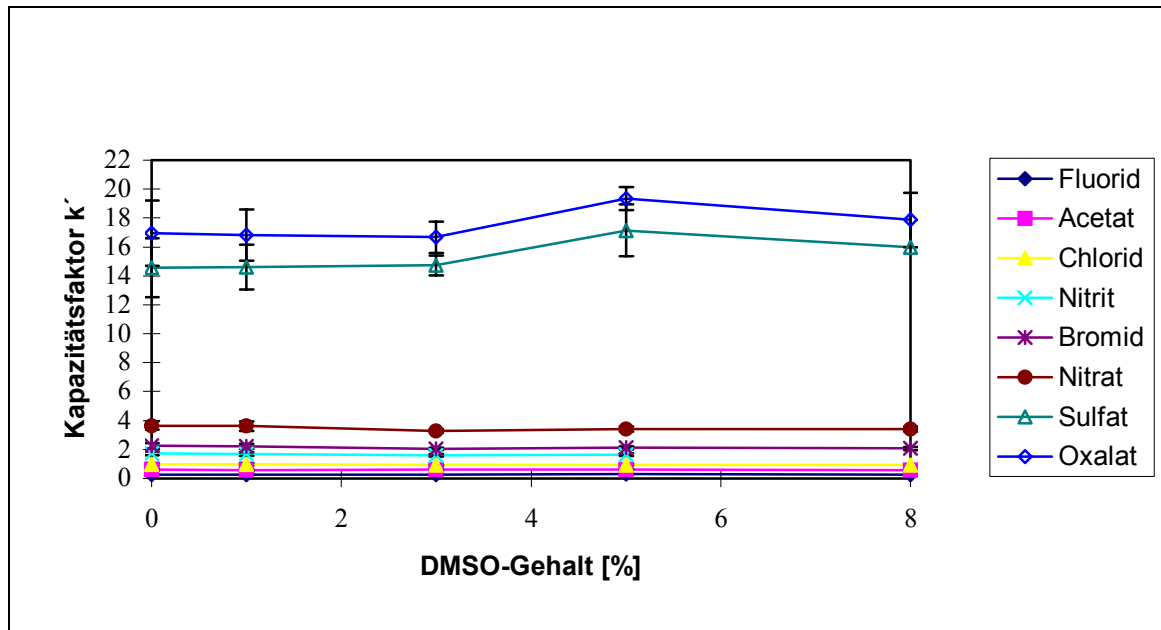


Abbildung 58: Kapazitätsfaktoren des „8-Anionenstandards mit Acetat“ in Abhängigkeit von unterschiedlichen DMSO-Gehalten in 20 mM Natriumhydroxidlösung (Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 5$ dar.)

Ein Zusatz von TMU, DMF bzw. DMSO zum Eluenten hat auf die monovalenten Anionen keinen Einfluß. Dagegen werden die Anionenretentionszeiten divalenter Anionen geringfügig erhöht.

Acetonitril

Um den Effekt von Acetonitril-Eluentzusätzen auf das Retentionsverhalten von Anionen abzuklären, wurde die Elution des „8-Anionenstandards mit Acetat“ mit 20 mM NaOH-Lösung und 0- 8 % des organischen Lösungsmittels untersucht.

In der Abbildung 59 sind die Anionenretentionszeiten, ausgedrückt durch die Kapazitätsfaktoren k' (normiert auf Fluorid), in Abhängigkeit von dem im Eluenten verwendeten Acetonitrilgehalt dargestellt.

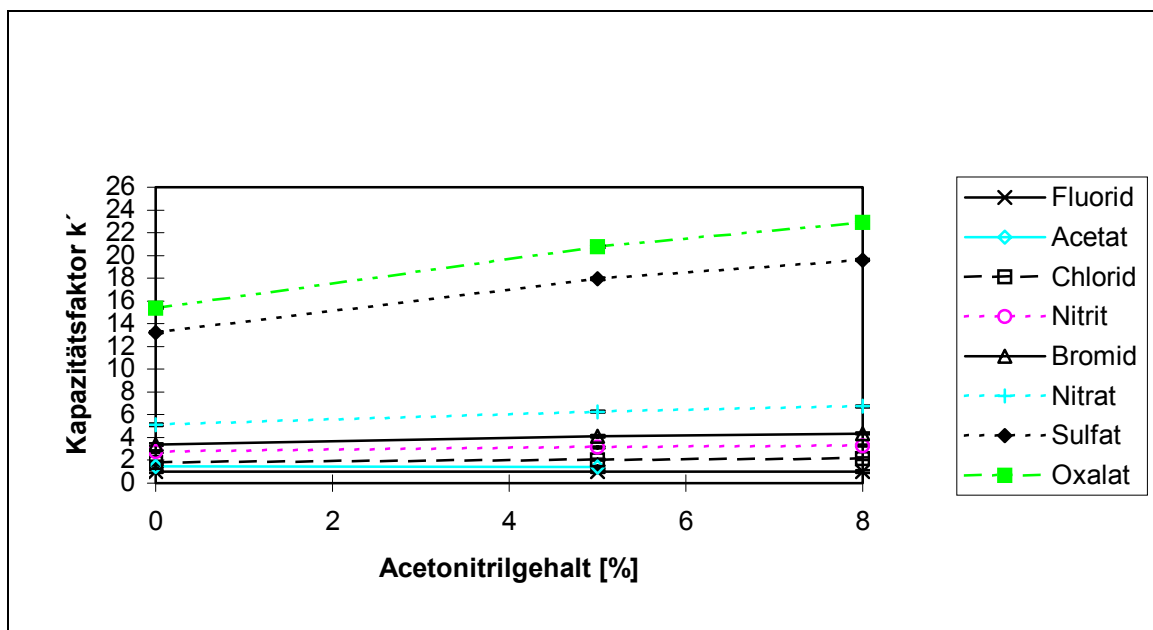


Abbildung 59: Kapazitätsfaktoren des „8-Anionenstandards mit Acetat“ in Abhängigkeit von unterschiedlichen Acetonitrilgehalten in 20 mM Natriumhydroxidlösung (Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 5$ dar.)

Der Zusatz von Acetonitril bewirkt eine reproduzierbare Verlängerung der Retentionszeiten und damit auch der Kapazitätsfaktoren. Dabei hat Acetonitril auf die länger retardierenden Anionen einen größeren Effekt.

Das dipolar aprotische Acetonitril kann Anionen nur durch die im Vergleich zu Wasserstoffbrückenbindungen wesentlich schwächeren Dispersionskräfte solvatisieren. Die Wechselwirkungen zwischen den Makrozyklus-Kation-Komplexen und den Anionen werden verstärkt und die Anionen dadurch später eluiert.

Problematisch dabei ist, daß Acetonitril in basischem Milieu über einen längeren Zeitraum nicht stabil ist [341].

Alkohole

Um den Effekt von Methanol-, Ethanol- und Propanol-Eluentzusätzen auf das Retentionsverhalten von Anionen abzuklären, wurde die Elution des „8-Anionenstandards mit Acetat“ mit 20 mM NaOH-Lösung und 0- 8 % der organischen Lösungsmittel untersucht.

In Abbildung 60 sind die Anionenretentionszeiten, ausgedrückt durch die Kapazitätsfaktoren k' (auf Fluorid normiert), in Abhängigkeit von dem im Eluenten verwendeten *Methanol*gehalt dargestellt.

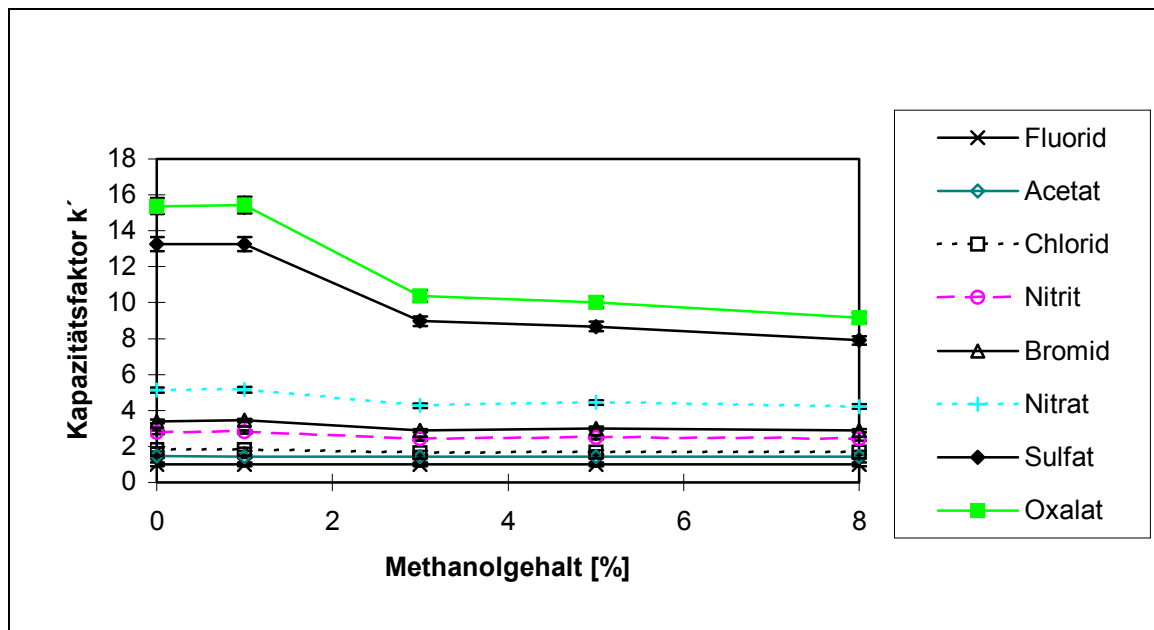


Abbildung 60: Kapazitätsfaktoren des „8-Anionenstandards mit Acetat“ in Abhängigkeit von unterschiedlichen Methanol-Gehalten in 20 mM Natriumhydroxidlösung (Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 5$ dar.)

Der Zusatz von Methanol bewirkt eine reproduzierbare Verringerung der Retentionszeiten der Analytionen, ohne die Selektivität zu beeinträchtigen. Der Einfluß ist aber unterschiedlich und speziell bei den länger retardierenden Ionen Sulfat und Oxalat wirksam.

Der mit Methanol als organischem Lösungsvermittler erzielte Selektivitätsunterschied beruht auf der Eigenschaft des polar protischen Methanols, Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen. Anionen und Kationen werden durch die Solvataion stabilisiert, d. h. die Tendenz zur Ionenpaarbildung wird herabgesetzt [341].

Entsprechend sind die Retentionszeiten um so kürzer, je größer der Methanolgehalt ist und umgekehrt.

Ein Nachteil von Methanol als organischem Modifier ist die gegenüber Acetonitril höhere Viskosität [342], durch die bei konstanter Flußrate ein erheblich höherer Säulendruck und damit eine Belastung des Systems resultiert [343].

In Abbildung 61 sind die Retentionszeiten des „8-Anionenstandards mit Acetat“, ausgedrückt durch die Kapazitätsfaktoren k' , in Abhängigkeit von dem im Eluenten verwendeten *Ethanol*gehalt graphisch dargestellt.

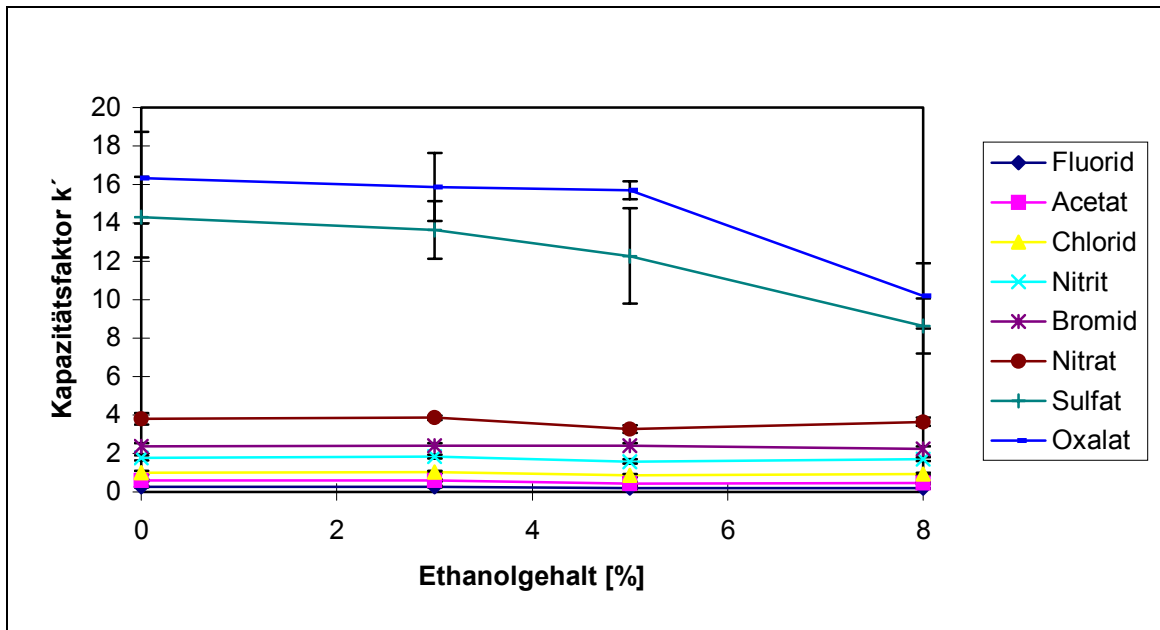


Abbildung 61: Kapazitätsfaktoren des „8-Anionenstandards mit Acetat“ in Abhängigkeit von unterschiedlichen Ethanol-Gehalten in 20 mM Natriumhydroxidlösung (Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 5$ dar.)

Der Zusatz von Ethanol bewirkt in Analogie zur Reversed-Phase-Chromatographie eine Verringerung der Kapazitätsfaktoren und damit auch der Anionenretentionszeiten.

Weitere Untersuchungen zeigten, daß der Zusatz von *Propanol* nur eine minimale Verringerung der Retentionszeiten der Analytationen bewirkte. Auf eine detailliertere Darstellung des Effekts wurde verzichtet.

3.1.3.5.6.2 Variation anorganischer Additive

Analog wurde untersucht, ob Zusätze von anorganischen Salzen zu einer Verbesserung der Trennwirkung führen.

Neben den bei der herkömmlichen Ionenpaar-Chromatographie als Ionenpaar-Reagenz üblichen Sulfonaten [331, 344, 345, 346] wurden noch andere Anionen studiert.

Octylsulfonat

Natriumoctylsulfonat zeigt eine Verringerung der Retentionszeiten der Analytionen, da es als „weiches“ Anion starke Wechselwirkungen zum „weichen“ Makrozyklus-Kation-Komplex aufbaut und die Analytionen verdrängt. Allerdings beeinflusst der relativ langkettige Ionenpaarbildner die Säulenbeladung offensichtlich stark, da die Anionenretentionszeiten schon bei dem zweiten aufgezeichneten Chromatogramm absanken, so daß die Retentionszeiten nicht reproduzierbar waren und die Säule neu beladen werden mußte.

Der Einsatz von Natrium-octan-1-sulfonat kommt daher nicht in Frage.

Acetat

Um den die Säule offensichtlich belastenden Tensideinfluß eines langkettigen Ionenpaarbildners zu vermeiden, wurde Natriumacetat dem Eluenten zugesetzt.

Sein Einfluß auf die Retentionszeiten des 6-Anionenstandards ist, ausgedrückt durch die Kapazitätsfaktoren k' , in Abbildung 62 dargestellt.

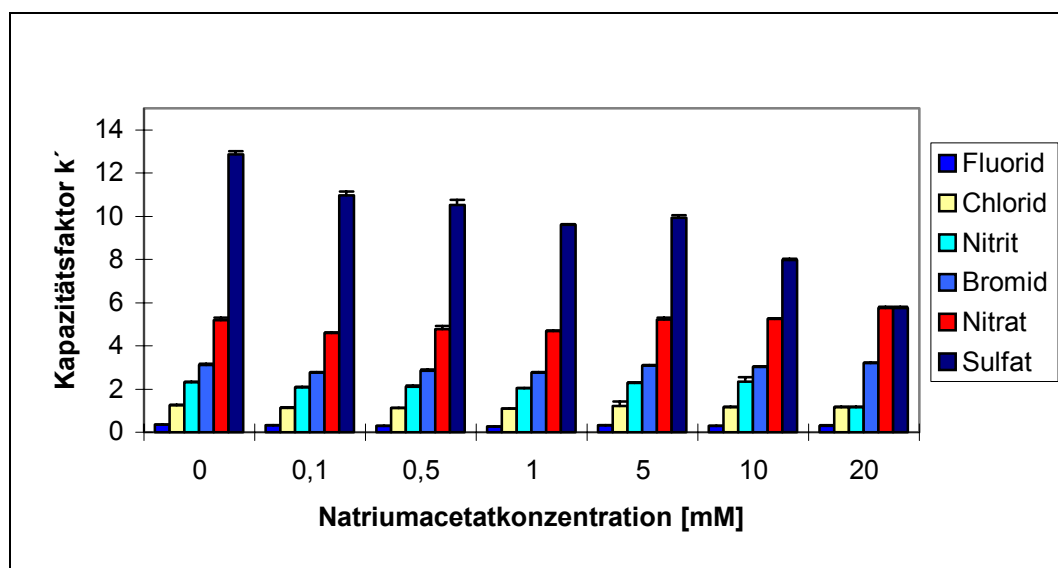


Abbildung 62: Kapazitätsfaktoren des 6-Anionenstandards in Abhängigkeit von unterschiedlichen Natriumacetatkonzentrationen in 20 mM Natriumhydroxid-lösung
(Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 3$ dar.)

Der Einfluß durch Natriumacetat ist nicht auf eine Änderung des pH-Werts zurückzuführen, wie Abbildung 63 zeigt.

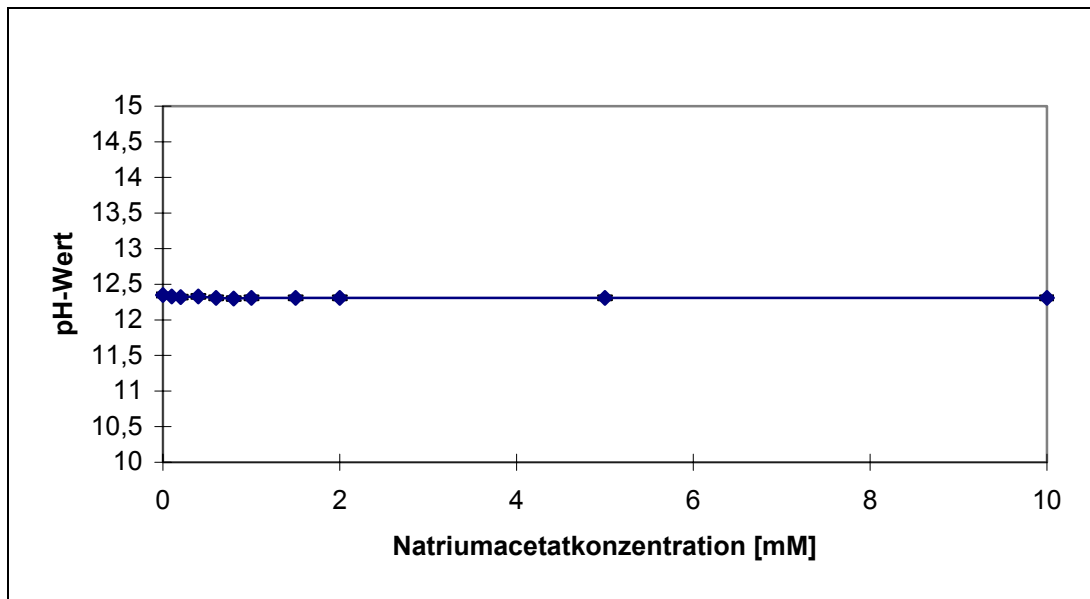


Abbildung 63: pH-Wert als Funktion der formalen Natriumacetatkonzentration

(0-10 mM Natriumacetat/ 20 mM NaOH)

(Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

Der Zusatz von Natriumacetat hat hauptsächlich einen Effekt auf die Retentionszeiten länger retardierender Anionen wie z. B. Sulfat. Die kürzer retardierenden Anionen werden erst bei äquimolaren Zusätzen von Natriumacetat zum Eluenten deutlich beeinflusst. Bei einem äquimolaren Natriumacetatzusatz lassen sich jedoch Anionen wie z. B. Nitrat und Sulfat nicht mehr trennen.

Nachteilig ist, daß Acetat dadurch nicht mehr nachgewiesen werden kann und daß bei äquimolaren Natriumacetatzusätzen die große Hintergrundleitfähigkeit, die Abbildung 64 zeigt, zu einem hohen Basislinienrauschen führt.

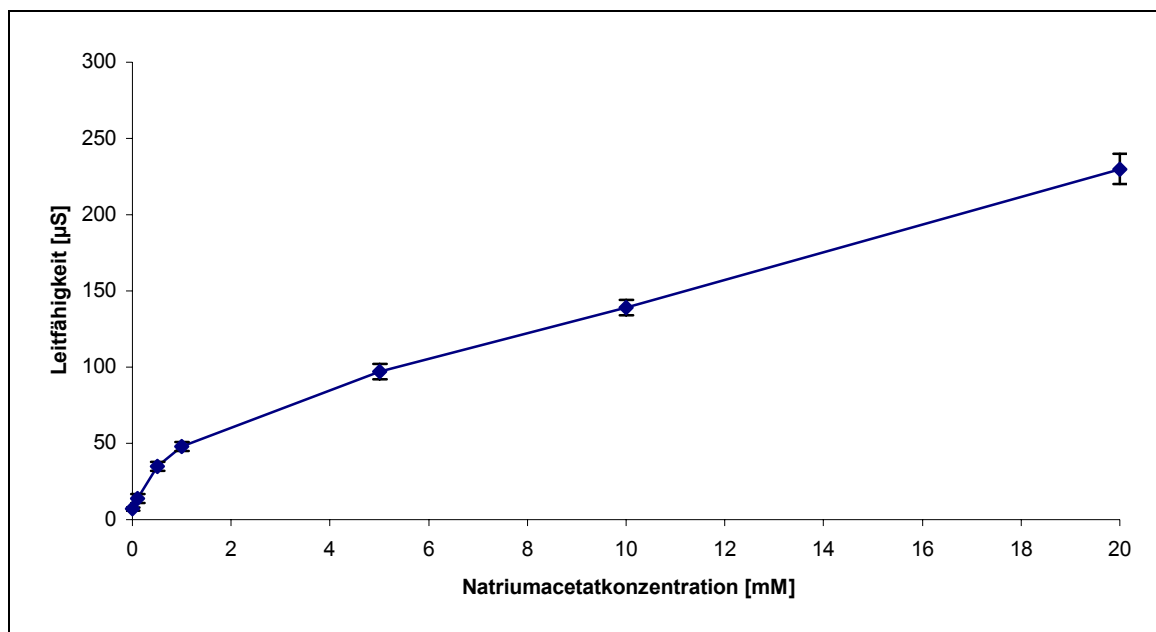


Abbildung 64: Leitfähigkeit von Natriumacetat in 20 mM Natriumhydroxidlösungen als Funktion der Formalkonzentrationen

Die Leitfähigkeiten wurden bei kontinuierlichem Pumpen der Lösungen durch das IC-System mit in Serie geschaltetem Membransuppressor gemessen. Der Suppressor wurde mit 10 mN Schwefelsäure verwendet. (Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

Die gemessenen Leitfähigkeiten stimmen sehr gut mit Literaturdaten überein [347].

Chlorid

Für die Untersuchung des Chlorideinflusses wurde der 6-Anionenstandard ohne Chlorid verwendet.

Der Chlorideinfluß auf die Anionenretentionszeiten, ausgedrückt durch die Kapazitätsfaktoren k' , ist in Abbildung 65 dargestellt.

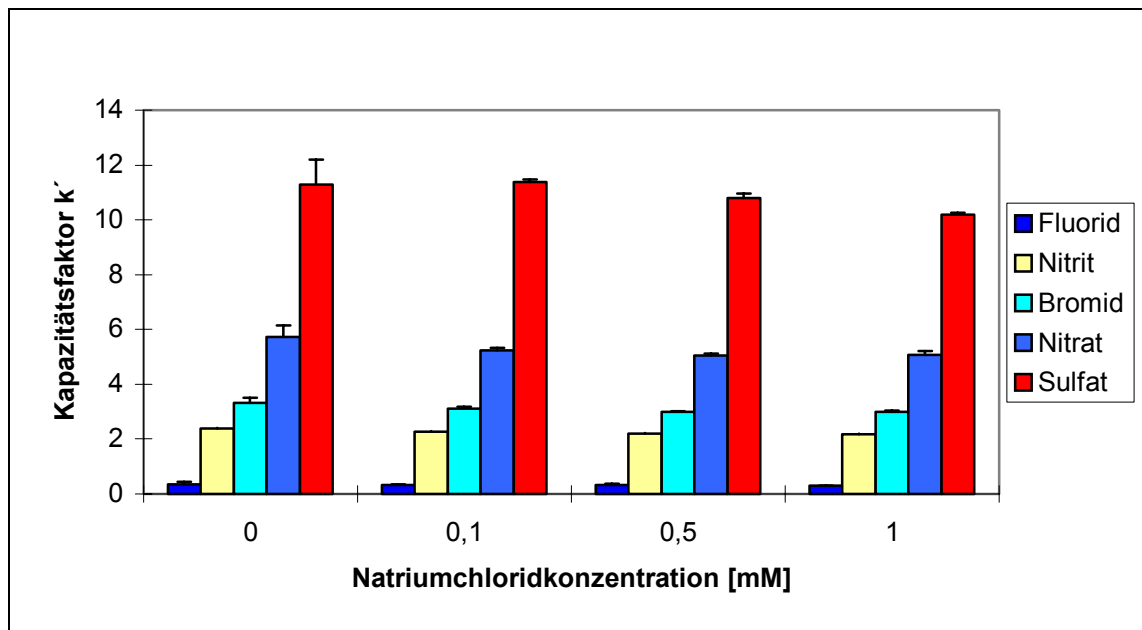


Abbildung 65: Kapazitätsfaktoren des 5-Anionenstandards in Abhängigkeit von unterschiedlichen Natriumchloridkonzentrationen in 20 mM Natriumhydroxid-lösung

(Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 3$ dar.)

Natriumchlorid bewirkt nur minimale Verkürzungen der Anionenretentionszeiten.

Die pH-Wert-Untersuchung der verwendeten Eluenten (0-10 mM NaCl/ 20 mM NaOH) zeigte, daß dieser Einfluß wiederum nicht auf eine Änderung des pH-Werts zurückzuführen ist.

Ein weiterer Nachteil ist, daß Chlorid nicht mehr nachgewiesen werden kann. Außerdem führt die große Hintergrundleitfähigkeit, die in Abbildung 66 dargestellt ist, zu einem hohen Basislinienrauschen.

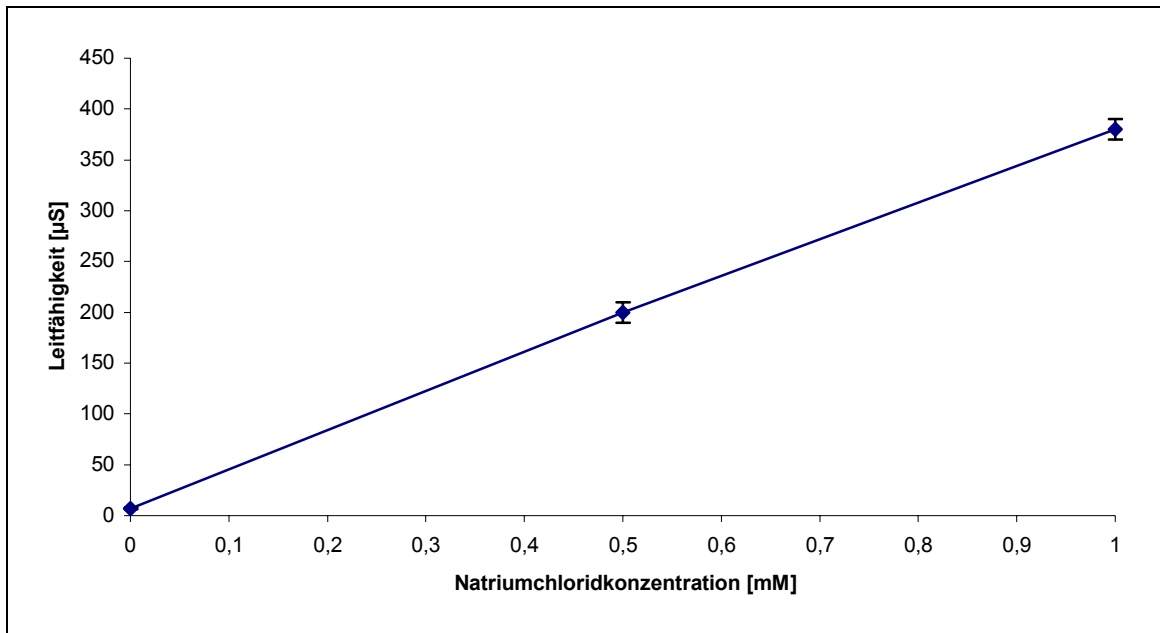


Abbildung 66: Leitfähigkeit von Natriumchlorid in 20 mM Natriumhydroxidlösungen als Funktion der Formalkonzentration

Die Leitfähigkeiten wurden bei kontinuierlichem Pumpen der Lösungen durch das IC-System mit in Serie geschaltetem Membransuppressor gemessen. Der Suppressor wurde mit 10 mN Schwefelsäure verwendet. (Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

Bei einer Zugabe von 0.5 mM Natriumchlorid können Oxalat und Chromat nicht mehr getrennt werden.

Nitrat

Für die Untersuchung des Effekts durch Nitrat als Additiv wurde folgender, spezieller Multianionenstandard verwendet:

- 9-Anionenstandard: 3 mg/L Fluorid, 10 mg/L Acetat, 6 mg/L Chlorid, 10 mg/L Nitrit, 10 mg/L Bromid, 10 mg/L Sulfat, 20 mg/L Oxalat, 20 mg/L Chromat.

Der Nitratinfluß auf die Anionenretentionszeiten, ausgedrückt durch die Kapazitätsfaktoren k' , ist in Abbildung 67 dargestellt.

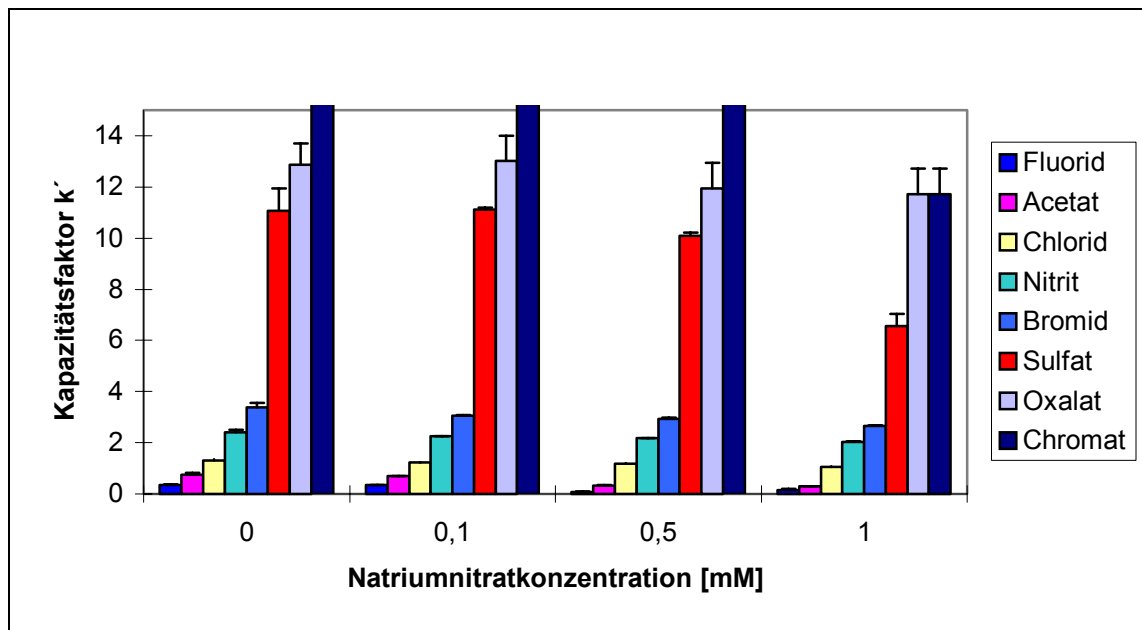


Abbildung 67: Kapazitätsfaktoren eines 9-Anionenstandards in Abhängigkeit von unterschiedlichen Natriumnitratkonzentrationen in 20 mM Natriumhydroxid-lösung

(Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 3$ dar.)

Natriumnitrat bewirkt Verkürzungen der Anionenretentionszeiten. Nachteilig ist, daß sich Oxalat und Chromat ab einem Zusatz von 1 mM Natriumnitrat nicht mehr trennen lassen.

Die pH-Wert-Untersuchung der verwendeten Eluenten (0-10 mM NaNO_3 / 20 mM NaOH) zeigte, daß dieser Einfluß wiederum nicht auf eine Änderung des pH-Werts zurückzuführen ist.

Die große Hintergrundleitfähigkeit führt bei der Verwendung von 0.5 mM Natriumnitrat ähnlich wie beim Natriumchloridzusatz zu einem hohen Basislinienrauschen.

In Abbildung 68 ist die Hintergrundleitfähigkeit als Funktion der formalen Natriumnitratkonzentration dargestellt.

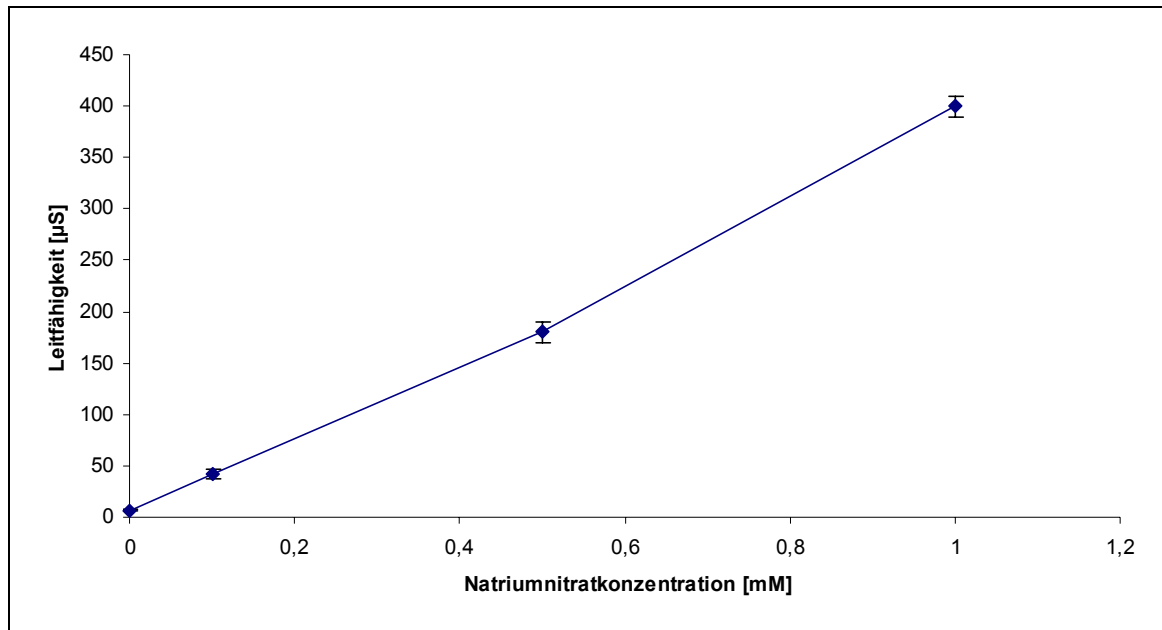


Abbildung 68: Leitfähigkeit von Natriumnitrat in 20 mM Natriumhydroxidlösungen als Funktion der Formalkonzentration

Die Leitfähigkeiten wurden bei kontinuierlichem Pumpen der Lösungen durch das IC-System mit in Serie geschaltetem Membransuppressor gemessen. Der Suppressor wurde mit 10 mN Schwefelsäure verwendet. (Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

Sulfat

Für die Untersuchung des Effekts durch Sulfat als Additiv wurde folgender, spezieller Multianionenstandard verwendet:

- 7-Anionenstandard: 3 mg/L Fluorid, 6 mg/L Chlorid, 10 mg/L Nitrit, 10 mg/L Bromid, 10 mg/L Nitrat, 20 mg/L Oxalat, 20 mg/L Chromat.

Der Sulfateinfluß auf die Anionenretentionszeiten, ausgedrückt durch die Kapazitätsfaktoren k' , ist in Abbildung 69 dargestellt.

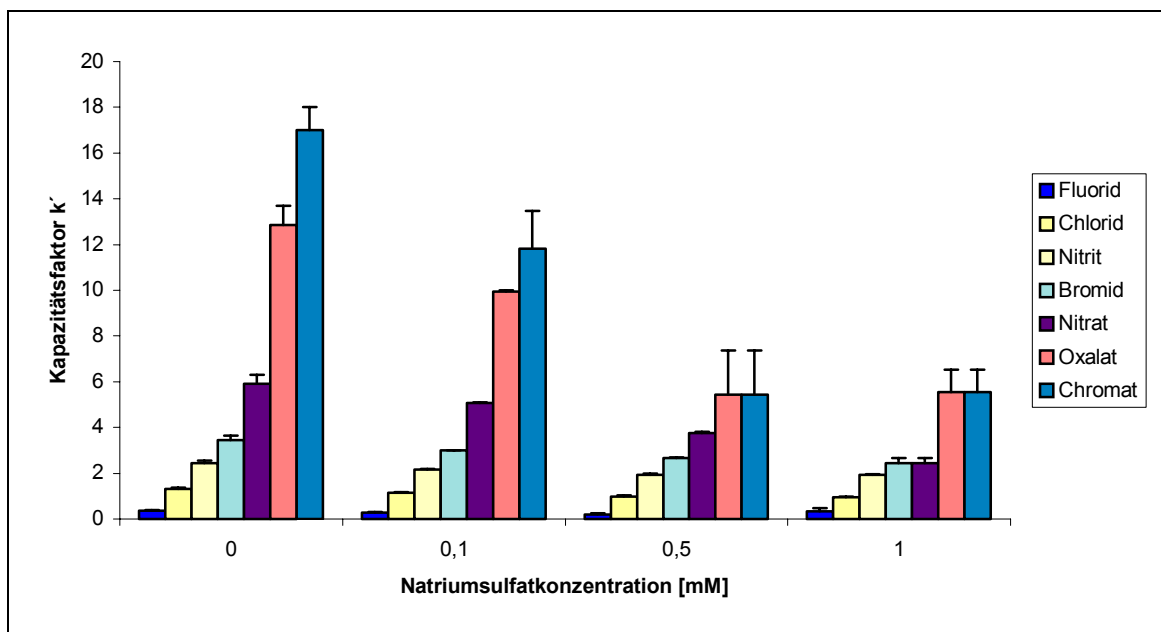


Abbildung 69: Kapazitätsfaktoren des 7-Anionenstandards in Abhängigkeit von unterschiedlichen Natriumsulfatkonzentrationen in 20 mM Natriumhydroxidlösung (Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 3$ dar.)

Auch Natriumsulfat bewirkt als Additiv Verkürzungen der Anionenretentionszeiten. Allerdings werden zweiwertige Anionen wie Oxalat und Chromat ab einem 0.5 mM Natriumsulfatzusatz sowie Bromid und Nitrat ab einem 1 mM Natriumsulfatzusatz nicht mehr getrennt.

Die pH-Wert-Untersuchung der verwendeten Eluenten (0-10 mM Na₂SO₄/ 20 mM NaOH) zeigte, daß dies wiederum nicht auf eine Änderung des pH-Werts zurückzuführen ist.

Die große Hintergrundleitfähigkeit führt bereits beim Zusatz von 0.5 mM Natriumsulfat zu hohem Basislinienrauschen wie Abbildung 70 zeigt.

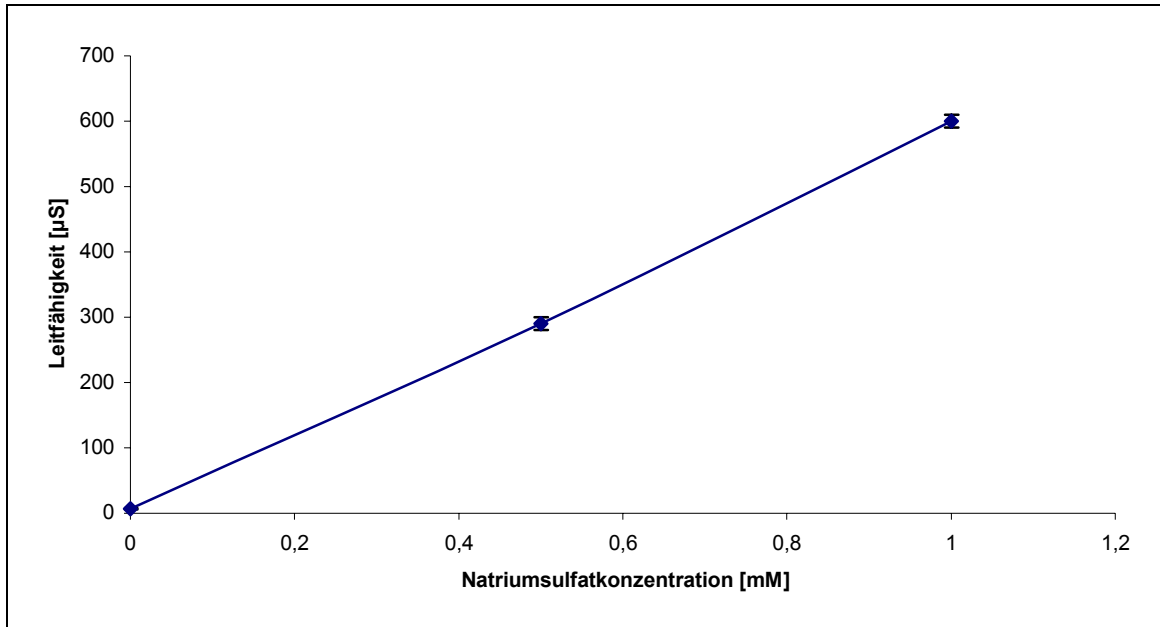


Abbildung 70: Leitfähigkeit von Natriumsulfat in 20 mM Natriumhydroxidlösungen als Funktion der Formalkonzentration

Die Leitfähigkeiten wurden bei kontinuierlichem Pumpen der Lösungen durch das IC-System mit in Serie geschaltetem Membransuppressor gemessen. Der Suppressor wurde mit 10 mN Schwefelsäure verwendet. (Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

Citrat

Der Einfluß von Natriumcitrat auf die Retentionszeiten des 6-Anionenstandards, ausgedrückt durch die Kapazitätsfaktoren k' , ist in Abbildung 71 dargestellt.

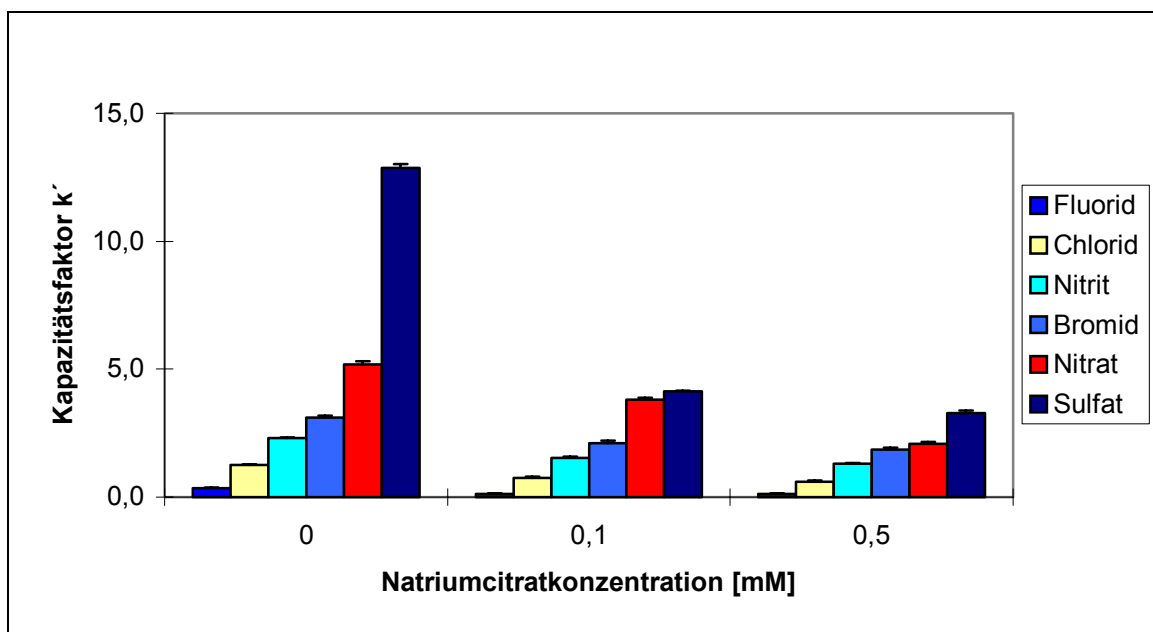


Abbildung 71: Kapazitätsfaktoren des 6-Anionenstandards in Abhängigkeit von unterschiedlichen Natriumcitratkonzentrationen in 20 mM Natriumhydroxidlösung
(Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 3$ dar.)

Auch Natriumcitrat bewirkt als Additiv bereits in geringen Zusätzen Verkürzungen der Anionenretentionszeiten.

Nachteilig ist, daß Nitrit, Bromid und Nitrat sich ab einem 0.5 mM Natriumcitratzusatz nicht mehr ausreichend trennen lassen.

Die pH-Wert-Untersuchung der verwendeten Eluenten (0-10 mM Natriumcitrat/ 20 mM NaOH) zeigte, daß dieser Einfluß wiederum nicht auf eine Änderung des pH-Werts zurückzuführen ist. Die große Hintergrundleitfähigkeit führt bereits beim Zusatz von 0.5 mM Natriumcitrat zu einem hohen Basislinienrauschen, wie Abbildung 72 illustriert.

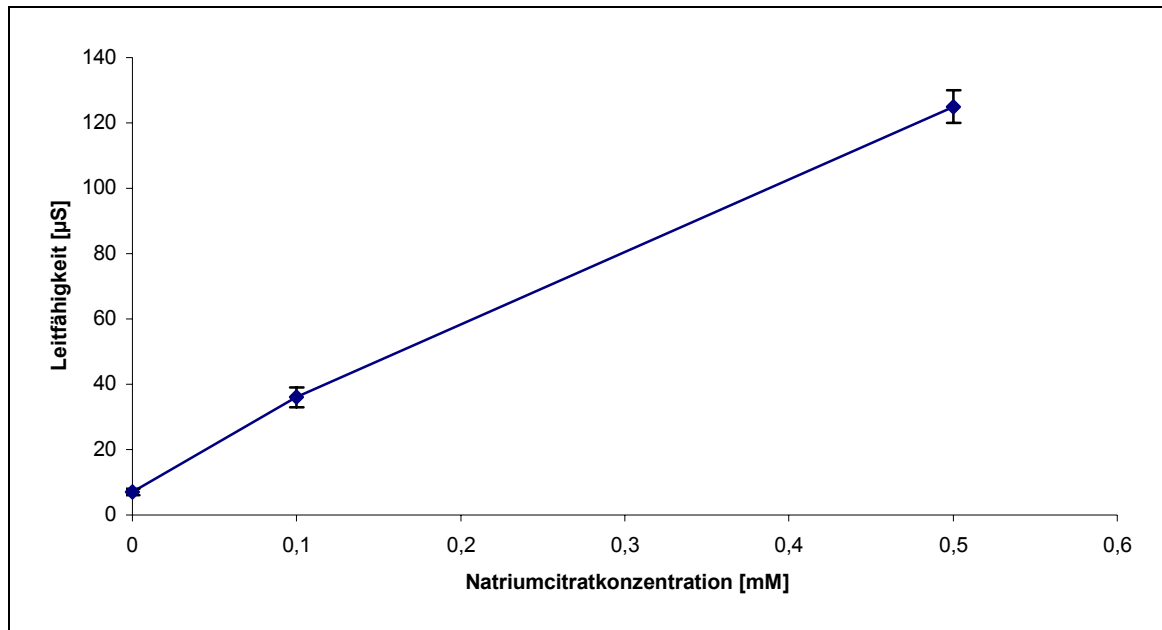


Abbildung 72: Leitfähigkeit von Natriumcitrat in 20 mM Natriumhydroxidlösungen als Funktion der Formalkonzentration

Die Leitfähigkeiten wurden bei kontinuierlichem Pumpen der Lösungen durch das IC-System mit in Serie geschaltetem Membransuppressor gemessen. Der Suppressor wurde mit 10 mN Schwefelsäure verwendet. (Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

Borat

Der Einfluß von Natriumborat auf die Retentionszeiten des 6-Anionenstandards, ausgedrückt durch die Kapazitätsfaktoren k' , ist in Abbildung 73 dargestellt.

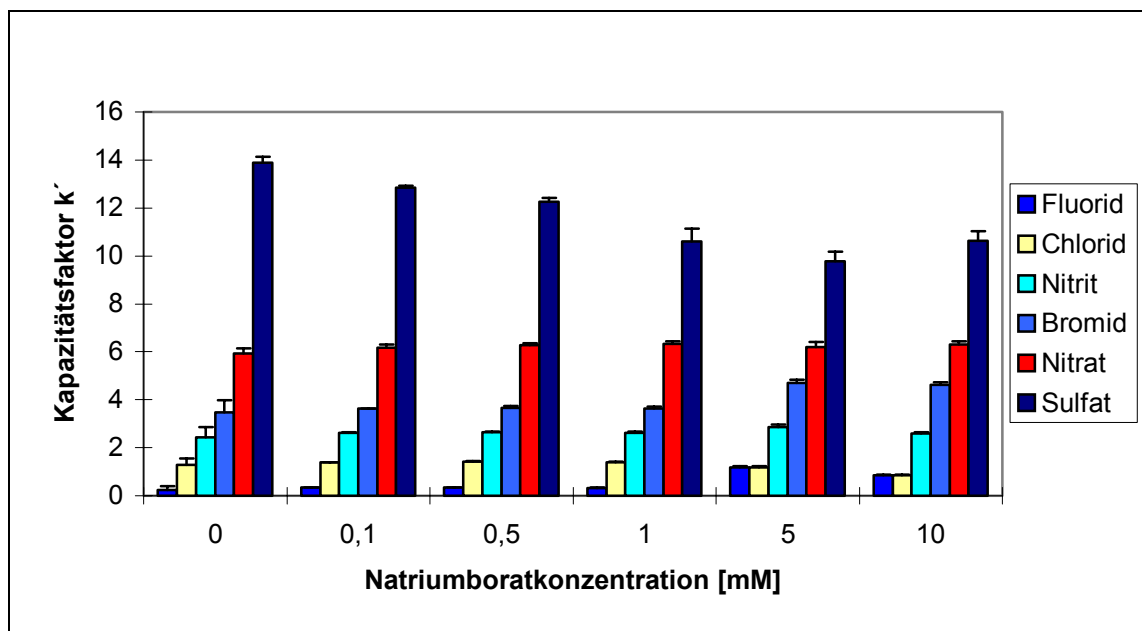


Abbildung 73: Kapazitätsfaktoren des 6-Anionenstandards in Abhängigkeit von unterschiedlichen Natriumboratkonzentrationen in 20 mM Natriumhydroxid-lösung

(Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 3$ dar.)

Natriumborat bewirkt als Additiv bereits in geringen Zusätzen Verkürzungen der Anionenretentionszeiten, allerdings wirkt sich dieser Effekt nur auf länger retardierende Anionen wie z. B. Sulfat aus. In diesem Punkt sind Natriumacetat und -borat vergleichbar.

Die pH-Wert-Untersuchung der verwendeten Eluenten (0-10 mM Natriumborat/20 mM NaOH) zeigte, daß dieser Einfluß wiederum nicht auf eine Änderung des pH-Werts zurückzuführen ist. Die große Hintergrundleitfähigkeit führt bereits beim Zusatz von 1 mM Natriumborat zu hohem Basislinienrauschen, wie Abbildung 74 illustriert.

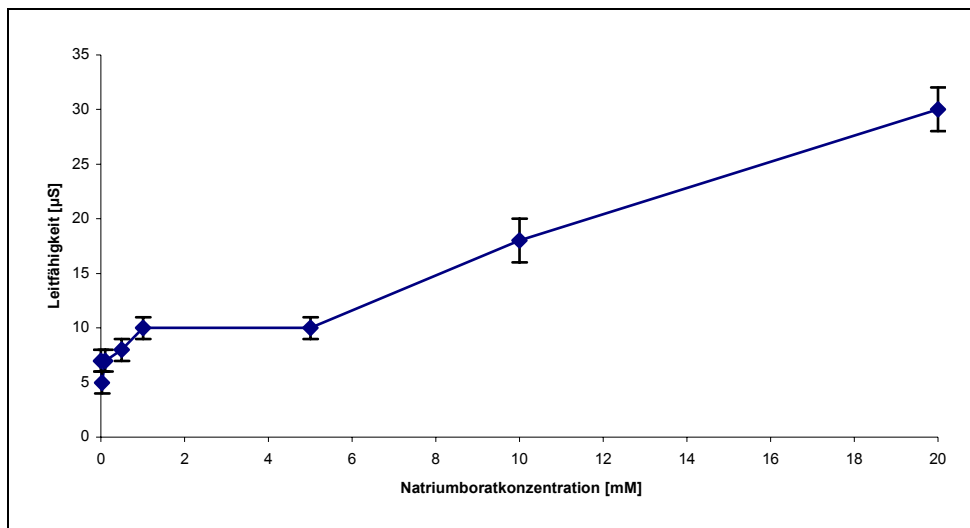


Abbildung 74: Leitfähigkeit von Natriumborat in 20 mM Natriumhydroxidlösungen als Funktion der Formalkonzentration

Die Leitfähigkeiten wurden bei kontinuierlichem Pumpen der Lösungen durch das IC-System mit in Serie geschaltetem Membransuppressor gemessen. Der Suppressor wurde mit 10 mN Schwefelsäure verwendet. (Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

Carbonat

Bereits ein Zusatz von 0.5 bzw. 1 mM Natriumcarbonat bewirkt eine drastische Verringerung der Kapazitätsfaktoren bzw. Retentionszeiten der Analytionen, wie Abbildung 75 illustriert.

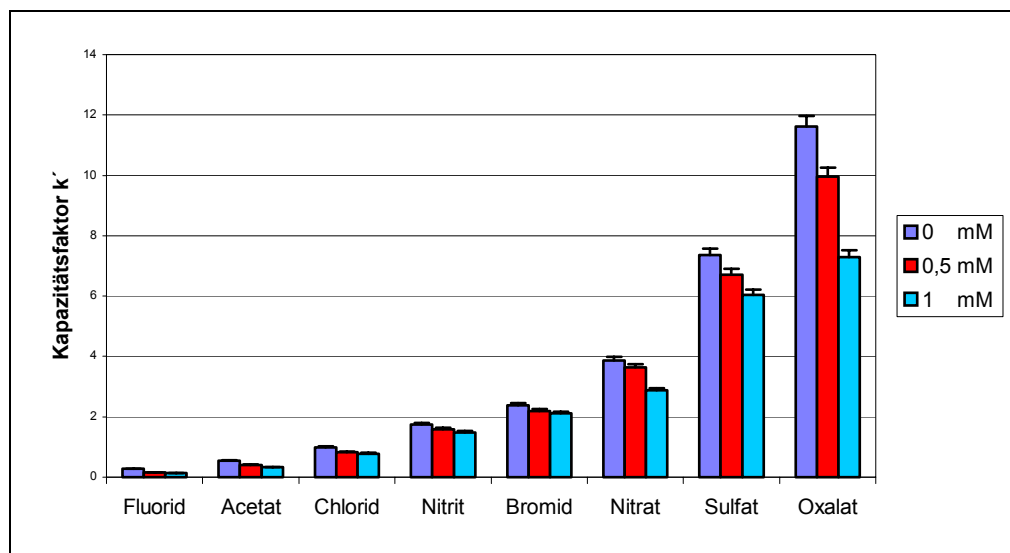


Abbildung 75: Kapazitätsfaktoren des 8-Anionenstandards in Abhängigkeit von unterschiedlichen Natriumcarbonatkonzentrationen in 20 mM Natriumhydroxidlösung
(Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 5$ dar.)

Der Zusatz von Natriumcarbonat zum Eluenten bewirkt eine Verringerung der Retentionszeiten der Analytionen, ohne daß die Säulenbeladung beeinflusst wird. Die Abnahme der Retentionszeiten ist bei divalenten Anionen deutlich größer als bei monovalenten Anionen. Damit ist der Elutionsabstand zwischen den monovalenten und divalenten Anionen bereits bei einem 1 mM Natriumcarbonatzusatz kaum mehr zu erkennen, wie Abbildung 76 illustriert.

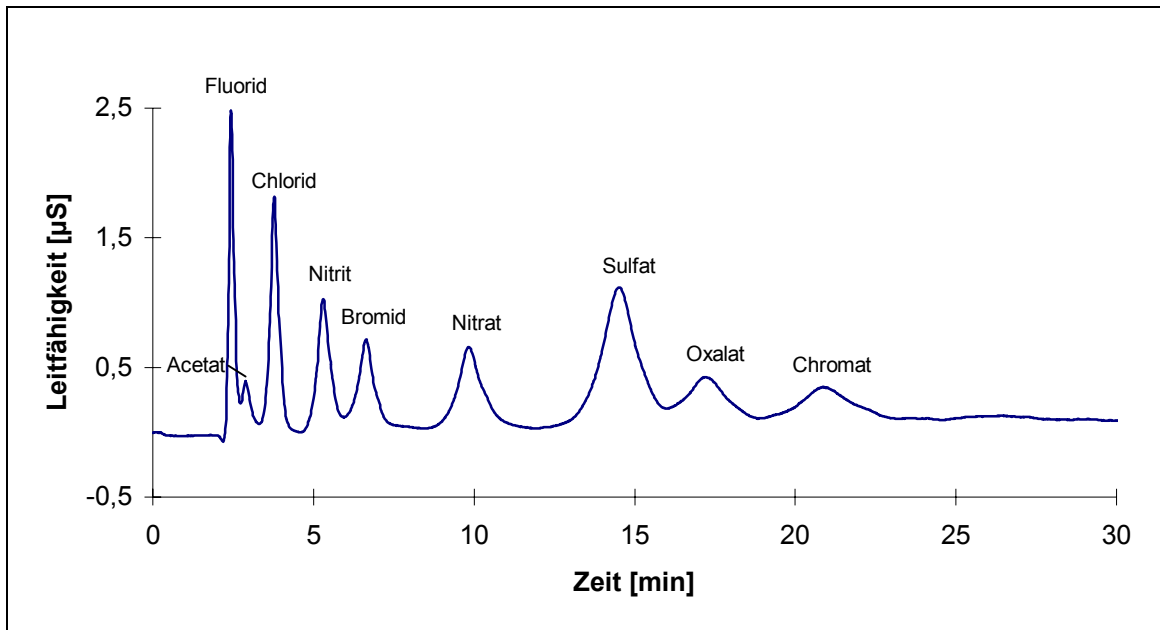


Abbildung 76: Chromatogramm des 9-Anionenstandards bei Elution mit 20 mM NaOH und einem 1 mM Natriumcarbonatzusatz

So wird z. B. der Kapazitätsfaktor von Oxalat bei einem Zusatz von 1 mM Natriumcarbonat um 50 % reduziert.

In Abbildung 77 sind die Kapazitätsfaktoren k' des 9-Anionenstandards in Abhängigkeit von Natriumcarbonatzusätzen (0 bis 20 mM) graphisch dargestellt.

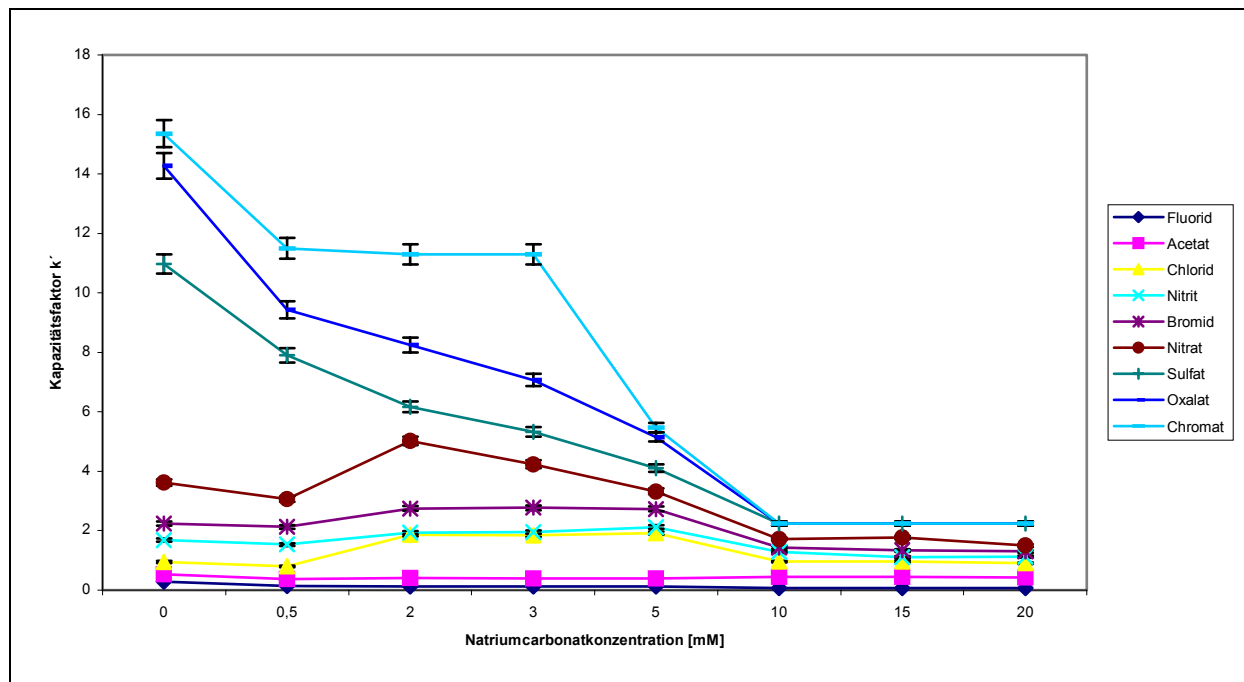


Abbildung 77: Kapazitätsfaktoren k' des 9-Anionenstandards in Abhängigkeit von 0-20 mM Natriumcarbonat im 20 mM Natriumhydroxid eluent (Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 5$ dar.)

Es wird deutlich, daß eine Erhöhung der Natriumcarbonatkonzentration über 1 mM eine weitere Verringerung der Kapazitätsfaktoren und damit auch der Anionenretentionszeiten zur Folge hat. Bis zu einem Natriumcarbonatzusatz von 5 mM führt die Verkürzung der Retentionszeiten nicht zu einer Beeinträchtigung der Auflösung. Ab einem 10 mM Natriumcarbonatzusatz lassen sich jedoch die zweifach negativ geladenen Anionen nicht mehr vollständig auftrennen.

Um zu überprüfen, ob sich das Verhalten der verschiedenen Anionen beim Zusatz von Natriumcarbonat verändert, wurden die Kapazitätsfaktoren jeweils auf den Kapazitätsfaktor von Fluorid bezogen.

In Abbildung 78 sind die relativen Kapazitätsfaktoren in Abhängigkeit von der formalen Natriumcarbonatkonzentration dargestellt.

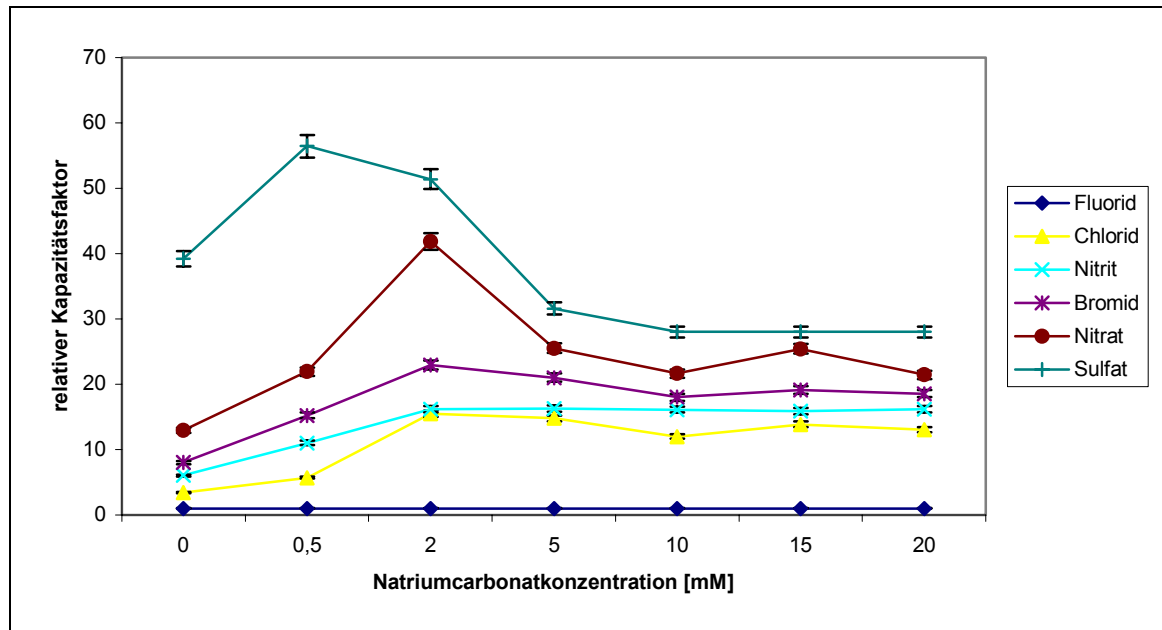


Abbildung 78: Relative Kapazitätsfaktoren k'_X/k'_F des 6-Anionenstandards in Abhängigkeit von 0-20 mM Natriumcarbonat im 20 mM Natriumhydroxid eluent (Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 5$ dar.)

Bei der relativen Darstellung der Kapazitätsfaktoren wird der Effekt durch Natriumcarbonat auf die einzelnen Anionen durch den Verlauf der Kurven bzw. die Strecke zwischen einzelnen Punkten und nicht durch die Lage der Punkte deutlich. Es können drei unterschiedliche Fälle auftreten:

- Wenn sich der relative Kapazitätsfaktor nicht ändert, ist der Effekt auf das betrachtete Anion im Vergleich zu Fluorid gleich groß.
- Wenn der relative Kapazitätsfaktor ansteigt, ist der Effekt auf das betrachtete Anion größer als auf Fluorid.
- Wenn der relative Kapazitätsfaktor sinkt, ist der Effekt auf Fluorid größer als auf das betrachtete Anion.

Zunächst ist der Effekt durch Natriumcarbonat auf die betrachteten Anionen größer als auf Fluorid. Ab einer Konzentration von 2 mM Natriumcarbonat ist er auf Chlorid, Nitrit und Bromid gleich groß bzw. bei Nitrat und Sulfat bis zu einer Konzentration von 10 mM Natriumcarbonat größer als auf Fluorid.

Die pH-Wert-Untersuchung der verwendeten Eluenten (0-20 mM Natriumcarbonat/ 20 mM NaOH) zeigte, daß dieser Einfluß wiederum nicht auf eine Änderung des pH-Werts zurückzuführen ist.

In Abbildung 79 ist die Hintergrundleitfähigkeit als Funktion der formalen Natriumcarbonatkonzentration dargestellt.

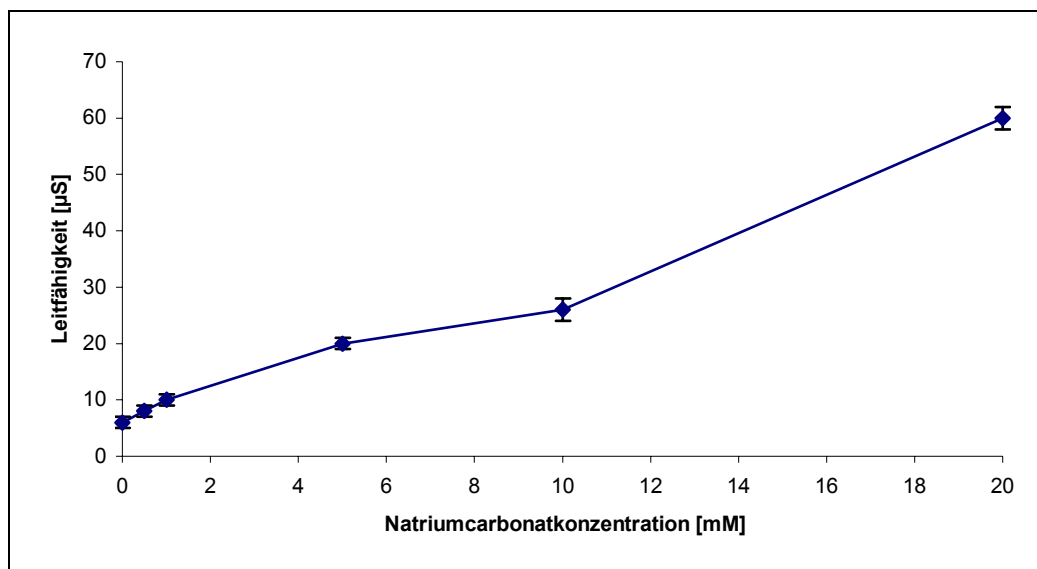


Abbildung 79: Leitfähigkeit von Natriumcarbonat in 20 mM Natriumhydroxidlösungen als Funktion der Formalkonzentration

Die Leitfähigkeiten wurden bei kontinuierlichem Pumpen der Lösungen durch das IC-System mit in Serie geschaltetem Membransuppressor gemessen. Der Suppressor wurde mit 10 mM Schwefelsäure verwendet. (Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

20 mM Zusätze von Borat (s. Abbildung 74) und Carbonat (s. o.) führen zu vergleichbaren Hintergrundleitfähigkeiten von maximal $60 \mu\text{S}$. Dagegen bewirken Natriumacetat, Natriumchlorid, Natriumcitrat, Natriumnitrat und Natriumsulfat große Hintergrundleitfähigkeiten, die das Basislinienrauschen erhöhen und die Nachweisempfindlichkeit herabsetzen.

3.1.3.5.6.3 Fazit

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß eine Verbesserung der Anionentrennungen mit organischen und anorganischen Additiven möglich ist.

Von den eingesetzten organischen Additiven führen in geringem Maße Propanol und in größerem Maße Ethanol und Methanol zu reproduzierbarer Verringerung der Retentionszeiten, ohne die Selektivität zu beeinträchtigen. Der Einfluß ist speziell bei den länger retardierenden Ionen Sulfat und Oxalat wirksam.

Von den eingesetzten anorganischen Additiven führt der Einsatz von Natriumcarbonat zu einer bemerkenswert deutlichen Verkürzung der Retentionszeiten, ohne die Qualität der mit Kryptand beladenen Säule zu reduzieren. Er vermeidet zusätzlich die unnötig große Retentionszeitendifferenz zwischen Anionen unterschiedlicher Ladung. Durch den Zusatz von

Natriumcarbonat können einzelne Peakgruppen deutlich verschoben werden und ermöglichen Auftrennungen von umfangreichen Anionengemischen in kürzesten Zeiten. Der Zusatz eines anorganischen Additivs stellt damit einen weiteren Steuerparameter bei dieser speziellen Art von Ionenpaar-Chromatographie dar.

Natriumborat bewirkt bereits in geringen Zusätzen Verkürzungen der Anionenretentionszeiten, allerdings wirkt sich dieser Effekt nur auf länger retardierende Anionen wie z. B. Sulfat aus. In diesem Punkt sind Natriumacetat und -borat vergleichbar.

Die hohe Hintergrundleitfähigkeit der anorganischen Salze mit Ausnahme von Borat und Carbonat führt zu großem Basislinienrauschen und setzt die Nachweisempfindlichkeit herab.

Nachteilig bei allen eingesetzten anorganischen Additiven ist, daß das jeweilig eingesetzte Anion nicht mehr nachweisbar ist.

Kationeneinfluß des Additivs

Zusätzlich wurde untersucht, ob bei dem durch Natriumcarbonat hervorgerufenen Effekt auch das Kation einen Einfluß hat. Deshalb wurde statt Natriumhydroxid Kaliumhydroxid als Eluent mit einem Kaliumcarbonatzusatz eingesetzt und sein Einfluß auf Anionenretentionszeiten untersucht.

Abbildung 80 beschreibt die Ergebnisse.

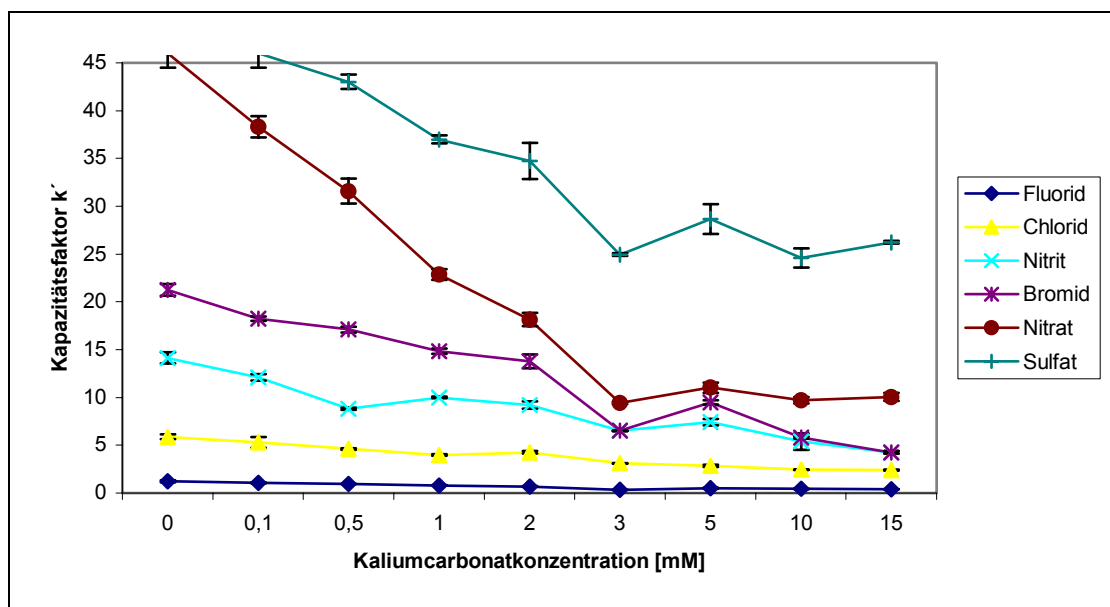


Abbildung 80: Kapazitätsfaktoren des 6-Anionenstandards in Abhängigkeit von unterschiedlichen Kaliumcarbonatkonzentrationen in 20 mM Natriumhydroxid-lösung

(Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 5$ dar.)

Auch der Zusatz von Kaliumcarbonat zeigt eine Verringerung der Retentionszeit der Analytionen. Bereits ein Zusatz von 0.5 bzw. 1 mM Kaliumcarbonat bewirkt eine drastische Verringerung der Kapazitätsfaktoren besonders bei divalenten Anionen. So wird für Nitrat der Kapazitätsfaktor bei einem Zusatz von 1 mM Kaliumcarbonat um 50 % reduziert.

Dieser Effekt ist ebenfalls nicht auf eine Änderung des pH-Werts zurückzuführen, wie Abbildung 81 illustriert.

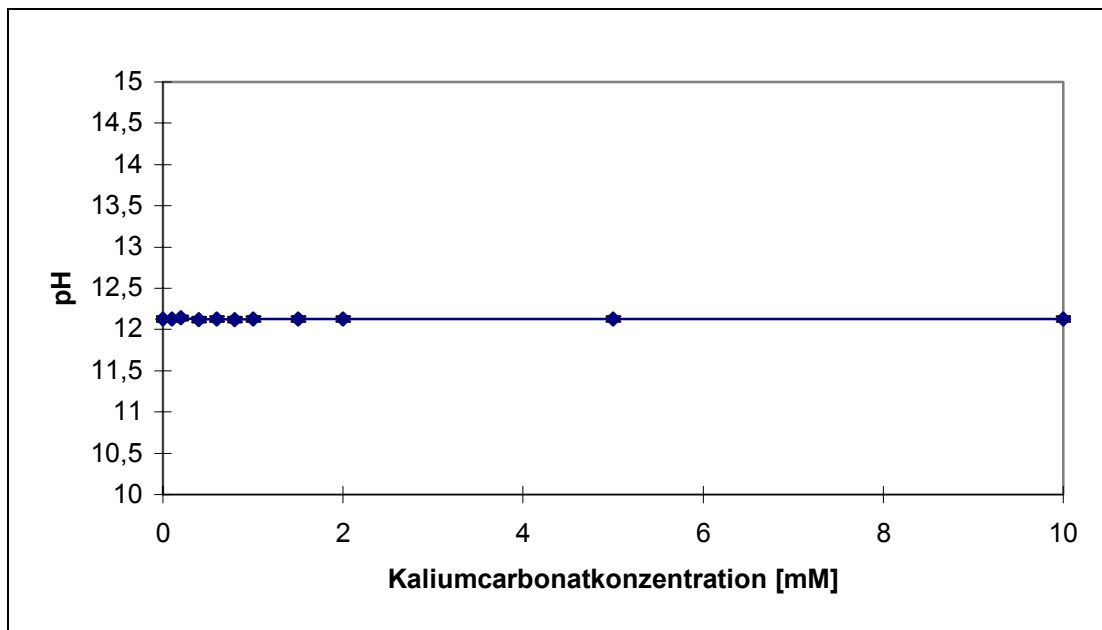


Abbildung 81: pH-Werte als Funktion der Kaliumcarbonatkonzentrationen

(0-10 mM Kaliumcarbonat/ 20 mM NaOH)

(Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

Um den Einfluß von Kaliumcarbonat direkt mit dem Einfluß von Natriumcarbonat vergleichen zu können, wurden die Kapazitätsfaktoren jeweils auf den Kapazitätsfaktor von Fluorid bezogen. In Abbildung 82 sind diese relativen Kapazitätsfaktoren in Abhängigkeit von der Kaliumcarbonatkonzentration dargestellt.

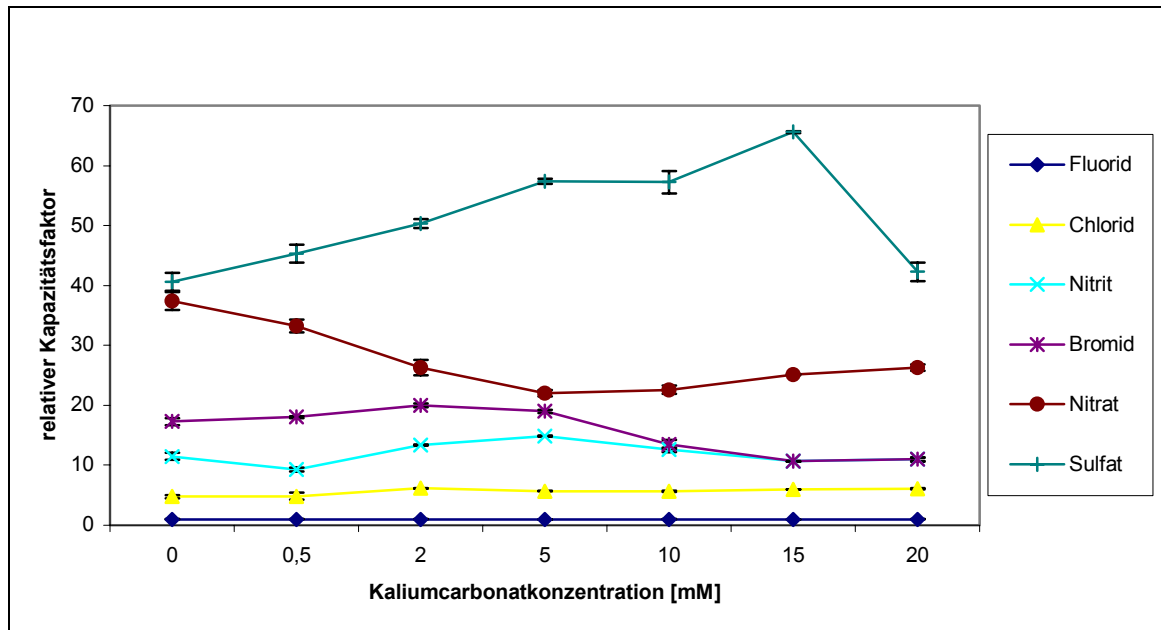


Abbildung 82: Relative Kapazitätsfaktoren k'_X/k'_F des 6-Anionenstandards in Abhängigkeit von 0-20 mM Kaliumcarbonat in 20 mM Kaliumhydroxid eluent (Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 5$ dar.)

Bei der relativen Darstellung der Kapazitätsfaktoren wird der Effekt durch Kaliumcarbonat auf die einzelnen Anionen ebenfalls durch den Verlauf der Kurven bzw. die Strecke zwischen einzelnen Punkten und nicht durch die Lage der Punkte deutlich. Dabei lassen sich drei mögliche Fälle unterscheiden.

- Wenn sich der relative Kapazitätsfaktor nicht ändert, ist der Effekt durch Kaliumcarbonat auf das betrachtete Anion und Fluorid gleich groß.
- Wenn der relative Kapazitätsfaktor ansteigt, ist der Effekt durch Kaliumcarbonat auf das betrachtete Anion größer als auf Fluorid.
- Wenn der relative Kapazitätsfaktor sinkt, ist der Effekt durch Kaliumcarbonat auf Fluorid größer als auf das betrachtete Anion.

Auf Sulfat ist der Effekt durch Kaliumcarbonat zunächst größer als auf Fluorid. Auf Chlorid, Nitrit, Bromid und Nitrat ist der Effekt dagegen gleich groß bzw. größer als auf Fluorid.

Der Eindruck, daß Kaliumcarbonat zu einer stärkeren Reduzierung der Anionenretentionszeiten und damit auch der Kapazitätsfaktoren als Natriumcarbonat führt, wird durch die Normierung relativiert.

Aus dem vergleichenden Einsatz von Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat ergibt sich, daß die Reduzierung der Anionenretentionszeiten auf das Carbonatanion zurückzuführen sein muß, da es zu vergleichbaren Reduzierungen der Anionenretentionszeiten kommt.

Bei einer Beladung des Trägermaterials mit alkylsubstituiertem, bityklischen Aminopolyether [2.2.2]_D bildet der Kryptand mit dem Kaliumion die stärkste Bindung gefolgt von Rubidium, Natrium, Lithium und Cäsium. Deshalb sind die absoluten Anionenretentionszeiten bei der Verwendung von Kaliumhydroxid größer als bei der Verwendung von Natriumhydroxid.

3.1.3.6 Gradientenelutionen

Während bei isokratischen Elutionen eine mobile Phase mit konstanter Zusammensetzung Verwendung findet, wird die mobile Phase bei Gradientenelutionen während des chromatographischen Laufs variiert. Dieser Wechsel bei der Zusammensetzung der mobilen Phase kann verschiedene Formen (linear, konvex, konkav, segmentförmig, stufenförmig) annehmen. Lineare Gradienten sind die Üblichsten.

Gradientenelutionen beinhalten in der Regel eine Steigerung der Eluentenkonzentration vom Anfang bis zum Ende einer Trennung. Dadurch wird der Kapazitätsfaktor eines Analytens reduziert [348, 349, 350, 351].

3.1.3.6.1 Lineare Gradientenelutionen

Aus den bisherigen Ergebnissen lassen sich folgende Erkenntnisse ableiten. Da Kryptanden je nach Hohlraumgröße unterschiedlich stabile Komplexe mit Alkalikationen bilden, kann in derart beladenen Säulen bei Elution mit Alkalihydroxiden durch Wechsel des Alkalikations das Bindungsvermögen der Kationen und der sie begleitenden Anionen zusätzlich variiert werden.

Durch Elution mit einem Alkalihydroxid, dessen Kation im Makrozyklus bevorzugt gebunden wird, werden „harte“ Anionen wie Fluoride, die nur geringe Wechselwirkungen zu dem am Trägermaterial fixierten „weichen“ Makrokation zeigen, zuerst eluiert.

„Weiche“ Anionen wie Iodide, die sehr starke Wechselwirkungen zum Makrokation aufbauen und daher normalerweise nur sehr schwer bis gar nicht in solchen Systemen eluierbar sind, werden durch den Wechsel zu einem Eluenten, der ein schlecht in den Makrozyklus passendes Kation enthält, dagegen am Ende der Gradientenelution eluiert.

In einem solchen Gradientensystem nimmt die Anionenaustauschkapazität während der Trennung ab und der Gradient erfaßt auch die im Bindungsverhalten dazwischenliegenden Anionen. Es liegt daher ein komplexes Optimierungsproblem vor.

Die entsprechenden Untersuchungen verschiedener linearer Gradienten zeigten dementsprechend, daß der NaOH/LiOH-Gradient am geeignetsten ist. Er ist dadurch gekennzeichnet, daß ein relativ gut passendes Kation durch ein sehr schlecht passendes Eluentkation ersetzt wird, wie Abbildung 83 am Beispiel des Gradientenverlaufs (3-18 min) zeigt.

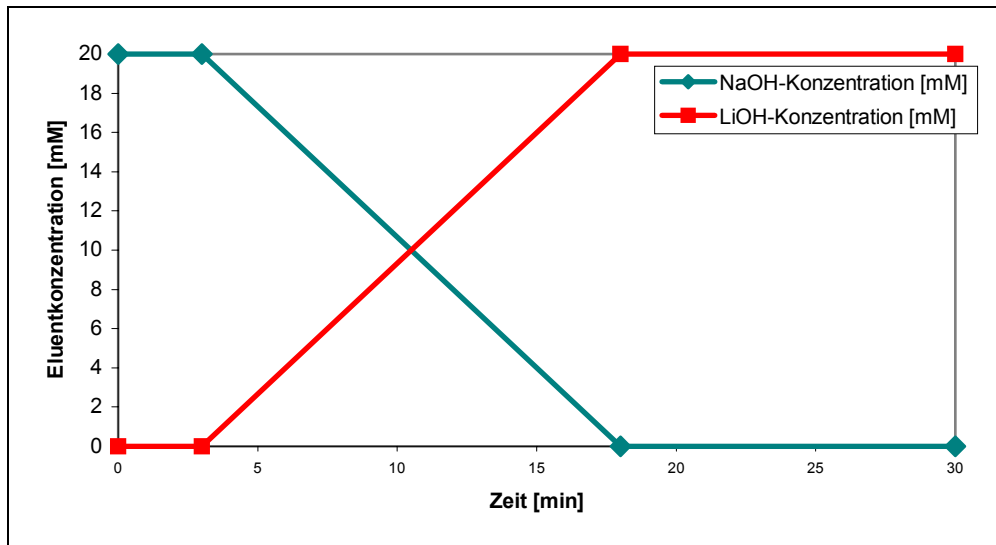


Abbildung 83: Linearer NaOH/ LiOH-Gradient (3-18 min)

Der lineare NaOH/ LiOH-Gradient (3-18 min) beginnt mit 20 mM NaOH. Nach 3 Minuten fällt die NaOH-Konzentration während 15 Minuten linear auf 0 mM ab. Gleichzeitig steigt die LiOH-Konzentration linear auf 20 mM an. Die nach 18 Minuten erreichten Konzentrationen werden bis zum Ende der Elution konstant gehalten.

In Abbildung 84 sind am Beispiel der Elution des „8-Anionenstandards mit Acetat“ verschiedene lineare NaOH/ LiOH-Gradienten dargestellt, bei denen der zeitliche Verlauf des Gradienten variiert wurde.

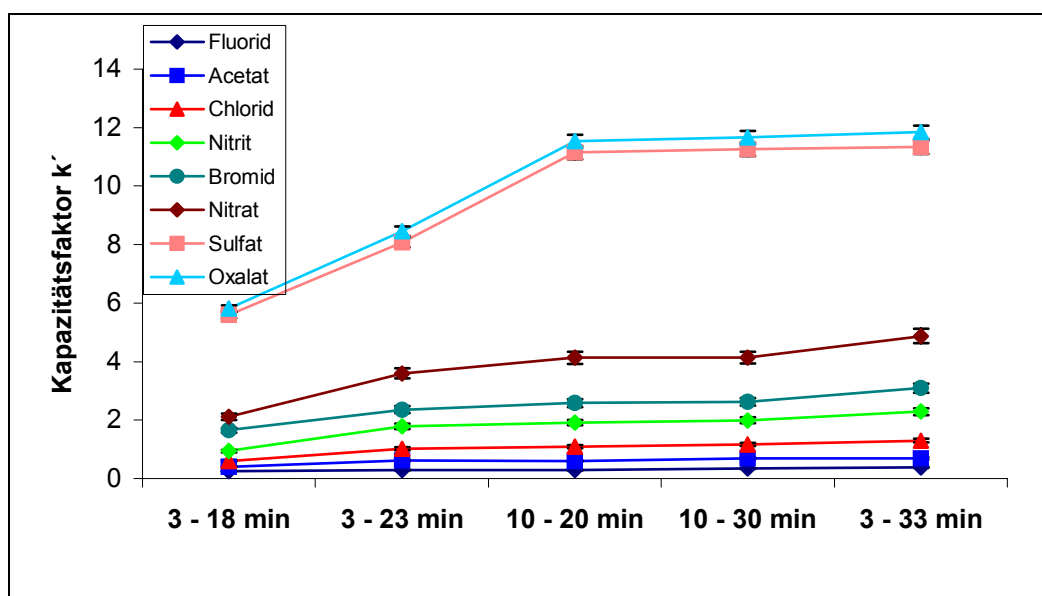


Abbildung 84: Kapazitätsfaktoren des „8-Anionenstandards mit Acetat“ bei verschiedenen linearen NaOH/ LiOH-Gradienten
(Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

Der Vergleich der verschiedenen linearen NaOH/ LiOH-Gradienten zeigt, daß der Gradient (3-18 min) die kürzesten Kapazitätsfaktoren bzw. Retentionszeiten bewirkt.

Dagegen werden die Anionen mit dem linearen NaOH/ LiOH-Gradient (3-23 min), bei dem die NaOH-Konzentration während 20 Minuten linear auf 0 mM abfällt und die LiOH-Konzentration gleichzeitig linear auf 20 mM ansteigt, zwar etwas später eluiert, die Auflösung der Peaks ist jedoch besser.

In Abbildung 85 ist die durch den 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH-Gradienten (3-23 min) verbesserte Trennung des „7-Anionenstandards mit Acetat“ dargestellt.

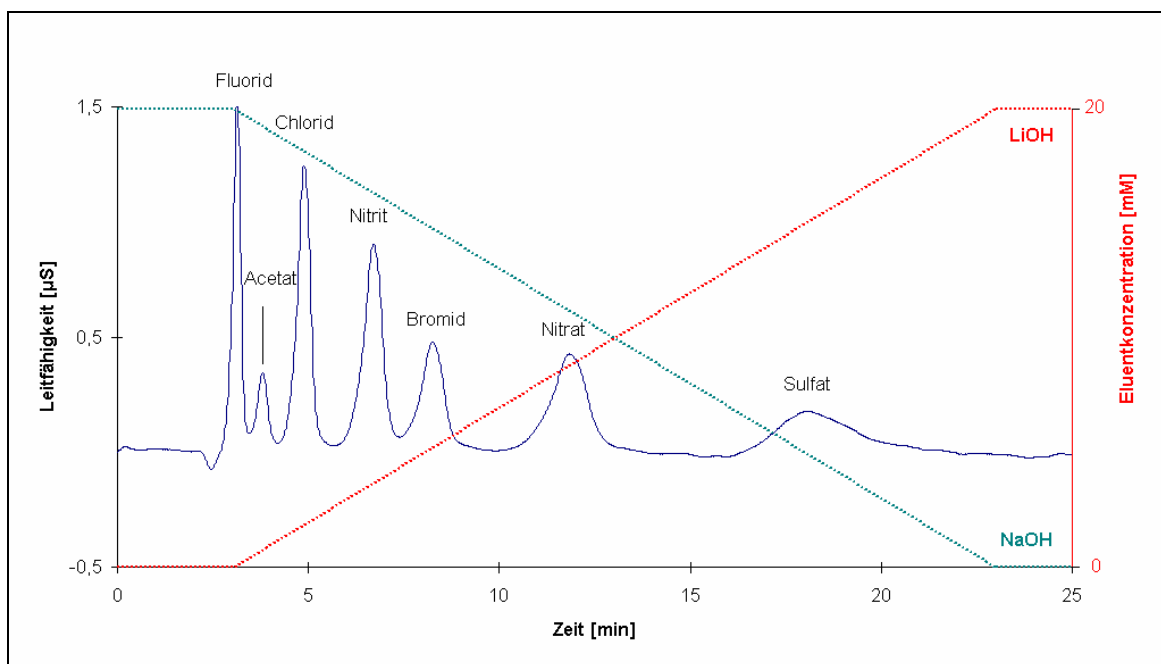


Abbildung 85: Lineare 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH- Gradientenelution des „7-Anionenstandards mit Acetat“ mit dem Gradientenverlauf (symbolisiert durch die rote Linie (LiOH-Konzentration) und die grüne Linie (NaOH-Konzentration))

Eine wichtige Bedingung bei Gradientenelutionen ist, daß die Säule vor jeder Probenaufgabe im Gleichgewicht sein muß.

Am Ende einer NaOH/ LiOH-Gradientenelution befinden sich keine Natriumionen mehr auf der Säule. Deshalb muß die Säule vor einer neuen Trennung wieder mit Natriumionen beladen werden.

Die Äquilibration erfordert ca. 15 Minuten.

3.1.3.6.2 Stufengradient

Bei einem Stufengradient wird das Eluentkation zum Zeitpunkt der Probenaufgabe gewechselt, so daß das stärker gebundene Kation langsam von der Säule gewaschen wird.

Das Chromatogramm in Abbildung 86 zeigt die stufenweise Gradiententrennung des 5-Anionenstandards unter Verwendung des bei der linearen Gradiententrennung verwendeten Eluenten (20 mM NaOH/ 20 mM LiOH).

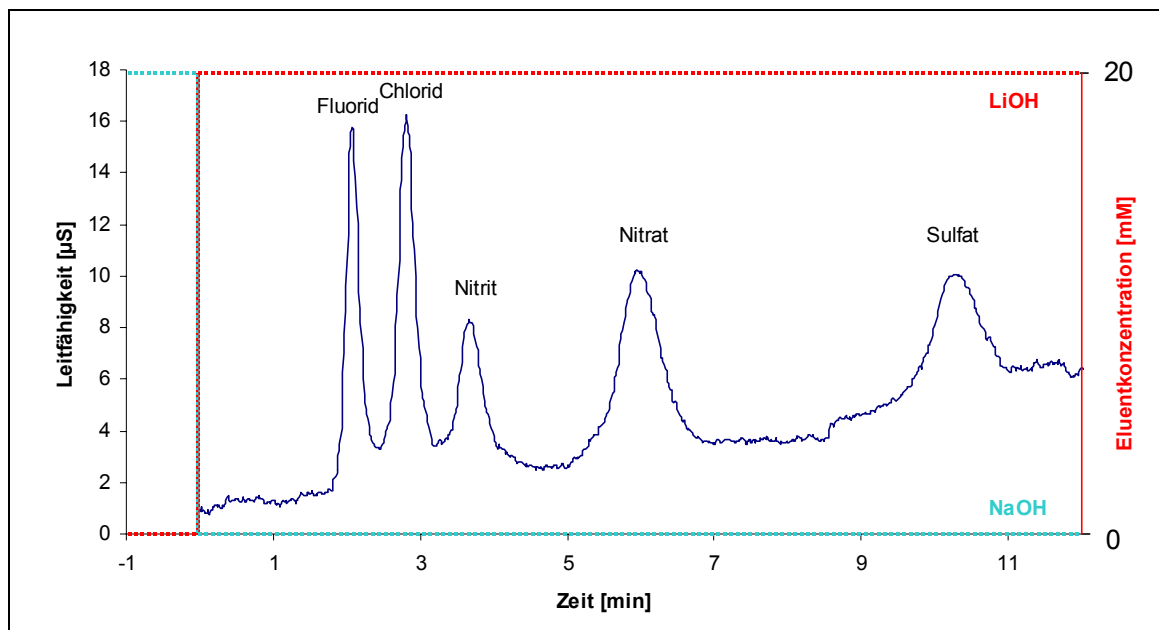


Abbildung 86: 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH- Stufengradientenelution des 5-Anionenstandards mit dem Gradientenverlauf

Stufenförmige und lineare Gradientenelutionen (Abbildung 85) liefern vergleichbare Ergebnisse. Die geringfügige Verkürzung der Retentionszeit nimmt bei den länger auf der Säule retardierenden Spezies zu.

Zusätzlich vereinfachen Stufengradienten die Durchführung der Anionentrennungen, da sie weniger aufwendige Pumpensteuerungen erfordern.

3.1.3.6.3 Einfluß der Temperatur auf lineare Gradientenelutionen

Da die Variation der Temperatur bei den isokratischen Anionentrennungen gezeigt hat, daß ein Anstieg der Säulentemperatur wie erwartet eine Verringerung der Retentionszeiten bewirkt, wurde dieser günstige Temperatureffekt auch bei der Gradiententrennung studiert.

Hierzu wurden Chromatogramme mit dem optimierten linearen NaOH/ LiOH-Gradienten bei Temperaturen zwischen 25°C und 40°C, dem Arbeitsbereich der verwendeten Leitfähigkeitsmeßzelle, aufgenommen.

Exemplarische Chromatogramme sind in den Abbildungen 87 und 88 dargestellt.

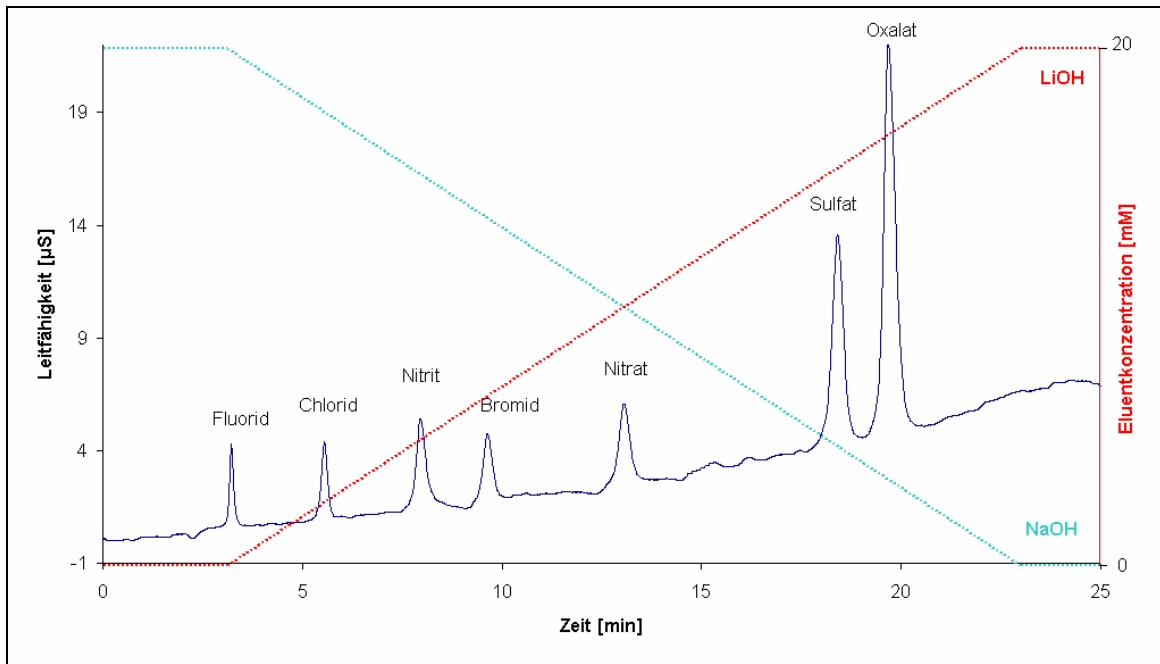


Abbildung 87: Gradientenelution des „7-Anionenstandards mit Bromid“ bei 25°C

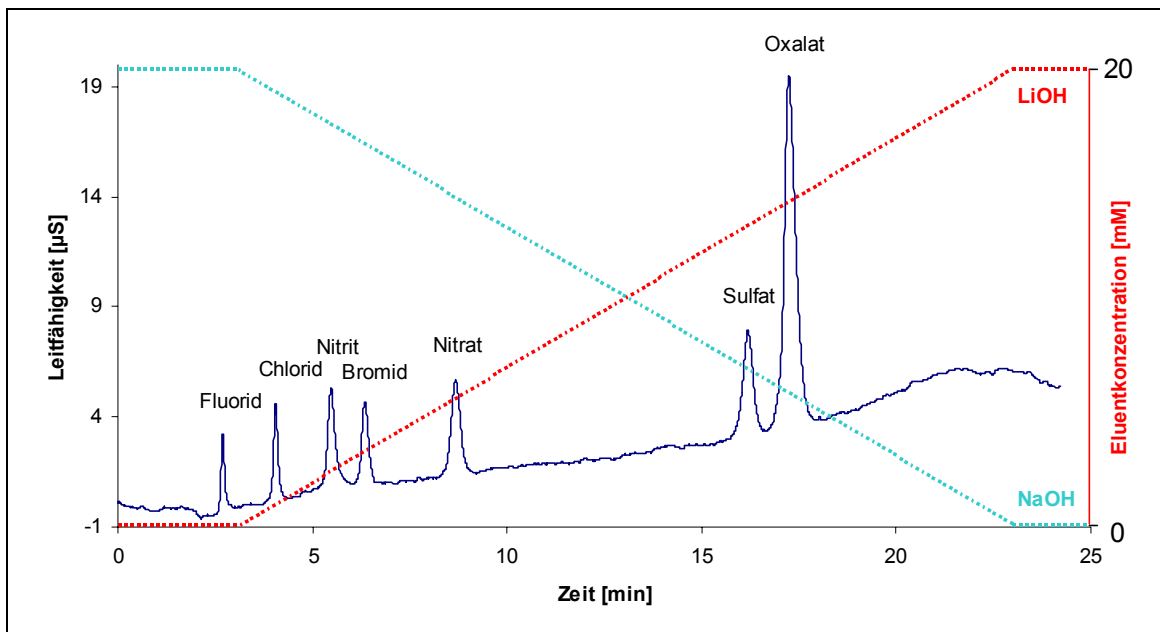


Abbildung 88: Gradientenelution des „7-Anionenstandards mit Bromid“ bei 40°C

Der Vergleich zeigt, daß der Gradient bei 40°C eine Trennung der untersuchten Anionen mit um 3 Minuten verringerten Retentionszeiten bei gleicher Auflösung gestattet.

3.1.3.6.4 Einfluß organischer Additive auf Gradientenelutionen

Die bei den isokratischen Anionentrennungen erzielten Modifiereffekte wurden auch bei der Gradientenoptimierung studiert und dazu organische Lösungsmittel entweder dem Eluenten konstant zugesetzt bzw. selbst als Gradient eingesetzt und variiert.

Acetonitrilzusatz

Obwohl ein Acetonitrilzusatz bei isokratischen Elutionen nicht zu einer Verkürzung von Retentionszeiten geführt hat, kann der Einsatz von Acetonitril bei der Gradientenelution unter Umständen sinnvoll sein, wenn er zu einer besseren Auflösung der zu analysierenden Komponenten führt.

Abbildung 89 zeigt den Einfluß eines konstant 5 %-igen Acetonitrilzusatzes.

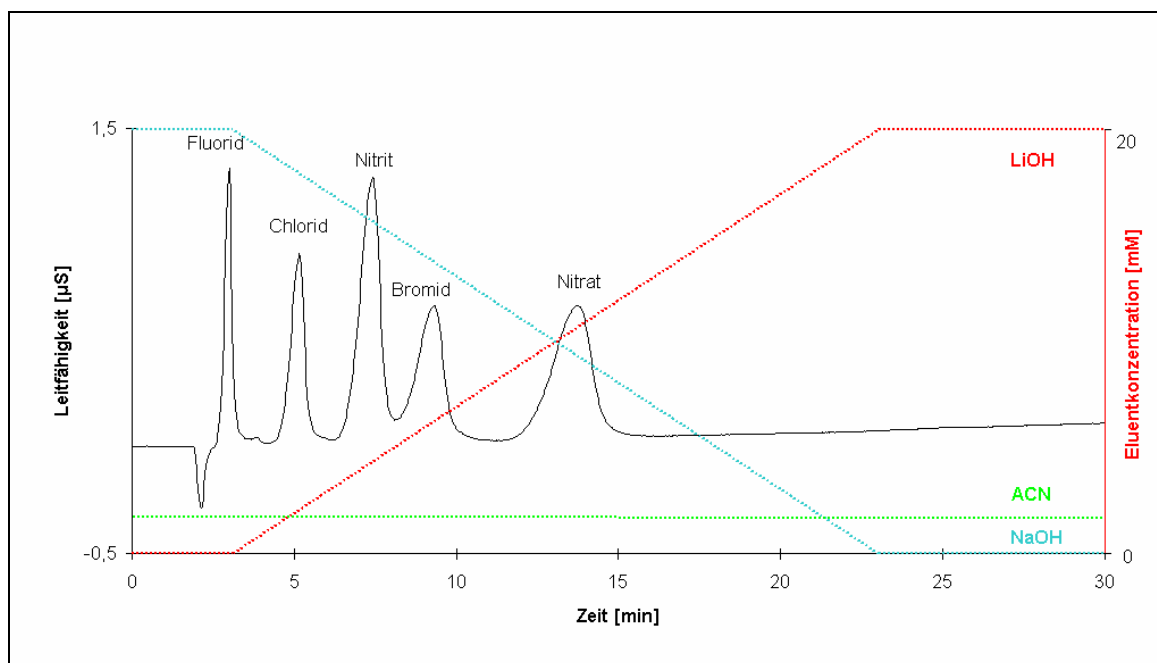


Abbildung 89: Gradientenelution des „5-Anionenstandards mit Bromid“ mit 5% Acetonitril/ 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH

Die Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid und Nitrat werden zwar durch den 5 %-igen Acetonitrilzusatz etwas später eluiert, die Auflösung hat sich jedoch verbessert.

Methanolzusatz

Methanol bewirkte als Additiv bei isokratischen Anionentrennungen reproduzierbare Verkürzungen der Retentionszeiten.

In Abbildung 90 ist der Einfluß eines konstant 8 %-igen Methanolzusatzes im Vergleich zur reinen Gradientenelution dargestellt.

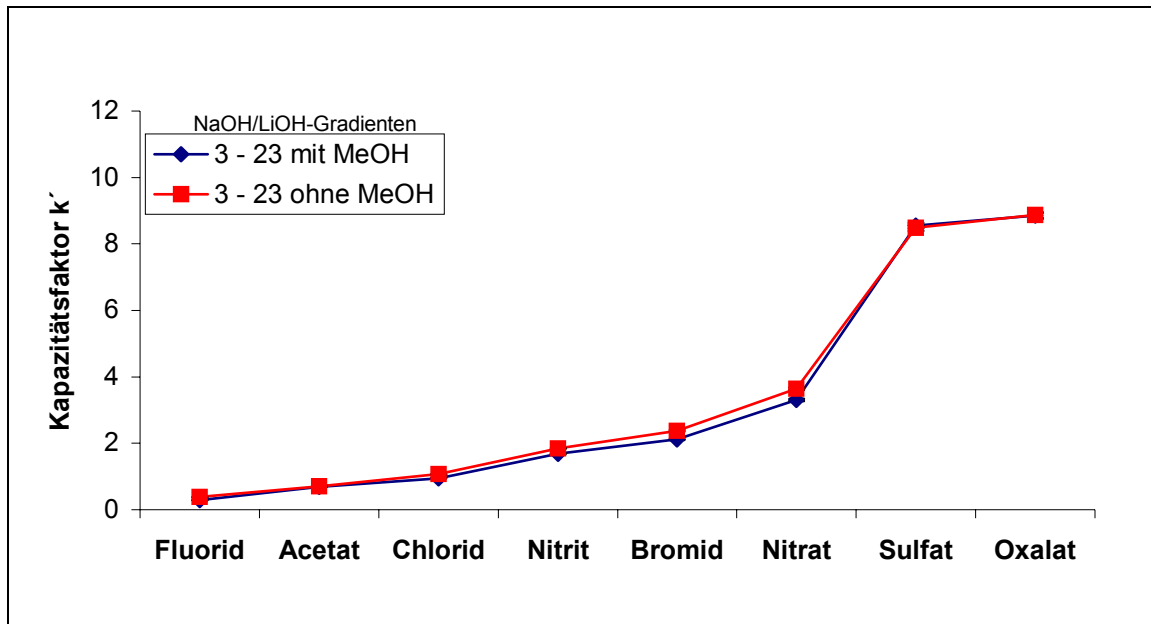


Abbildung 90: Kapazitätsfaktoren des „8-Anionenstandards mit Acetat“ ohne und mit konstantem Methanolzusatz
(Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

Der konstante Zusatz von 8% Methanol bewirkt keine weitere Retentionszeitverkürzung.

In Abbildung 91 ist die Gradientenelution des 9-Anionenstandards bei Verwendung eines zusätzlichen Methanolgradienten dargestellt.

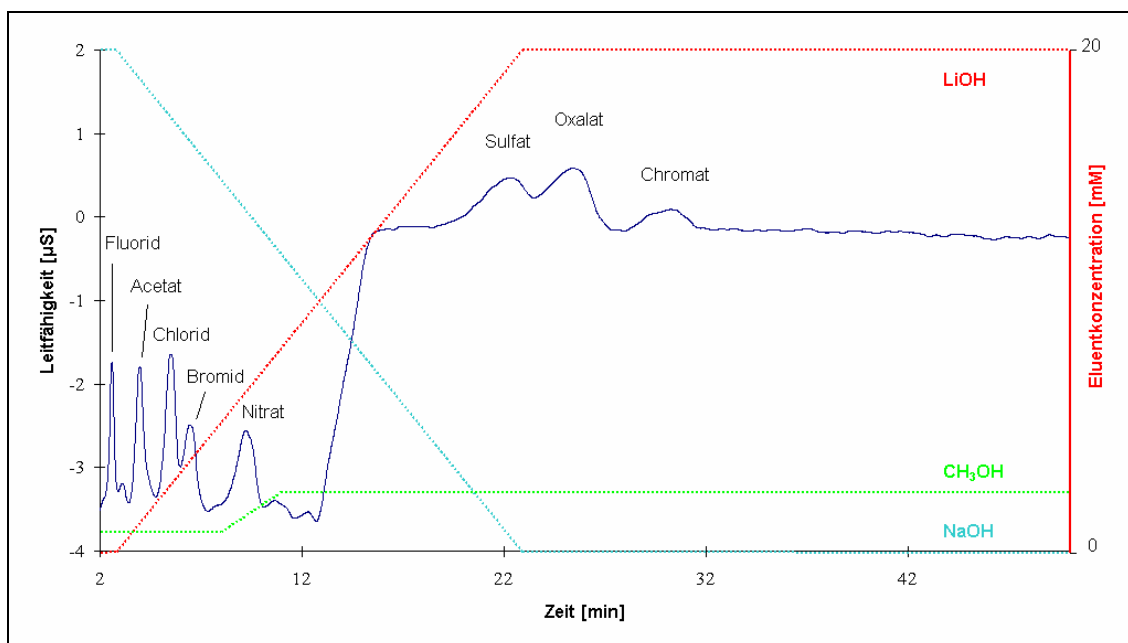


Abbildung 91: Gradientenelution des 9-Anionenstandards mit einem Methanolgradienten und 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH-Gradienten

Der Methanolgradient beginnt mit 1 %. Nach 8 Minuten beginnt ein linearer Gradient, der nach 3 Minuten 3 % Methanol erreicht und diesen Gehalt bis zum Ende der Elution konstant hält.

Die Zeit zwischen der Elution des Nitrat- und des Sulfat-Peaks wird deutlich verkürzt. Allerdings ist eine starke Drift der Basislinien nicht zu vermeiden. Die Trennung ist insofern unakzeptabel.

3.1.3.6.5 Einfluß anorganischer Additive auf Gradientenelutionen

Die bei den diversen isokratischen Elutionen erzielten Effekte durch anorganische Additive wurden zur Optimierung der Anionentrennungen mit Gradientenelutionen ausgenutzt.

Das anorganische Additiv wurde dabei entweder dem Eluenten konstant oder selbst als Gradient zugesetzt und variiert.

Unter den eingesetzten anorganischen Additiven hatte der Einsatz von Natriumcarbonat zu einer bemerkenswert deutlichen Verkürzung der Anionenretentionszeiten geführt, ohne die Qualität der mit Kryptand beladenen Säule zu reduzieren. Daher wurde Natriumcarbonat zur weiteren Optimierung der Anionentrennungen mit Gradientenelutionen verwandt.

Der Natriumcarbonatzusatz erfolgte konstant während des Natriumhydroxid-/ Lithiumhydroxid-Gradienten.

Exemplarische Ergebnisse sind in Abbildung 92 dargestellt.

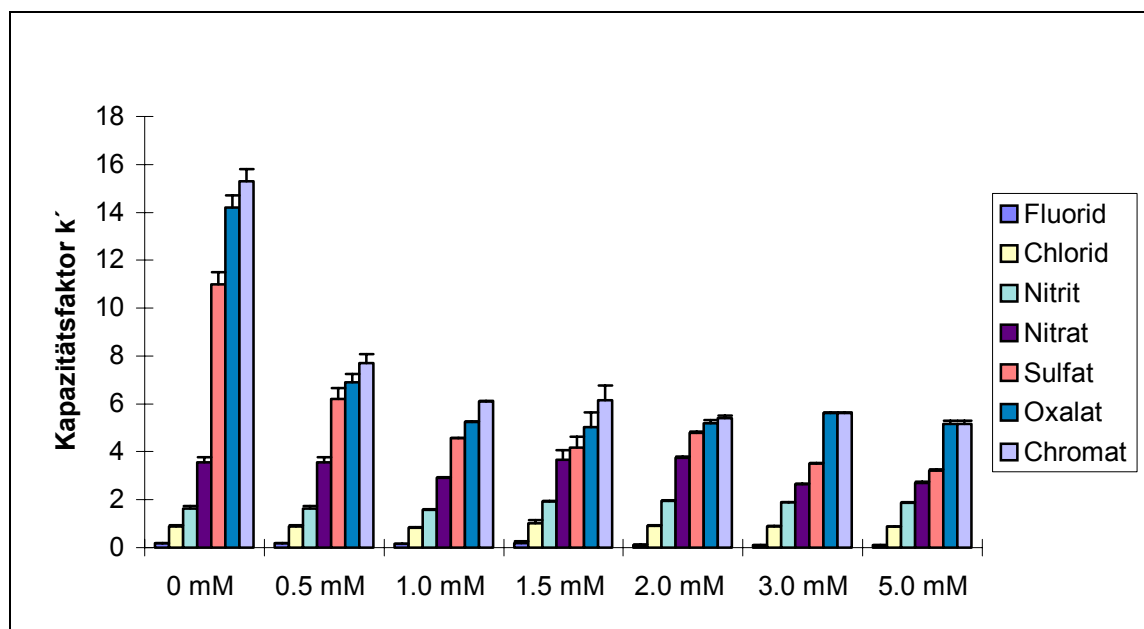


Abbildung 92: Kapazitätsfaktoren des 7-Anionenstandards mit verschiedenen Na_2CO_3 / 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH-Gradienten (Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 5$ dar.)

Der konstante 0.5 mM Natriumcarbonatzusatz bewirkt eine Verkürzung der Retentionszeiten der Anionen um bis zu 15 Minuten. Dadurch wird eine zusätzliche Elution von Phosphat, Iodid und Thiocyanat innerhalb von 45 Minuten ermöglicht.

Die Einflüsse anderer Gradientenverläufe, anderer konstanter Modifizierzusätze und Modifiziergradienten wirken in die gleiche Richtung, sind jedoch wesentlich kleiner.

Die Verwendung von Natriumcarbonatlösung als Gradient bewirkt weitere Verbesserungen, wie Abbildung 93 am Beispiel der Elution des 7-Anionenstandards zeigt.

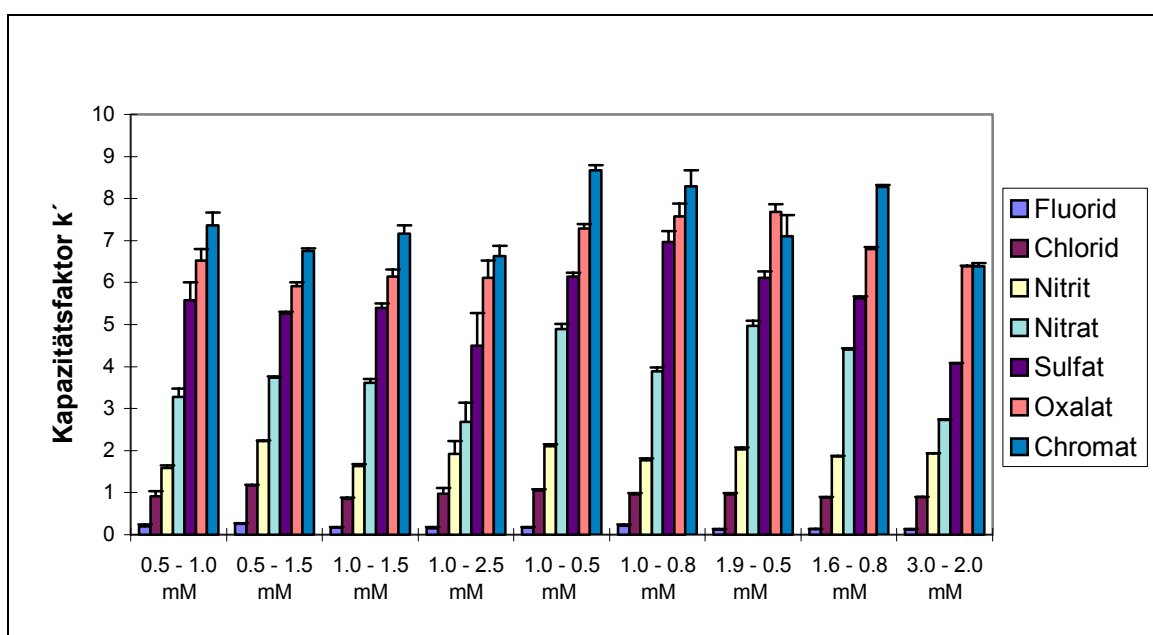


Abbildung 93: Kapazitätsfaktoren des 7-Anionenstandards mit verschiedenen Na_2CO_3 / 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH-Gradienten (Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 5$ dar.)

Der Abstand der einzelnen Peakgruppen wird deutlich verschoben und ermöglicht Trennungen komplexer Anionengemische.

3.1.3.7 Trennung anionischer Spezies

Unter den variierten Parametern hatten insbesondere die Verwendung von Carbonatzusätzen und Gradienten zu einer bemerkenswert deutlichen Beeinflussung der Anionenretentionszeiten geführt, ohne die Qualität der mit Kryptand beladenen Säule zu reduzieren.

Deshalb wurde die Kombination von Natriumcarbonat mit Gradientelutionen zur Optimierung der Trennung von Anionen, die mit der etablierten klassischen Ionenaustausch-Chromatographie nicht getrennt werden können, verwandt.

3.1.3.7.1 Trennung ausgewählter Anionen

Zu den Anionen, die mit der etablierten klassischen Ionenaustausch-Chromatographie nicht getrennt werden, gehören gleichgeladene Anionen wie Fluorid und Acetat sowie Sulfat und Molybdat, chemisch ähnliche Anionen wie Iod- oder Schwefelspezies sowie sehr „weiche“ Anionen wie Iodid und Thiocyanat. Sie lassen sich auch in Gegenwart der klassischen Anionen mit der entwickelten Methode trennen.

Fluorid - Acetat

Bereits die Verwendung linearer Gradienten (s. Kapitel 3.1.3.6.1) ermöglicht die Trennung von Fluorid und Acetat, die mit der klassischen Anionenaustausch-Chromatographie trotz Variation der chromatographischen Parameter nicht möglich ist, wie Abbildung 94 zeigt.

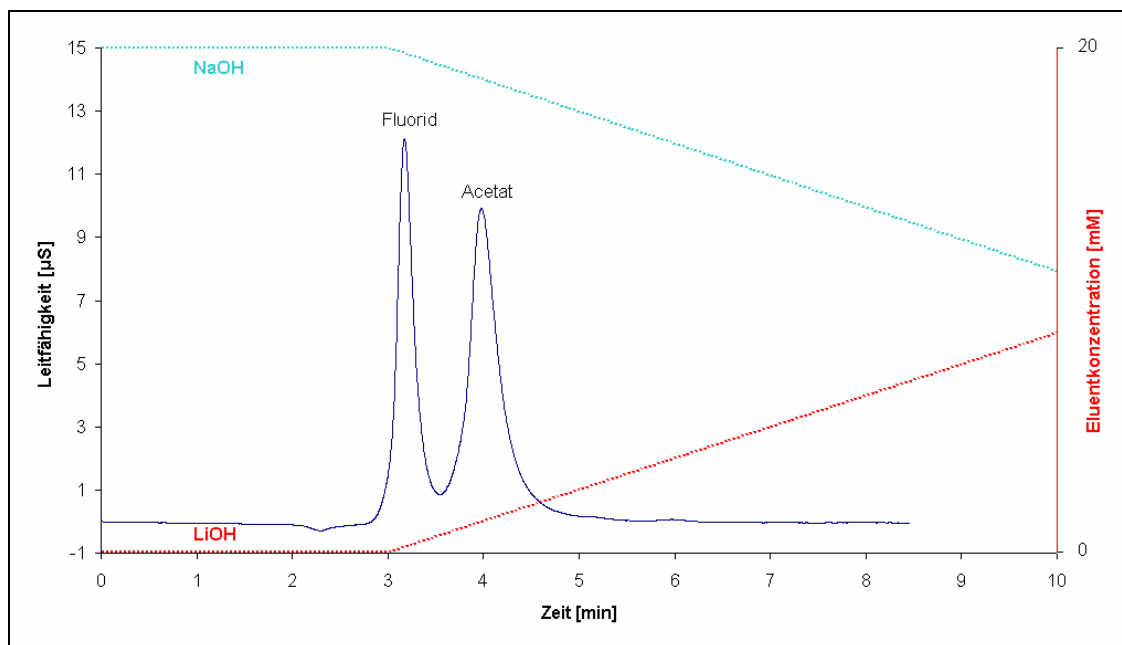


Abbildung 94: Trennung von Fluorid und Acetat mit einem linearen 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH-Gradienten

Die Selektivität α (s. Kapitel 2.2.1.2.2.4) der Trennung von Fluorid und Acetat beträgt 1.25. Die beiden Anionen werden getrennt, weil $\alpha > 1$ ist.

Sulfat - Molybdat

Die Kombination des linearen NaOH/ LiOH-Gradienten mit 1 mM Carbonatzusatz (s. Kapitel 3.1.3.6.5) ermöglicht die Trennung von Sulfat und anderen zweifach negativ geladenen Anionen, wie z. B. Molybdat, wie Abbildung 95 zeigt.

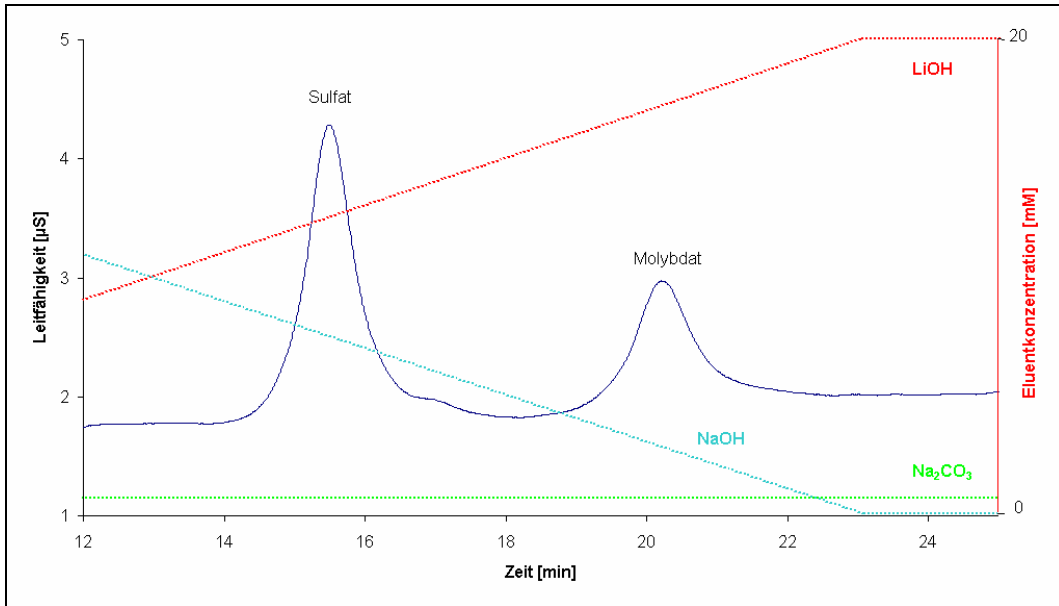


Abbildung 95: Trennung von Sulfat und Molybdat mit einem linearen 1 mM Na₂CO₃ / 20 mM NaOH / 20 mM LiOH-Gradienten

Sulfat und Molybdat werden mit der Selektivität $\alpha = 1.30$ getrennt.

Sulfat -Thiosulfat

Zusätzlich ist die Trennung chemisch ähnlicher Schwefelverbindungen wie Sulfat und Thiosulfat innerhalb von 14 Minuten möglich, wie Abbildung 96 illustriert.

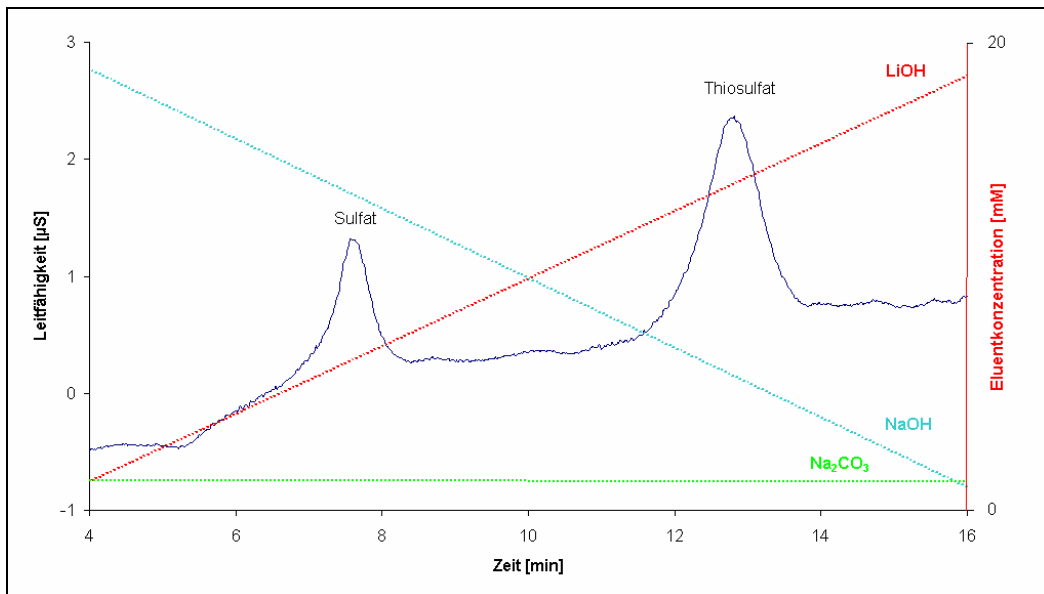


Abbildung 96: Trennung von Sulfat und Thiosulfat mit einem linearen 5 mM Na₂CO₃ / 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH-Gradienten

Die Schwefelverbindungen Sulfat und Thiosulfat werden mit der Selektivität $\alpha = 1.68$ getrennt.

Iodid - Iodat

Auch die Trennung von Iodid und Iodat wird durch Kombination des linearen NaOH/ LiOH-Gradienten mit 5 mM Carbonatzusatz möglich, wie Abbildung 97 zeigt.

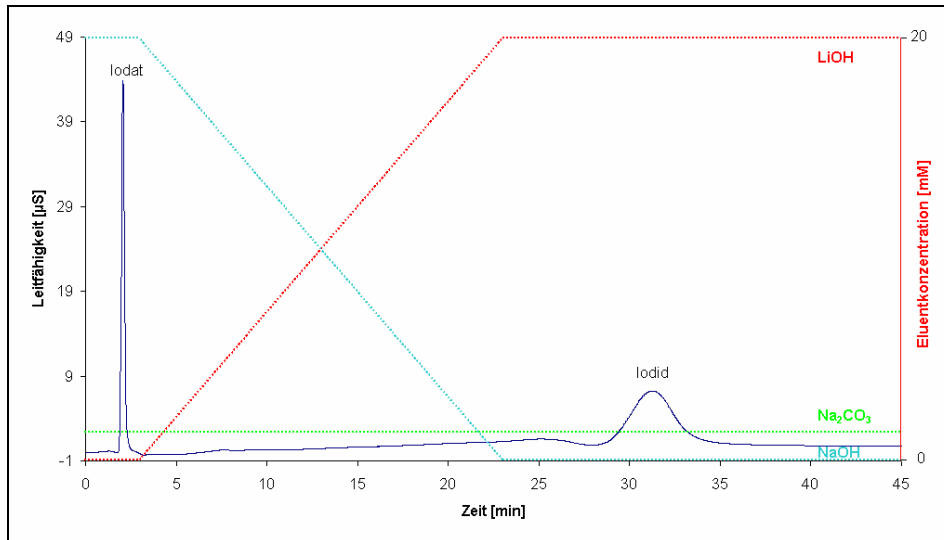


Abbildung 97: Trennung von Iodid und Iodat mit einem linearen 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH-Gradienten und 5 mM Natriumcarbonatzusatz

Die Iodverbindungen Iodid und Iodat werden mit der Selektivität $\alpha = 15.17$ getrennt.

Iodid und Thiocyanat

Die Trennung der schwerer eluierbaren „weichen“ Anionen Iodid und Thiocyanat ist ebenfalls möglich, wie Abbildung 98 zeigt.

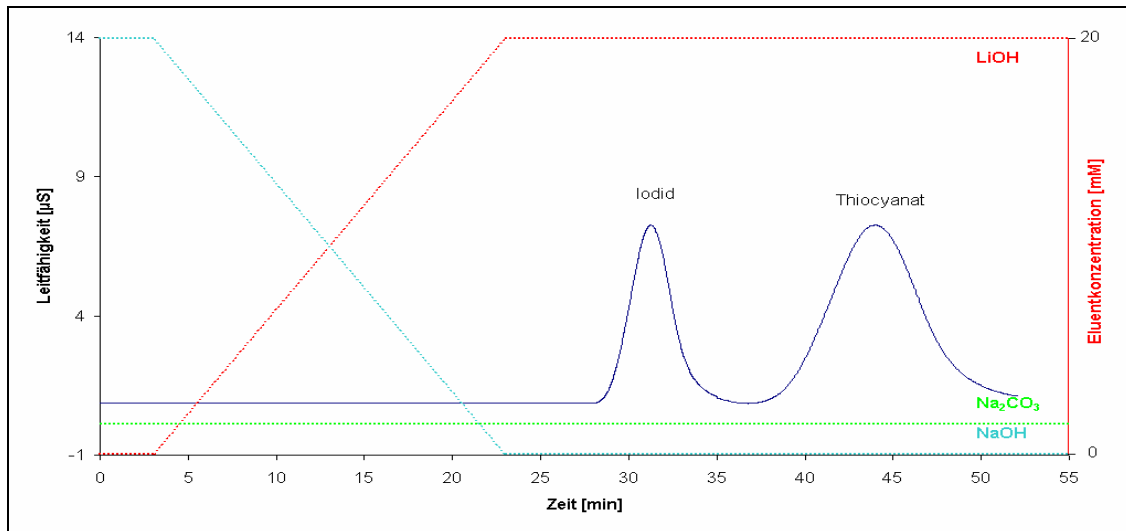


Abbildung 98: Trennung von Iodid und Thiocyanat mit einem linearen 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH-Gradienten und 5 mM Natriumcarbonatzusatz

Iodid und Thiocyanat werden mit der Selektivität $\alpha = 1.40$ getrennt.

3.1.3.7.2 Trennung anionischer Arsenspezies

Bei der Trennung der wasserlöslichen anionischen Arsenspezies [352, 353, 354, 355, 356] versagt die klassische Anionenaustausch-Chromatographie wegen der großen Ähnlichkeit der Analytationen.

Arsenat - Phosphat

Arsenat und Phosphat lassen sich mit der entwickelten Methode ohne Probleme mit der Selektivität $\alpha = 1.30$ trennen, wie Abbildung 99 illustriert.

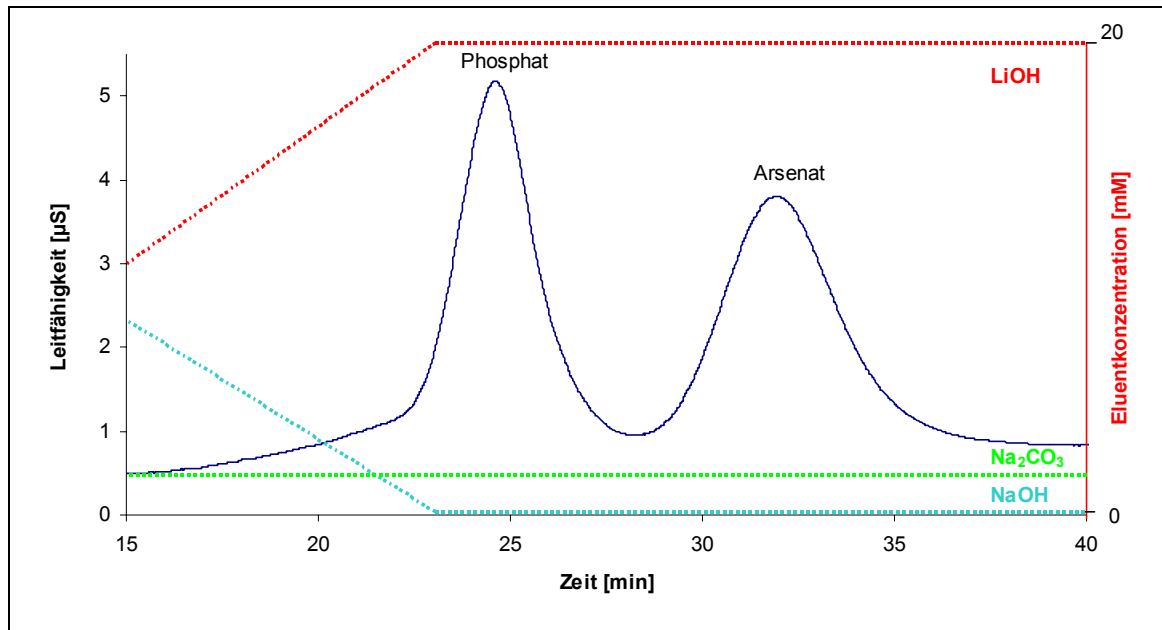


Abbildung 99: Trennung von Phosphat und Arsenat mit einem linearen 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH-Gradienten und 5 mM Natriumcarbonatzusatz

Arsenit - Arsenat

Da die Leitfähigkeitsdetektion von Arsenit aufgrund der zu geringen Dissoziationskonstante der Arsenigen Säure nicht möglich ist (s. Kapitel 2.2.1.2.2.11), wurde Arsenit nach Oxidation mit Königswasser zu Arsenat ohne Probleme durch Differenzbildung bestimmt [357, 358].

Monomethylarsenat (MMA) - Dimethylarsenat (DMA)

Um die organischen Arsenspezies zu trennen wurde zunächst deren Elutionsverhalten untersucht. Mit 20 mM Natriumhydroxidlösung wird MMA reproduzierbar nach 30 Minuten eluiert, DMA dagegen erst nach über 90 Minuten. Dem Eluenten wurde deshalb Natriumcarbonat in verschiedenen Konzentrationen zugesetzt, um eine Trennung der methylierten Arsenverbindungen innerhalb eines kürzeren Zeitraumes zu erreichen.

Abbildung 100 beschreibt die Ergebnisse.

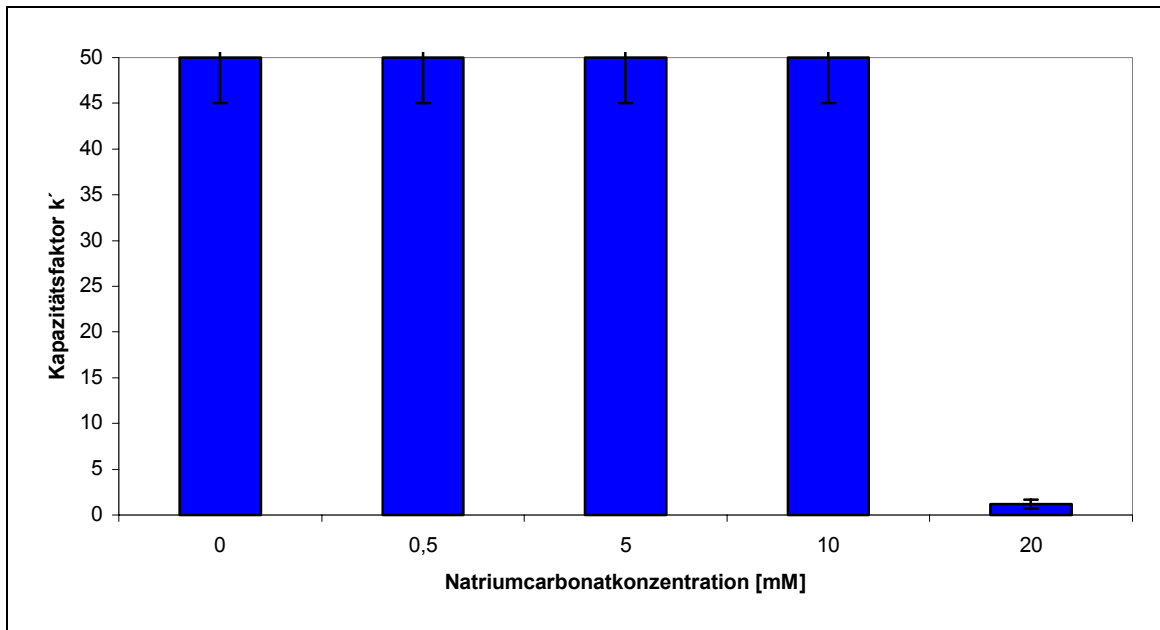


Abbildung 100: Kapazitätsfaktoren von DMA bei verschiedenen Natriumcarbonatkonzentrationen im Eluenten
(Die Fehlerbalken stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 5$ dar.)

Eine 20 mM Natriumcarbonatzugabe zum Eluenten ermöglicht die Elution von DMA innerhalb weniger Minuten. Diese kurze Retentionszeit schließt jedoch eine Trennung von MMA und DMA aus.

Deshalb wurden Natriumcarbonatzusätze mit verschiedenen Gradienten kombiniert und hinsichtlich ihrer Trenneigenschaften insbesondere für organische Arsenspezies untersucht. Ein 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH-Gradient mit konstantem 5 mM Natriumcarbonatzusatz gestattete die Quantifizierung von MMA neben Arsenat, wie Abbildung 101 illustriert.

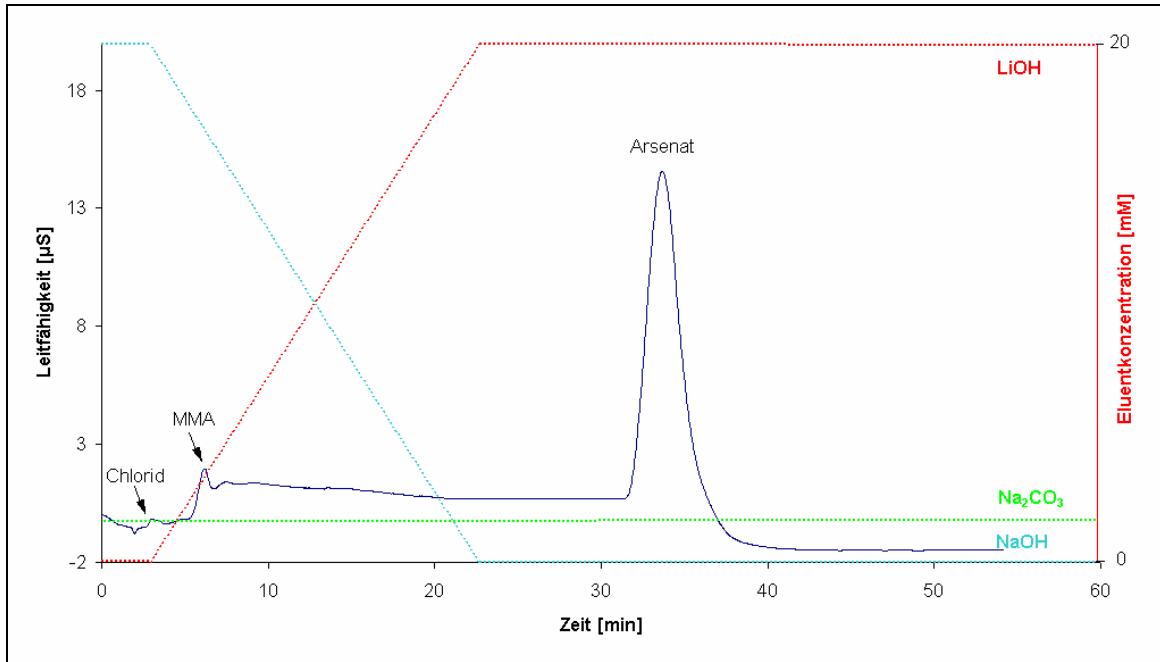


Abbildung 101: Trennung von Arsenat und MMA mit 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH-Gradienten mit konstantem 5 mM Natriumcarbonatzusatz

Die Trennung von Arsenat und MMA wurde auch neben Standardanionen, die in natürlichen Gewässern präsent sind, studiert.

Abbildung 102 illustriert die Ergebnisse.

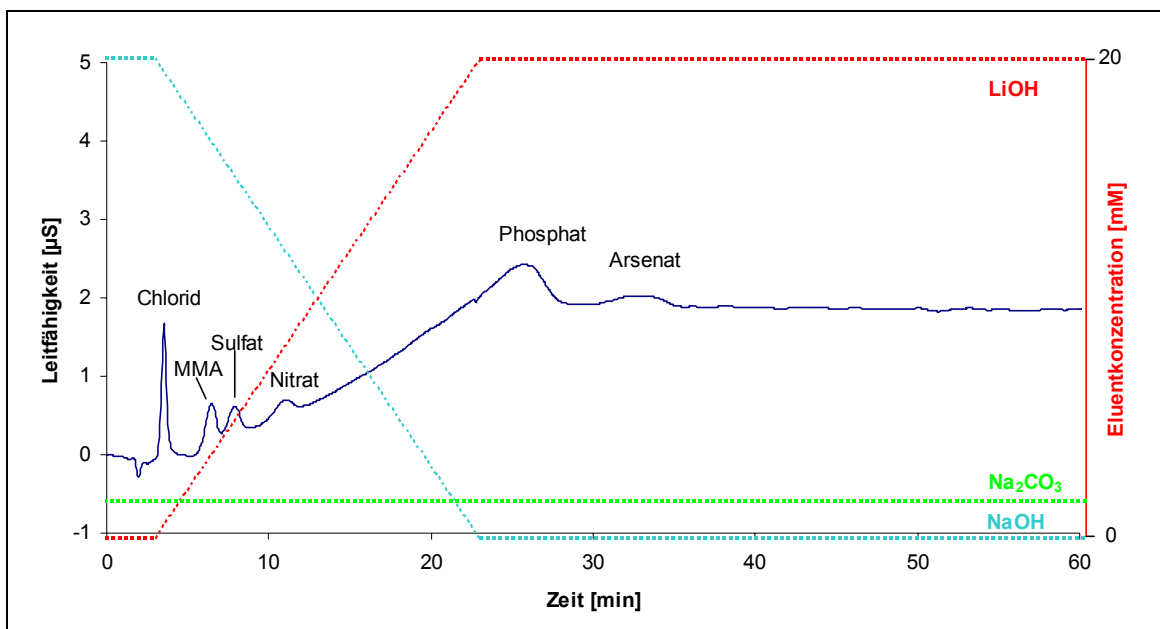


Abbildung 102: Trennung von Arsenat, MMA und Standardanionen mit 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH-Gradienten mit konstantem 5 mM Natriumcarbonatzusatz

Arsenat und MMA sind auch neben üblichen Anionen wie Chlorid, Nitrat, Phosphat und Sulfat quantifizierbar.

Arsenit wurde in einer weiteren Messung nach Oxidation mit Königswasser zu Arsenat durch Differenzbildung bestimmt.

Anschließend DMA mit einem linearen 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH-Gradienten mit 20 mM Natriumcarbonatzusatz innerhalb von sieben Minuten eluiert.

Damit erlaubt die entwickelte Ionenpaar-Chromatographie die Bestimmung der relevanten wasserlöslichen anionischen Arsenverbindungen, Arsenit und Arsenat sowie Monomethylarsenat (MMA) und Dimethylarsenat (DMA) neben den Standardanionen.

3.1.3.8 Kalibrierung des Ionenpaar-Chromatographiesystems für quantitative Analysen

Um natürliche Wasserproben quantitativ untersuchen zu können, wurden für Fluorid, Chlorid, Nitrit, Nitrat, Phosphat, Sulfat, Arsenat, Monomethylarsenat (MMA) und Dimethylarsenat (DMA) 3- bis 6-Punkt-Kalibrierungen je nach Meßbereichsumfang durchgeführt.

Die Auswertung der registrierten Signale erfolgte sowohl über die Fläche als auch über die Höhe. Die Kenndaten der Flächenkalibrierung sind in Tabelle 20, die der Höhenkalibrierung in Tabelle 21 aufgeführt.

Exemplarisch ist die Kalibriergerade für Monomethylarsenat (MMA) in der Abbildung 103 dargestellt.

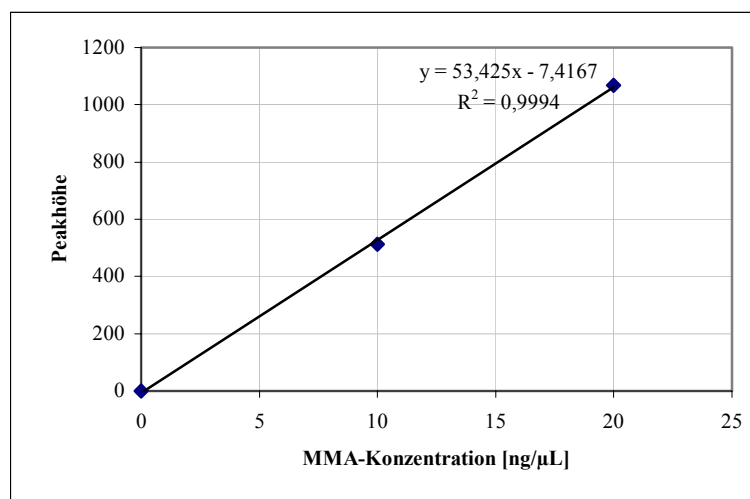


Abbildung 103: Kalibriergerade für Monomethylarsenat (MMA)

Tabelle 20: Übersicht der Kalibrierkenngrößen des Ionenaar-Chromatographiesystems (Flächenkalibrierung)

Kalibrierkenngrößen	Fluorid	Chlorid	Nitrit	Nitrat	Phosphat	Sulfat	Arsenat	MMA	DMA
Ordinatenabschnitt/ Leerwert a [$\mu\text{S}\cdot\text{s}$]	-11380,61	-33261,83	-2662,37	-7613,13	-1571,60	-106613,60	-3367,92	-388,83	-1765,83
Standardabweichung des Leerwertes S_a [$\mu\text{S}\cdot\text{s}$]	3919,86	7236,04	795,53	2274,84	513,79	30786,70	1039,22	254,55	488,75
Steigung b [$\mu\text{S}\cdot\text{s}\cdot\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$]	127073,95	110513,27	49005,38	18263,13	4838,82	74635,26	8776,84	1574,05	1574,05
Standardabweichung der Steigung S_b [$\mu\text{S}\cdot\text{s}\cdot\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$]	1030,47	739,38	210,44	120,35	135,26	537,09	137,30	30,12	2880,36
Reststreuung S_y [$\mu\text{S}\cdot\text{s}$]	8859,18	16485,21	1701,27	4864,84	1053,54	65560,35	2188,27	425,95	1108,55
Verfahrensstandard- abweichung S_{x0}	0,070	0,149	0,035	0,266	0,218	0,878	0,249	0,271	0,385
relative Verfahrensstandard- abweichung v_{x0} [%]	16,4	26,3	34,7	1,6	5,9	8,8	3,6	2,7	14,9
Quadrat des Pearson'schen Korrelationskoeffizienten R^2	0,9974	1	0,9999	0,9998	0,9961	0,9997	0,9988	0,9982	0,9900
Nachweisgrenze x_N [ng/ μL]	$0,12 \pm 0,07$	$0,25 \pm 0,15$	$0,06 \pm 0,04$	$0,53 \pm 0,27$	$0,45 \pm 0,22$	$1,50 \pm 0,88$	$0,50 \pm 0,25$	$0,66 \pm 0,27$	$0,71 \pm 0,39$
Nachweisgrenze absolut x_N [ng]	3,00	6,25	1,50	13,25	11,25	37,50	12,50	16,50	17,75
Analysenfunktion	$7,84 \cdot 10^{-6} \cdot y$ + 0,12	$9,05 \cdot 10^{-6} \cdot y$ + 0,30	$2,03 \cdot 10^{-3} \cdot y$ + 0,11	$5,47 \cdot 10^{-3} \cdot y$ + 0,42	$2,06 \cdot 10^{-4} \cdot y$ + 0,34	$1,34 \cdot 10^{-3} \cdot y$ + 1,44	$1,11 \cdot 10^{-4} \cdot y$ + 0,79	$5,92 \cdot 10^{-4} \cdot y$ + 1,38	$3,58 \cdot 10^{-4} \cdot y$ + 1,48

Tabelle 21: Übersicht der Kalibrierkenngrößen des Ionenaar-Chromatographiesystems (Höhenkalibrierung)

Kalibrierkenngrößen	Fluorid	Chlorid	Nitrit	Nitrat	Phosphat	Sulfat	Arsenat	MMA	DMA
Ordinatenabschnitt/ Leerwert a [$\mu\text{S}\cdot\text{s}$]	-729,27	-1022,09	-24,00	-155,18	-4,58	-2656,80	5,67	-7,42	63,42
Standardabweichung des Leerwertes S_a [$\mu\text{S}\cdot\text{s}$]	326,89	287,87	7,17	46,37	1,50	940,09	1,75	4,86	15,40
Steigung b [$\mu\text{S}\cdot\text{s}\cdot\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$]	12252,33	5378,89	1619,41	494,53	165,33	1736,57	115,87	53,43	809,25
Standardabweichung der Steigung S_b [$\mu\text{S}\cdot\text{s}\cdot\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$]	85,93	7,62	1,90	2,45	0,39	13,78	0,23	0,57	4,07
Reststreuung S_y [$\mu\text{S}\cdot\text{s}$]	738,79	655,84	15,33	99,16	3,07	1726,08	3,68	8,13	34,92
Verfahrensstandard- abweichung S_{x0}	0,060	0,122	0,009	0,201	0,019	0,994	0,032	0,152	0,043
relative Verfahrensstandard- abweichung v_{x0} [%]	14,2	21,5	9,5	1,2	0,5	2,7	0,5	1,5	1,7
Quadrat des Pearson'schen Korrelationskoeffizienten R^2	0,9998	1	1	0,9999	1	0,9997	1	0,9994	0,9999
Nachweisgrenze x_N [ng/ μL]	$0,10 \pm 0,06$	$0,21 \pm 0,12$	$0,02 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,20$	$0,04 \pm 0,02$	$1,83 \pm 0,99$	$0,06 \pm 0,03$	$0,37 \pm 0,15$	$0,08 \pm 0,04$
Nachweisgrenze absolut x_N [ng]	2,50	5,25	0,50	10,00	1,00	45,75	1,50	9,25	2,00
Analysenfunktion	$8,14 \cdot 10^{-3} \cdot y$ + 0,08	$1,86 \cdot 10^{-4} \cdot y$ + 0,19	$6,17 \cdot 10^{-4} \cdot y$ + 0,03	$2,02 \cdot 10^{-3} \cdot y$ + 0,32	$6,05 \cdot 10^{-3} \cdot y$ + 0,03	$5,76 \cdot 10^{-4} \cdot y$ + 1,55	$8,63 \cdot 10^{-3} \cdot y$ - 0,05	$1,87 \cdot 10^{-2} \cdot y$ + 0,14	$1,24 \cdot 10^{-3} \cdot y$ - 0,08

Der Vergleich der Flächenkalibrierung mit der Höhenkalibrierung zeigt bei den einzelnen Komponenten berechneten Nachweisgrenzen keinen Unterschied.

3.1.3.9 Reproduzierbarkeit

Zur Charakterisierung der Schwankungsbreite der mit der neu entwickelten Methode bestimmten Anionenkonzentrationen wurde eine natürliche Porenwasserprobe zehnmal mit dem optimierten linearen 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH-Gradienten sowie konstantem 5 mM Natriumcarbonat-zusatz vermessen.

Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte ist in der Tabelle 22 aufgeführt.

Tabelle 22: Reproduzierbarkeit der neu entwickelten ionenchromatographischen Anionenanalyse einer natürlichen Porenwasserprobe

(Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 9$ dar.)

Anion	Gehalt [ng/μL]
Fluorid	6.70 \pm 0.02
Chlorid	124.69 \pm 0.74
Nitrat	7.67 \pm 0.09
Sulfat	12.74 \pm 0.08

Die Abweichung der Fluorid-, Chlorid-, Nitrat - und Sulfatkonzentrationen liegt bis auf Nitrat unter einem Prozent. Ein in der Literatur [359] angegebener Variationskoeffizient von maximal 1.3 % bei einem vergleichbaren analytischen Problem wird unterschritten.

Die Präzision der Anionenanalysen wurde mit Hilfe von Qualitätsregelkarten (s. Kapitel 2.4.4) kontinuierlich an jedem Meßtag überwacht. Dafür wurde zunächst eine Standardlösung vermessen (isokratische Elution mit 20 mM Natriumhydroxid) und mit den erhaltenen Analyseergebnissen für Fluorid, Chlorid, Nitrit, Nitrat, Phosphat und Sulfat jeweils eine Shewhart-Regelkarte geführt. In Abbildung 104 ist die Regelkarte exemplarisch für Fluorid für den Zeitraum von 3 Monaten dargestellt. Innerhalb der 2σ -Grenzen befindet sich der Warnbereich. Der Kontrollbereich befindet sich innerhalb der 3σ -Grenzen.

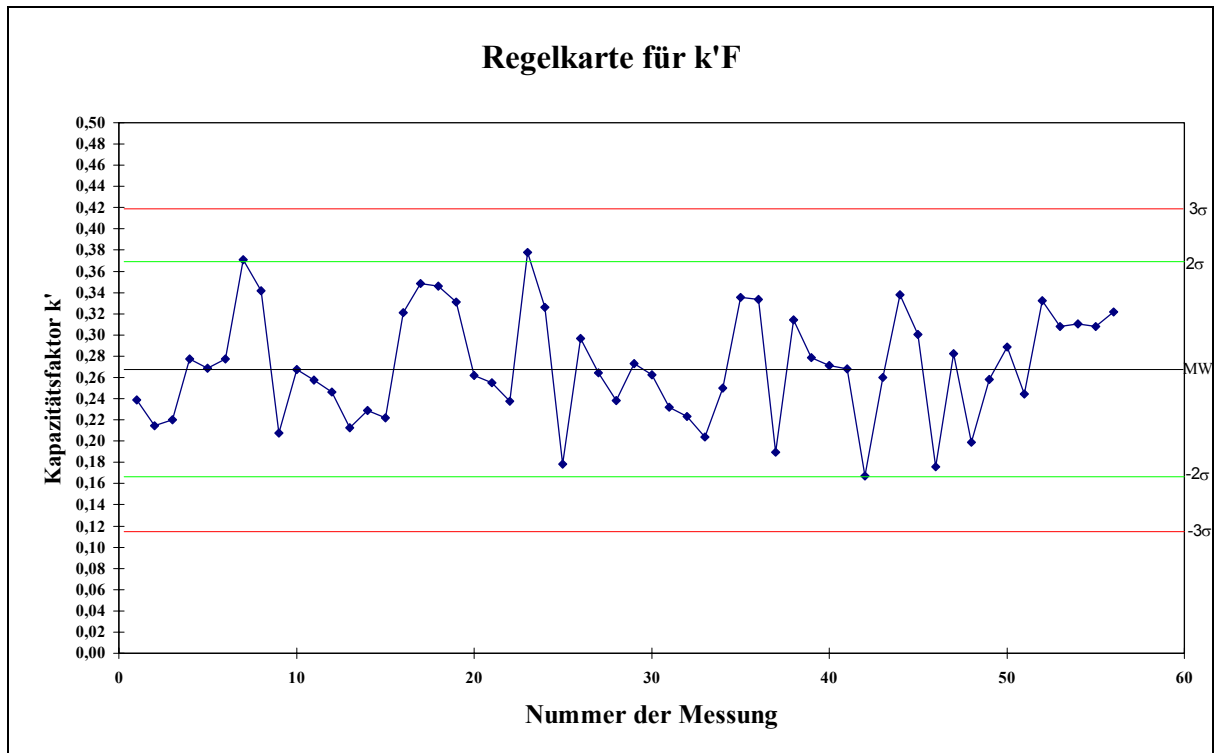


Abbildung 104: Regelkarte für Fluorid

Die Qualitätsregelkarte weist keine "Außer-Kontroll-Situation" auf, obwohl während des Zeitraums Untersuchungen mit organischen Lösungsmitteln durchgeführt wurden, die die Kryptandbeladung der Säule beeinflussen konnten. Während des dargestellten Zeitraumes wurde außerdem die Säulenbeladung erneuert, was offensichtlich auch nicht zu Beeinträchtigungen führte.

3.1.3.10 Methodenvergleich

Zur Validierung der neu entwickelten Methode wurden die Anionengehalte einer Trinkwasserprobe parallel mit Ionenaustausch- und der speziellen Ionenpaar-Chromatographie bestimmt (Tabelle 23).

Tabelle 23: Vergleichende Analyse einer Hamburger Trinkwasserprobe mit Ionenaustausch- und spezieller Ionenpaar-Chromatographie

(Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 9$ dar.)

Anion	Ionenaustausch-Chromatogr. [ng/ μ L]	Ionenpaar-Chromatogr. [ng/ μ L]	F-Test	t-Test
Fluorid	0.14 ± 0.03	0.05 ± 0.02	1.5	4.32
Chlorid	20.3 ± 0.3	18.5 ± 0.1	3	9.85
Nitrit	< 0.001	< 0.02	-	-
Nitrat	0.68 ± 0.22	0.49 ± 0.09	2.4	1.38
Orthophosphat	< 0.02	< 0.04	-	-
Sulfat	15.3 ± 0.2	13.8 ± 0.1	2	8.22

Der F-Test zeigt keinen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Meßreihen an, deshalb dürfen die Mittelwerte miteinander verglichen werden.

Der statistische Vergleich der Mittelwerte ergibt mit 99 % Aussagesicherheit keine signifikanten Unterschiede.

3.2 Bestimmung anionischer Spezies in ausgewählten Wässern

Um das Potential der entwickelten speziellen Ionenpaar-Chromatographie zu demonstrieren, wurde sie auf natürliche Wasserproben angewendet. Dabei wurden sowohl Anionen in gering belasteten Gewässern wie z. B. Grund- und Trinkwasser als auch in stärker belasteten Wässern wie z. B. Porenwasser der Oder und Grubenwasser aus dem Erzgebirge untersucht.

3.2.1 Analyse von Grund- und Trinkwasser

Nach Abschluß der Verfahrensentwicklung wurden gering belastete Wässer wie Grund- und Trinkwasser auf anionische Spezies hin untersucht, um das Anwendungspotential der entwickelten neuen Ionenpaar-Chromatographie zu demonstrieren.

Hamburger Trinkwasserproben wurden nach mehr als drei Minuten Ablauf direkt am Wasserhahn des Verbrauchers entnommen [66] und analysiert.

Abbildung 105 zeigt ein typisches Chromatogramm des Hamburger Trinkwassers.

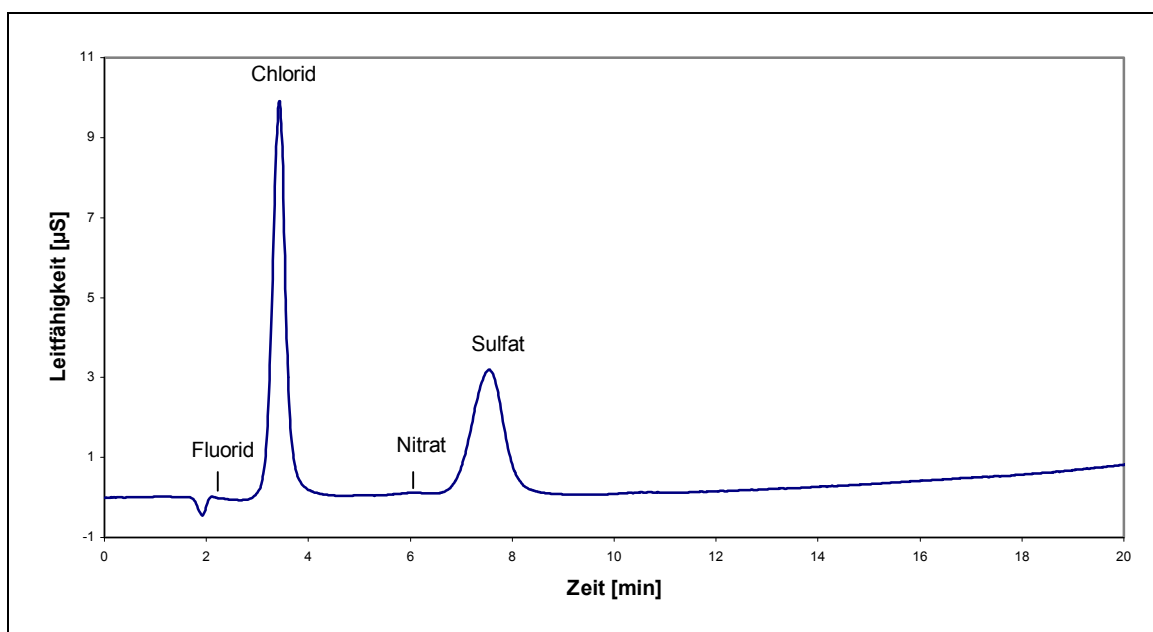


Abbildung 105: Anionenanalyse des HH-Trinkwassers mit 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH-Gradienten mit konstantem 5 mM Natriumcarbonatzusatz

Die Ergebnisse der Trinkwasseranalyse sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Tabelle 24: Die Anionenanalyse einer Hamburger Trinkwasserprobe

Anion	Ionenaustausch-Chromatogr. [ng/ μ L]	Ionenpaar-Chromatogr. [ng/ μ L]
Fluorid	0.14 ± 0.03	0.05 ± 0.02
Chlorid	20.3 ± 0.3	18.5 ± 0.1
Nitrit	< 0.001	< 0.02
Nitrat	0.68 ± 0.22	0.49 ± 0.09
Orthophosphat	< 0.02	< 0.04
Sulfat	15.3 ± 0.2	13.8 ± 0.1

Der statistische Vergleich der mit Ionenaustausch- und Ionenpaar-Chromatographie bestimmten Mittelwerte ergibt keine signifikanten Unterschiede (s. Kapitel 3.1.3.10).

Aufgrund der Anionenanalysen ist das untersuchte Trinkwasser als einwandfrei zu bezeichnen.

Außerdem wurde eine niedersächsische Grundwasserprobe auf anionische Spezies untersucht.

Abbildung 106 zeigt ein Chromatogramm des untersuchten Grundwassers.

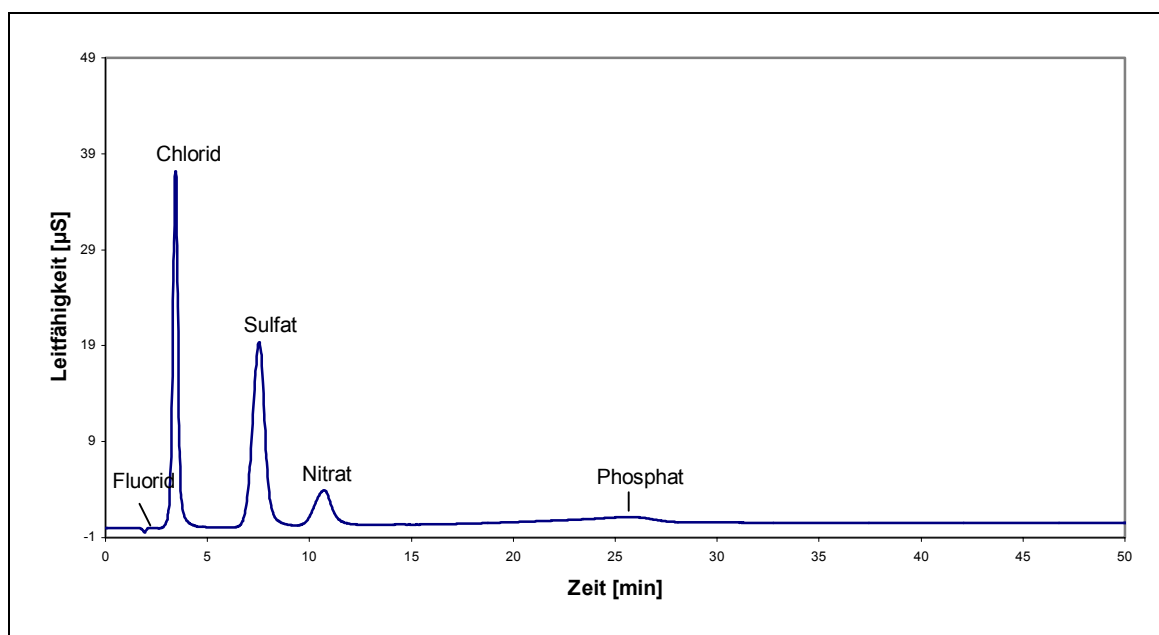


Abbildung 106: Chromatogramm eines niedersächsischen Grundwassers

Elution mit 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH-Gradient mit konstantem 5 mM Natriumcarbonat-zusatz.

Die Ergebnisse der Grundwasseranalyse sind in Tabelle 25 aufgeführt.

Tabelle 25: Anionenanalyse einer niedersächsischen Grundwasserprobe

Anion	[ng/ μ L]
Fluorid	0.03 ± 0.01
Chlorid	69.5 ± 0.1
Nitrit	< 0.02
Nitrat	73.6 ± 0.1
Orthophosphat	0.68 ± 0.08
Sulfat	84.6 ± 0.1

Aufgrund der Analyse ist das untersuchte Grundwasser in Bezug auf Nitrat nach der Trinkwasserverordnung nicht als Trinkwasser geeignet.

3.2.2 Analyse von Porenwasser aus Sedimentprofilen der Oder

Im Rahmen des interdisziplinären, internationalen Oderprojekts (IOP) zur Erfassung der Schadstoffsituation im Oderflußsystem mit dem in Abbildung 107 dargestellten Probennahmernetz wurden bei den landgestützten Oderprobennahmen 11/97, 5/98 und 5/00 Sedimentkerne im Oderflußsystem gezogen und das daraus gewonnene Porenwasser ionenchromatographisch auf Anionen analysiert.

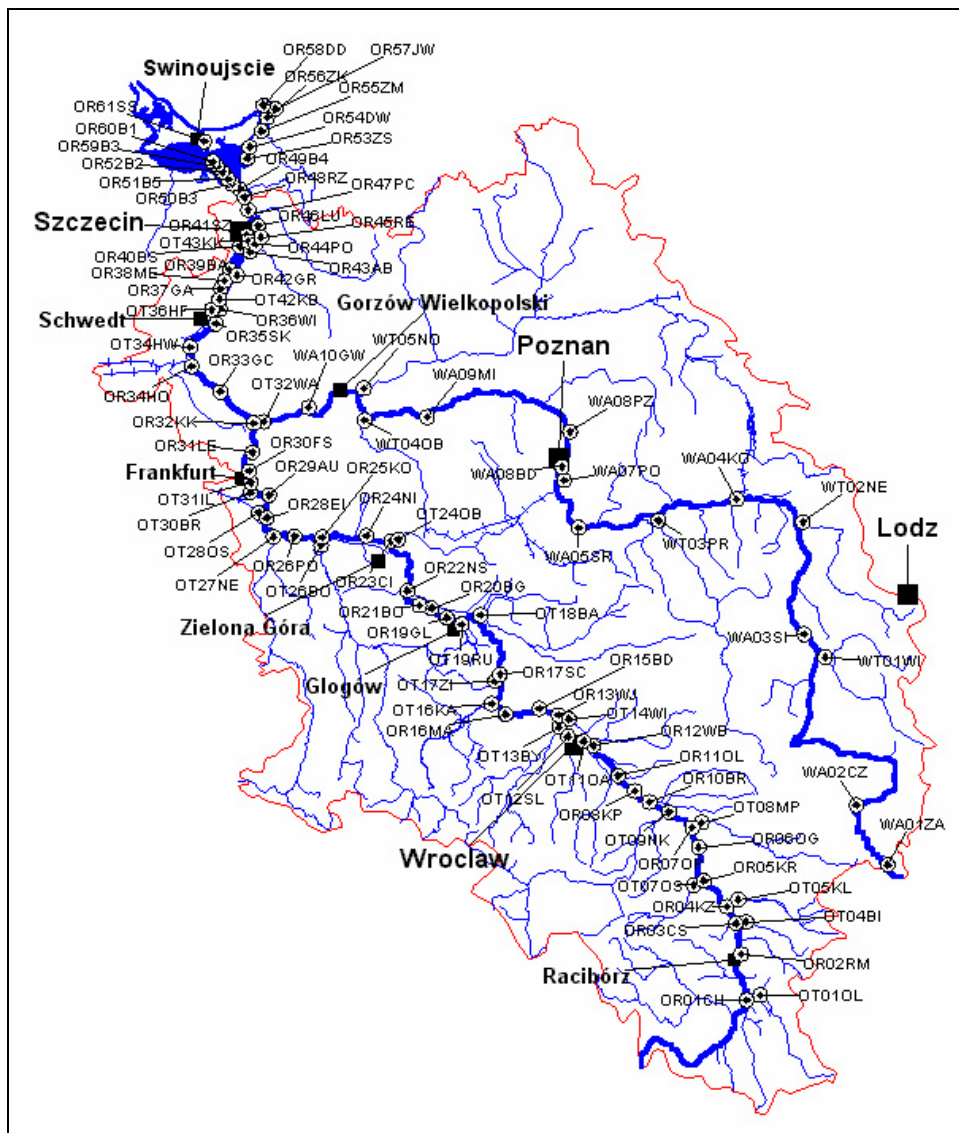


Abbildung 107: Probennahmernetz im Unter-, Mittel- und Oberlauf der Oder

Die Oder ist der zweitgrößte Fluß Polens. Er fließt von der Quelle am Hang des Fidler Berges (634 m über NN) mit einer Länge von 854.3 km bis zur Ostsee. Das gesamte Einzugsgebiet des Oderflußsystems umfaßt 118 861 km², davon liegen 106 056 km² in Polen, 6 453 km² in der Tschechischen Republik und 6 352 km² in Deutschland.

3.2.2.1 Probennahmen von Sedimentprofilen während der Oderprobennahmen 11/97, 5/98 und 5/00

Aufgrund der großen Oderüberflutungen war es bei der 2. landgestützten Oderprobennahme im November 1997 nur möglich, in dem in einer Oderschleife liegenden Bühnenfeld bei Urad (OR 29 AU) Sedimentkerne zu ziehen.

In Abbildung 108 ist der Probennahmeort dargestellt.



Abbildung 108: Die Probennahmestation OR 29 AU im Bühnenfeld der Oder bei Urad/ Aurith im November 1997

Bei der 3. landgestützte Oderprobennahme im Mai 1998 konnten aufgrund des hohen Wasserstands wieder nur im Bühnenfeld der Oder bei Urad Sedimentkerne gezogen werden.

Dagegen konnten bei der 4. landgestützten Oderprobennahme im November 1998 aufgrund eines anhaltenden Hochwasserereignisses, wie Abbildung 109 deutlich zeigt, überhaupt keine Sedimentprofile genommen werden.



Abbildung 109: Die Oder bei Urad bei Hochwasser im November 1998

Jedoch konnten bei der 5. landgestützten Oderprobennahme im Mai 2000 wieder Sedimentkerne im Bühnenfeld der Oder bei Urad gezogen werden.

Die physikalischen und chemischen Parameter wurden mit Einzelsonden direkt vor Ort bestimmt. Sie sind mit den allgemeinen und hydrologischen Parametern in Tabelle 26 zusammengefaßt.

Tabelle 26: Allgemeine, hydrologische, physikalische und chemische Parameter der Probennahmestation OR 29 AU bei Urad/ Aurith

ODRA	11/97	5/98	5/00
Fließgeschwindigkeit [m/sec]	3-4	3	3
Flußrate	konstant	konstant	konstant
Flußbreite [m]	100	100	100
Flußtiefe [m]	1,20	1,20	1,20
Lufttemperatur [°C]	6	15	22
Wassertemperatur [°C]	9	15	20
Leitfähigkeit [µS/cm]	1029	801	830
Sauerstoffgehalt [mg/L]	7,17	10,41	15,55
pH-Wert (Wasser)	7,72	8,16	9,09
pH-Wert (Sediment)	6,99	7,76	7,63
Eh-Wert (Wasser) [mV]	292	377	342
Eh-Wert (Sediment) [mV]	+ 40	- 47	-12

3.2.2.2 Isolierung des Porenwassers

Die Trennung des Porenwassers vom Sediment erfolgte in einer Glove-Box unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der in Abbildung 110 dargestellten Porenwasserpresse.



Abbildung 110: Die verwendete Porenwasserpresse

3.2.2.3 Bestimmung anionischer Spezies in Porenwässern

In dem auf diese Weise aus Odersedimentkernen von drei Oderprobennahmekampagnen (ODRA 11/97, 5/98, 5/00) aus dem Buhnenfeld bei Urad/ Aurith (OR 29 AU) gewonnenem Porenwasser wurden die Fluorid-, Chlorid-, Nitrat-, Phosphat, Sulfat- und soweit nachweisbar die Arsenspezieskonzentrationen bestimmt. Es wurden mindestens Dreifachbestimmungen durchgeführt soweit ausreichend Porenwasser der einzelnen Schichten vorhanden war.

Außerdem wurden der pH-Wert und das Redoxpotential des Porenwassers ermittelt.

In den Abbildungen 111 und 112 sind die pH-Werte bzw. das Redoxpotentiale in Abhängigkeit von der Tiefe der untersuchten Sedimentkerne dargestellt.

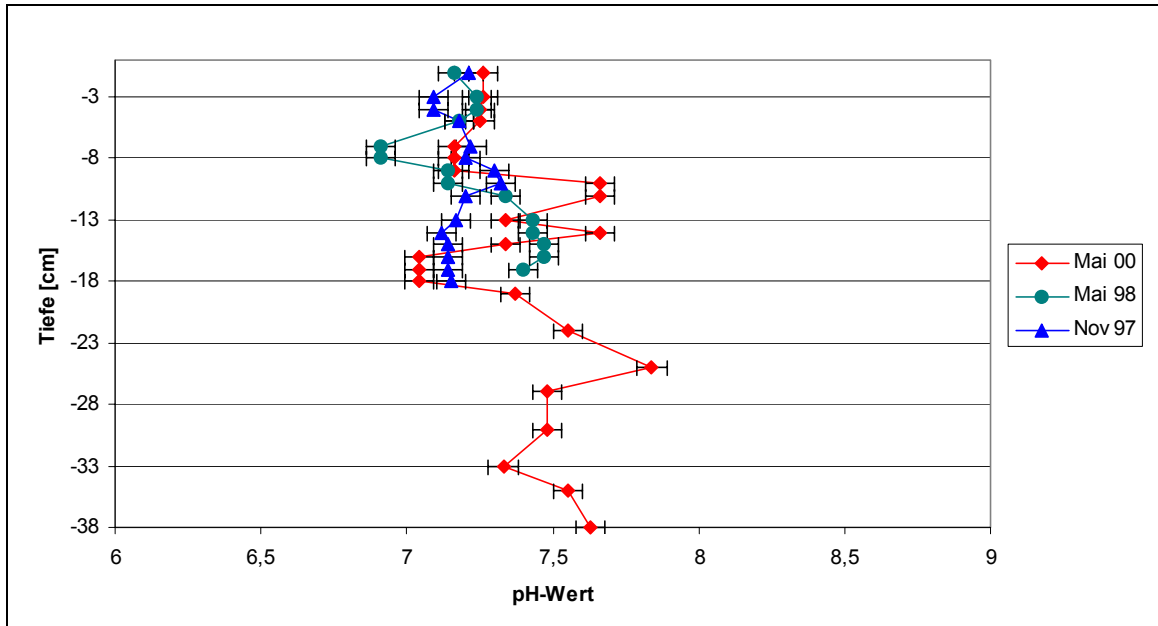


Abbildung 111: pH-Werte im Porenwasser der Odersedimentkerne aus dem Bühnenfeld bei Urad/ Aurith (OR 29 AU 11/97, 5/98 und 5/00)
(Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

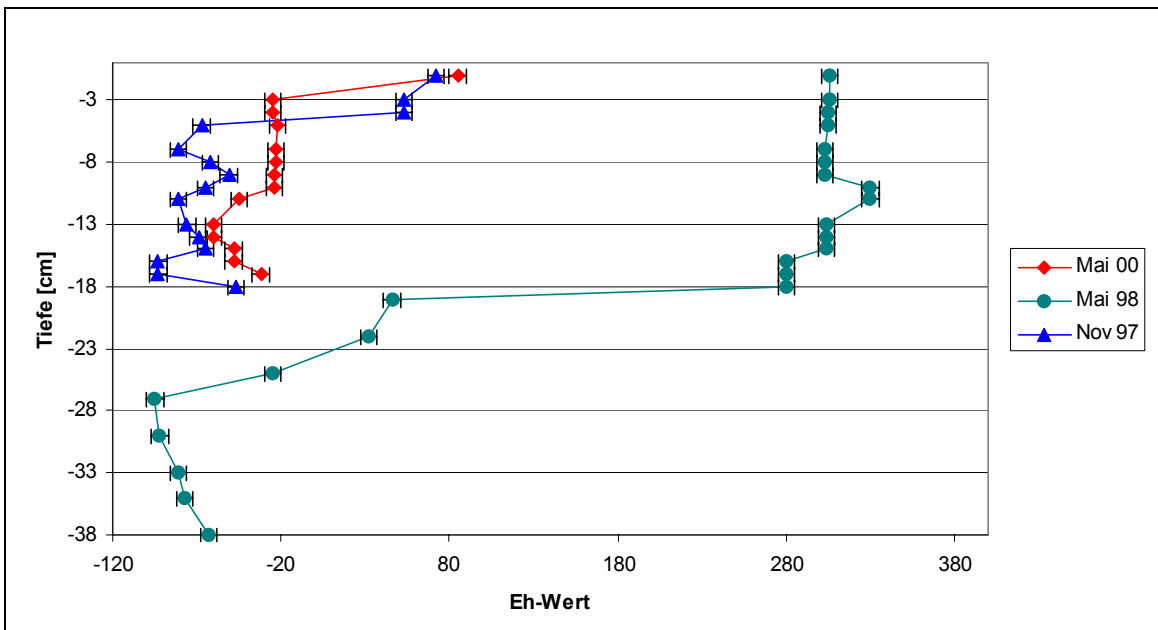


Abbildung 112: Redoxpotentiale im Porenwasser der Odersedimentkerne aus dem Bühnenfeld bei Urad/ Aurith (OR 29 AU 11/97, 5/98 und 5/00)
(Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

Die Trennung des oxischen Bereiches vom anoxischen Bereich ist sehr deutlich nach 4- 5 cm (OR 29 AU 11/97) bzw. nach 24- 25 cm (OR 29 AU 5/98) bzw. nach 2- 3 cm (OR 29 AU 5/00) zu erkennen.

Sedimentkern OR29 AU 11/97

Die Ergebnisse der Fluorid-, Chlorid-, Nitrat-, Sulfat- und Phosphatgehalte sind in Tabelle 27 zusammengefaßt.

Die Nitrit- und Arsenatgehalte lagen alle unterhalb der Nachweisgrenze (Nitrit < 0.02 ng/µL, Arsenat < 0.06 ng/µL)

Tabelle 27: Chlorid-, Nitrat-, Sulfat- und Phosphatkonzentrationen im Porenwasser des Odersedimentkerns OR 29 AU 11/97 in Abhängigkeit der Sedimentkernschichten
Die Konzentrationen sind gemäß der LAWA-Klassifizierung farblich hinterlegt (s. Kapitel 2.3).
(Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

Tiefe [cm]	Fluoridgehalt [ng/µL]	Chloridgehalt [ng/µL]	Nitratgehalt [ng/µL]	Sulfatgehalt [ng/µL]	Phosphatgehalt [ng/µL]
-1	7.56 ± 0.09	170.6 ± 3.2	4.00 ± 0.12	98.1 ± 1.6	< 0.04
-3	0.41 ± 0.01	56.2 ± 1.0	1.93 ± 0.06	85.1 ± 1.4	0.52 ± 0.13
-5	1.63 ± 0.02	132.6 ± 2.5	3.38 ± 0.10	131.8 ± 2.2	< 0.04
-7	0.89 ± 0.01	121.9 ± 2.3	1.33 ± 0.04	134.0 ± 2.2	< 0.04
-8	0.71 ± 0.01	108.0 ± 1.9	3.13 ± 0.09	148.8 ± 2.5	< 0.04
-9	0.52 ± 0.01	108.4 ± 2.0	5.08 ± 0.15	167.6 ± 2.8	< 0.04
-10	0.41 ± 0.01	77.0 ± 1.4	3.96 ± 0.12	118.6 ± 2.0	0.84 ± 0.18
-11	0.48 ± 0.01	106.6 ± 2.0	3.34 ± 0.10	205.1 ± 3.4	< 0.04
-13	0.63 ± 0.01	102.3 ± 1.9	5.37 ± 0.16	214.6 ± 3.6	< 0.04
-14	0.51 ± 0.01	100.2 ± 1.9	8.11 ± 0.24	212.7 ± 3.6	< 0.04
-15	0.38 ± 0.01	101.3 ± 1.8	5.92 ± 0.17	229.9 ± 3.8	< 0.04
-16	0.99 ± 0.02	102.4 ± 1.9	5.55 ± 0.16	221.8 ± 3.7	< 0.04
-18	0.91 ± 0.01	143.0 ± 2.6	6.89 ± 0.20	240.7 ± 4.0	< 0.04

Bei den dunkelblau (Güteklasse I), hellblau (Güteklasse I-II) und dunkelgrün (Güteklasse II) hinterlegten Konzentrationen ist die Zielvorgabe der LAWA erreicht. Für Fluorid gibt es keine Klassifizierung.

Sedimentkern OR29 AU 5/98

Die Ergebnisse der Porenwasseranalyse des untersuchten Sedimentkerns sind in Tabelle 28 zusammengefaßt.

Die Nitritgehalte lagen alle unterhalb der Nachweisgrenze (< 0,02 ng/µL), die der LAWA-Güteklasse I entspricht.

Tabelle 28: Fluorid-, Chlorid-, Nitrat-, Sulfat-, Phosphat- und Arsenatkonzentrationen im Porenwasser des Odersedimentkerns OR 29 AU 5/98 in Abhängigkeit der Sedimentkernschichten

Die Konzentrationen sind gemäß der LAWA-Klassifizierung farblich hinterlegt (s. Kapitel 2.3).

(Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

Tiefe [cm]	Fluoridgehalt [ng/µL]	Chloridgehalt [ng/µL]	Nitratgehalt [ng/µL]	Sulfatgehalt [ng/µL]	Phosphatgehalt [ng/µL]	Arsenatgehalt [ng/µL]
-1	4.16 ± 0.15	106.7 ± 1.1	5.42 ± 0.16	69.2 ± 0.9	0.67 ± 0.13	< 0.06
-4	1.66 ± 0.06	85.9 ± 0.9	2.45 ± 0.07	71.0 ± 0.8	1.01 ± 0.20	< 0.06
-7	0.50 ± 0.01	77.6 ± 0.8	1.03 ± 0.03	88.1 ± 1.1	1.89 ± 0.38	< 0.06
-10	0.54 ± 0.02	75.4 ± 0.7	2.00 ± 0.06	101.1 ± 1.3	0.99 ± 0.20	< 0.06
-13	0.55 ± 0.02	78.4 ± 0.8	0.52 ± 0.09	118.6 ± 1.5	0.65 ± 0.13	1.50 ± 0.07
-16	1.15 ± 0.04	77.5 ± 0.8	3.40 ± 0.10	128.5 ± 1.6	1.81 ± 0.36	< 0.06
-19	0.04 ± 0.01	74.1 ± 0.7	3.65 ± 0.11	125.3 ± 1.6	0.41 ± 0.08	< 0.06
-22	0.68 ± 0.02	87.4 ± 0.9	3.23 ± 0.10	150.2 ± 1.9	0.77 ± 0.15	< 0.06
-25	0.48 ± 0.02	80.3 ± 0.8	2.79 ± 0.08	143.4 ± 1.8	1.87 ± 0.37	< 0.06
-27	0.32 ± 0.01	72.3 ± 0.7	0.44 ± 0.01	136.2 ± 1.7	1.39 ± 0.28	< 0.06
-30	0.49 ± 0.02	78.8 ± 0.8	2.72 ± 0.09	152.9 ± 1.9	0.54 ± 0.11	< 0.06
-33	0.09 ± 0.01	72.7 ± 0.7	2.68 ± 0.08	158.0 ± 2.0	0.74 ± 0.15	< 0.06
-35	0.83 ± 0.03	76.0 ± 0.8	3.87 ± 0.11	201.1 ± 2.5	0.98 ± 0.20	1.39 ± 0.06
-38	0.36 ± 0.01	68.9 ± 0.7	2.90 ± 0.09	242.3 ± 3.1	1.85 ± 0.37	< 0.06

Bei den dunkelblau (LAWA-Güteklasse I), hellblau (LAWA-Güteklasse I-II) und dunkelgrün (LAWA-Güteklasse II) hinterlegten Konzentrationen ist die Zielvorgabe der LAWA erreicht. Für Fluorid und Arsenat gibt es keine Klassifizierung.

Sedimentkern OR 29 AU 5/00

In Tabelle 29 sind die Ergebnisse der Porenwasseranalyse des untersuchten Sedimentkerns von Fluorid, Chlorid, Nitrat, Orthophosphat, Sulfat und Arsenat dargestellt.

Die Nitritgehalte lagen alle unterhalb der Nachweisgrenze ($< 0,02 \text{ ng}/\mu\text{L}$), die der LAWA-Güteklasse I entspricht.

Tabelle 29: Fluorid-, Chlorid-, Nitrat-, Sulfat-, Phosphat- und Arsenatkonzentrationen im Porenwasser des Odersedimentkerns OR 29 AU 5/00 in Abhängigkeit der Sedimentkernschichten

Die Konzentrationen sind gemäß der LAWA-Klassifizierung farblich hinterlegt (s. Kapitel 2.3).

(Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar)

Tiefe [cm]	Fluoridgehalt [ng/ μL]	Chloridgehalt [ng/ μL]	Nitratgehalt [ng/ μL]	Sulfatgehalt [ng/ μL]	Phosphatgehalt [ng/ μL]	Arsenatgehalt [ng/ μL]
-1	6.65 ± 0.08	90.6 ± 1.2	10.21 ± 0.30	11.45 ± 0.14	< 0.04	< 0.06
-3	6.70 ± 0.08	124.7 ± 1.6	7.67 ± 0.98	12.74 ± 0.08	1.07 ± 0.16	< 0.06
-5	4.13 ± 0.05	124.4 ± 1.5	5.42 ± 0.16	27.17 ± 0.34	1.83 ± 0.27	1.81 ± 0.08
-7	3.33 ± 0.04	103.3 ± 1.3	3.62 ± 0.11	22.49 ± 0.28	0.50 ± 0.08	1.80 ± 0.07
-9	2.56 ± 0.03	105.2 ± 1.3	2.66 ± 0.08	44.64 ± 0.56	0.90 ± 0.14	0.77 ± 0.04
-11	1.27 ± 0.02	100.5 ± 1.7	< 0.40	11.52 ± 0.10	1.16 ± 0.18	< 0.06
-13	1.83 ± 0.02	104.8 ± 1.3	0.73 ± 0.02	14.09 ± 0.18	1.84 ± 0.27	< 0.06
-15	0.98 ± 0.01	101.5 ± 1.2	1.50 ± 0.04	7.37 ± 0.09	1.84 ± 0.28	< 0.06
-17	0.90 ± 0.01	102.0 ± 1.3	< 0.40	5.80 ± 0.07	1.77 ± 0.27	0.81 ± 0.04

Bei den dunkelblau (LAWA-Güteklasse I), hellblau (LAWA-Güteklasse I-II) und dunkelgrün (LAWA-Güteklasse II) hinterlegten Konzentrationen ist die Zielvorgabe der LAWA erreicht. Für die Fluorid- und Arsenatkonzentrationen gibt es keine Klassifizierungen.

Chlorid und Sulfat lagen in den Porenwässern erwartungsgemäß in großen Konzentrationen und Nitrat in kleinen Konzentrationen vor. Die Konzentrationen von Fluorid und Orthophosphat lagen in der Nähe ihrer Nachweisgrenzen. Von den Arsenspezies konnte als einzige Arsenat in einigen Porenwasserproben nachgewiesen werden.

3.2.3 Analyse von Grubenwasser

Im Einzugsgebiet der Mulde, einem Nebenfluß der Elbe, liegt die Metall- und Bergbauprovinz des sächsischen Erzgebirges. Die ersten Bergbauaktivitäten im Erzgebirge in Sachsen sind 1168 dokumentiert [360].

Die Belastung der Gewässer mit Halb- und Schwermetallen ist dort besonders hoch [361]. Abbildung 113 gibt eine Übersicht über die vielfältigen Erzlagerstätten.

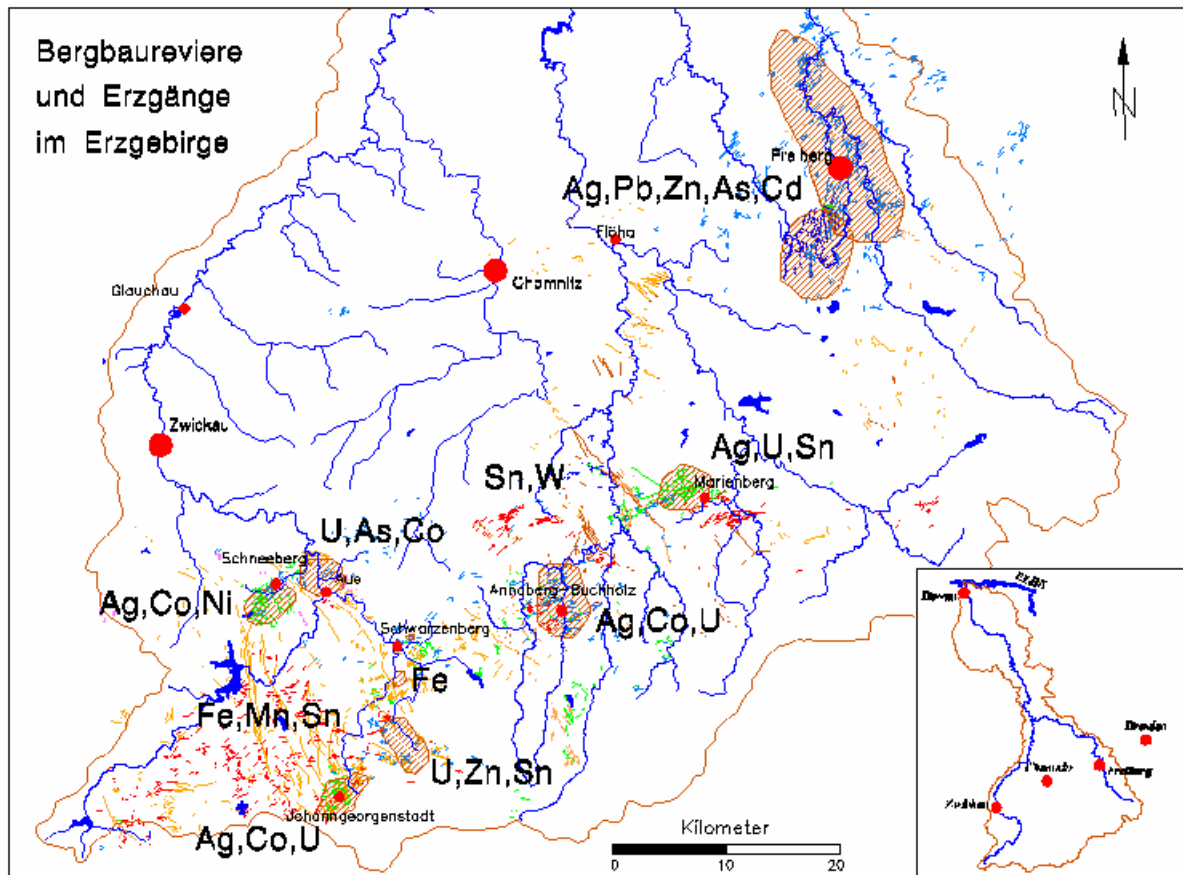


Abbildung 113: Erzlagerstätten des sächsischen Erzgebirges [362]

Die Erzgänge der verschiedenen Gangformationen sind durch unterschiedliche Farben dargestellt. Die schraffierten Flächen stellen die wichtigsten Bergbaureviere dar. Die unterschiedliche Erzführung wird durch die Hauptelemente der Lagerstätten verdeutlicht.

Die Nutzung von Erzen und mineralischen Rohstoffen hat seit dem Beginn des Bergbaus im Mittelalter immer stärker werdende Auswirkungen auf die Natur. Im Gegensatz zu den sehr auffälligen und landschaftsverändernden Abraumhalden und Absetzbecken fällt austretendes Grubenwasser weniger in das Auge, ist aber ebenfalls mit Halb- und Schwermetallen hochbelastet.

Neben der Ableitung von Aussagen zur zukünftigen Entwicklung der Wasserqualität im Bereich der Mulde ist der Einfluß auf die Elbe von besonderem Interesse. Eine wesentliche Voraussetzung für die Ableitung wissenschaftlich begründeter Sanierungsvorschläge ist die möglichst genaue Differenzierung und Quantifizierung der das Gewässersystem belastenden Einflüsse [363]. Deswegen wurde anionische Spezies im Grubenwasser untersucht.

Abbildung 114 zeigt ein typisches Chromatogramm eines Grubenwassers aus dem Freiburger Revier (Mundloch).

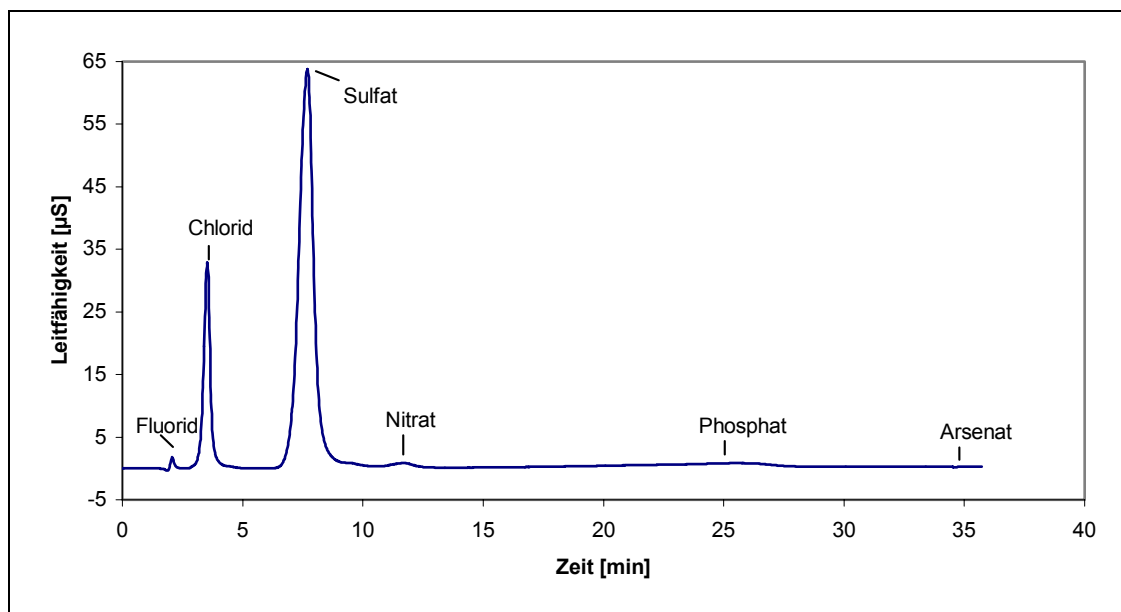


Abbildung 114: Chromatogramm eines Grubenwassers (Mundloch/Freiburger Revier) mit 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH-Gradienten und konstantem 5 mM Natriumcarbonatzusatz

Die Ergebnisse der Grubenwasseranalyse sind in Tabelle 30 aufgeführt.

Tabelle 30: Analyse einer Grubenwasserprobe vom Mundloch des Freiburger Reviers
(Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall Δx für $P = 0.95$ und $f = 2$ dar.)

Anion	[ng/ μ L]
Fluorid	1.78 ± 0.08
Chlorid	61.7 ± 0.7
Nitrit	< 0.02
Nitrat	15.2 ± 0.2
Orthophosphat	5.9 ± 0.1
Sulfat	281.1 ± 1.5
Arsenat	7.4 ± 0.1

Trotz der Matrix durch hohe Chlorid-, Nitrat- und Sulfatkonzentrationen, wie sie für Grubenwässer typisch ist, wurden noch wenige ng/ μ L Phosphat und Arsenat auf diese Weise problemlos nachgewiesen.

4 Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein neuartiges Analysenverfahren zur Bestimmung anionischer Spezies in natürlichen Wasserproben entwickelt. Verschiedene Varianten der Ionenchromatographie wurden realisiert, optimiert und miteinander verglichen. Spezielle Entwicklungen waren zur Erfassung der anionischen Arsenspezies neben den Standardanionen nötig.

4.1 Das chromatographische System

Für die Trennung der anionischen Spezies wurde die Ionenchromatographie und für ihre online Detektion die Leitfähigkeitssmessung eingesetzt. Vor allem die Ionenaustausch- und die Ionenpaar-Chromatographie, die in literaturbeschriebenen Verfahren zur Multispeziesanalyse von Anionen im Spurenbereich fast ausschließlich eingesetzt werden, wurden vergleichend bewertet.

Die klassische Ionenaustausch-Chromatographie erwies sich als nicht leistungsstark genug, weil chemisch ähnliche Anionen wie z. B. Phosphat und Arsenat sowie die alkylierten Verbindungen der Arsensäuren trotz Variation der chromatographischen Parameter nicht getrennt werden.

Die Ionenpaar-Chromatographie mit alkylsubstituierten, makrozyklischen Polyethern zeichnete sich im Vergleich zur Ionenaustausch-Chromatographie durch zwei weitere Steuerparameter aus. Die Variationsmöglichkeit des makrozyklischen Polyethers und der Wechsel des Eluentkations sowie die dadurch geänderten Makrokation-Anion-Wechselwirkungen stellen eine wertvolle Ergänzung der einsetzbaren, variablen Designparameter der Chromatographie dar (vgl. Kapitel 2.2.1.2.2.3). Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, daß diese Art der Ionenpaar-Chromatographie für die Trennung anionischer Arsenspezies neben den Standardanionen erfolgreich eingesetzt werden kann.

Für die Trennung anionischer Spezies mit Ionenpaar-Chromatographie sind chemisch inerte, mechanisch stabile Polystyrol-/Divinylbenzol- oder Ethylvinylbenzol-/Divinylbenzol-Phasen mit hoher Substratvernetzung und kleiner Partikelgröße ($< 10 \mu\text{m}$) als Trägermaterial erforderlich, um bei großer Auflösung kurze Analysenzeiten und hohe pH-Stabilität zu ermöglichen. Dies wurde durch den Einsatz eines neutralen, makroporösen, hochpolymeren Ethylvinylbenzol-/Divinylbenzol-Trägermaterials mit einer Partikelgröße von $5 \mu\text{m}$, wie es in NS1-Säulen von Dionex zur Verfügung steht, realisiert.

Die Eignung makrozyklischer Polyether wurde unter Berücksichtigung des Einflusses unterschiedlicher Eluentkationen studiert. Der Vergleich isokratischer Modellelutionen zeigte, daß die Elution einer mit [2.2.2]_D beladenen Säule mit Natriumhydroxidlösung optimal ist. Deshalb wurde dieses System für die Entwicklung der Methode verwendet.

Für die Präparation der Säule mit dem Kryptanden [2.2.2]_D bewährte sich zwar das von J. D. Lamb eingeführte Beladungsprinzip [206, 321], es mußte aber aufgrund der geringen Haltbarkeit der Beladung von wenigen Tagen weiterentwickelt werden. Die Zusammensetzung der methanolisch-wäßrigen mobilen Phase, ihr Kryptandgehalt und die Beladungsdauer spielen in Bezug auf die Haltbarkeit der Säulenbeladung zentrale Rollen.

Mit der in Abbildung 115 dargestellten optimierten Säulenpräparationsprozedur und dem in Abbildung 116 dargestellten optimierten Regenerierungszyklus gelang eine Stabilitätssteigerung der Beladung von wenigen Tagen auf mindestens 5 Monate.

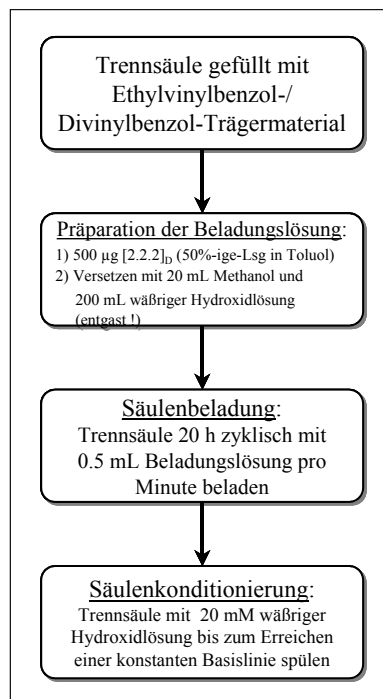


Abbildung 115: Optimierte Säulenpräparationsprozedur

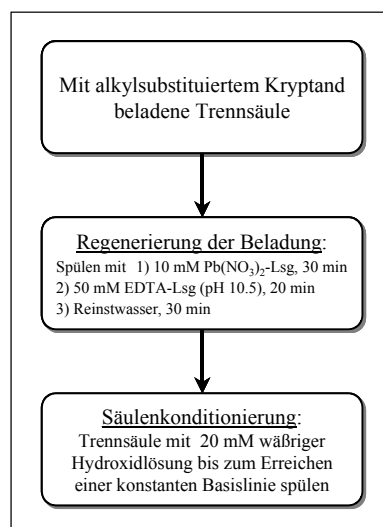


Abbildung 116: Optimierter Regenerierungszyklus

4.2 Retentionsbestimmende Parameter

Bei der Trennung anionischer Spezies mit dem neu entwickelten Ionenpaar-Chromatographiesystem sind die Art und Konzentration der mobilen Phase, die Flußrate der mobilen Phase und die Temperatur retentionsbestimmende Parameter. Lediglich der Einfluß durch Art und Temperatur der mobilen Phase ist in der Literatur beschrieben [208, 364].

Der Vergleich mobiler Phasen zeigte, daß das Natriumion eine gute Auflösung der zu trennenden Anionen mit im Vergleich kürzeren Retentionszeiten als Lithium-, Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumionen erlaubt (s. Kapitel 3.1.3.5.1). Höher konzentrierte Eluenten bewirken kürzere Retentionszeiten. Dieser Zusammenhang ist in der Literatur für C₁₈-RP-Phasen beschrieben [365]. Die Elution mit 20 mM Natriumhydroxidlösung ist optimal, da die Auflösung bei einer weiteren Konzentrationssteigerung für die Trennung von Standardanionen nicht ausreicht. Die Herstellung exakter Eluentkonzentrationen ist insbesondere bei der Verwendung von Hydroxideluents erforderlich, da durch atmosphärisches Kohlendioxid Carbonat eingetragen wird. Deshalb gibt es neuerdings Eluentgeneratoren (Dionex EG 40) [366], die jedoch aus technischen Gründen nur die exakte Herstellung von Kaliumhydroxidlösungen erlauben und deshalb für die neu entwickelte Methode nicht einsetzbar waren.

Wie erwartet bewirkte eine Steigerung der Flußrate eine Reduzierung der Anionenretentionszeiten. Der Einfluß ist jedoch durch den maximalen Betriebsdruck der verwendeten Trennsäule limitiert. Die Flußrate der mobilen Phase ist bei 1 mL/min optimal.

Auch die Steigerung der Temperatur bewirkte wie erwartet eine Verringerung der Retention der Analytionen, die bei später retardierenden Spezies deutlich größer ist. In der Literatur beschriebene Untersuchungen zeigen ebenfalls diesen Zusammenhang [207, 367, 368], der durch eine Abnahme der Viskosität der mobilen Phase mit zunehmender Temperatur und dadurch erleichtertem Stoffaustausch zu erklären ist [170]. Da die Basisliniendrift bei höheren Temperaturen (> 50°C) größer und die Auflösung schlechter wird, ist die Temperatur als Steuerparameter ungeeignet.

Insgesamt besitzen Art und Konzentration der mobilen Phase den größten Einfluß auf das Retentionsverhalten von Anionen.

4.2.1 Organische Additive

Der Einsatz organischer Lösungsmittel wie Methanol und Acetonitril als Additive der mobilen Phase stellt in Analogie zur klassischen Reversed-Phase-Chromatographie eine Ergänzung zur Steuerung der Chromatographie dar [369, 370]. Durch sie ist eine Verbesserung der Anionentrennungen möglich, ohne die Qualität der mit Kryptand beladenen Säule zu reduzieren. Von den eingesetzten organischen Additiven mit zunehmender Lösungsmittelpolarität führten in geringem Maße Propanol und in größerem Maße Ethanol und Methanol zur Verringerung der Retentionszeiten, ohne die Selektivität zu beeinträchtigen. Je größer der Methanolgehalt ist,

desto kürzer sind die Anionenretentionszeiten. Die Erhöhung des Anteils an Lösungsmittelmolekülen in der mobilen Phase führt zur Verkürzung der Retention der Anionen, da Austauschplätze an der Oberfläche der stationären Phase blockiert werden (vgl. Kapitel 2.2.1.2.2.2).

Der mit polar protischem Methanol als organischem Lösungsvermittler erzielte Selektivitätsunterschied beruht auf seiner Eigenschaft, Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Gast, Wirt und wäßrigen Eluenten einzugehen [371, 372, 373]. Anionen und Kationen werden durch Solvation stabilisiert. Deshalb sind die Wechselwirkungen zwischen dem Makrozyklus-Kation-Komplex und Anionen geringer, d. h. die Tendenz zur Ionenpaarbildung ist herabgesetzt [341] und die Anionen werden schneller eluiert.

Durch dipolar aprotische Additive [374, 375] wie Acetonitril, DMSO, DMF bzw. TMU resultierte keine Verringerung der Anionenretentionszeiten.

Der Zusatz von Acetonitril bewirkte sogar eine reproduzierbare Verlängerung der Anionenretentionszeiten. Anionen werden aufgrund des Fehlens ausreichend acider Wasserstoffatome nur durch die im Vergleich zu Wasserstoffbrückenbindungen wesentlich schwächeren Dispersionskräfte solvatisiert. Die Wechselwirkungen zwischen Makrozyklus-Kation-Komplex und Anionen sind stärker und die Anionen werden deshalb später eluiert.

Ein zusätzlicher Nachteil von Acetonitril als organischem Modifier ist die Instabilität im basischen Milieu über einen längeren Zeitraum [341, 376].

Alle organischen Modifier besitzen den Nachteil, daß der maximale Eluentanteil nur 10 % betragen darf, weil es sonst zu einem Herunterwaschen der Säulenbeladung kommt. Dieser Effekt wurde auch bei anderen Ionenpaar-Chromatographien beobachtet [377].

Insgesamt besitzt Methanol als organisches Additiv den größten Einfluß auf das Retentionsverhalten von Anionen.

4.2.2 Anorganische Additive

Der Einsatz anorganischer Additive ist eine neue wertvolle Möglichkeit zur Steuerung der Chromatographie. Durch sie ist eine weitere Verbesserung der Anionentrennungen möglich.

Insbesondere Natriumcarbonat führt zum einen zu einer bemerkenswert deutlichen Verkürzung der Retentionszeiten und zum anderen kann die unnötig große Retentionszeitendifferenz zwischen den Anionen mit unterschiedlichen Valenzen verringert bzw. vermieden werden, wie Abbildung 117 illustriert.

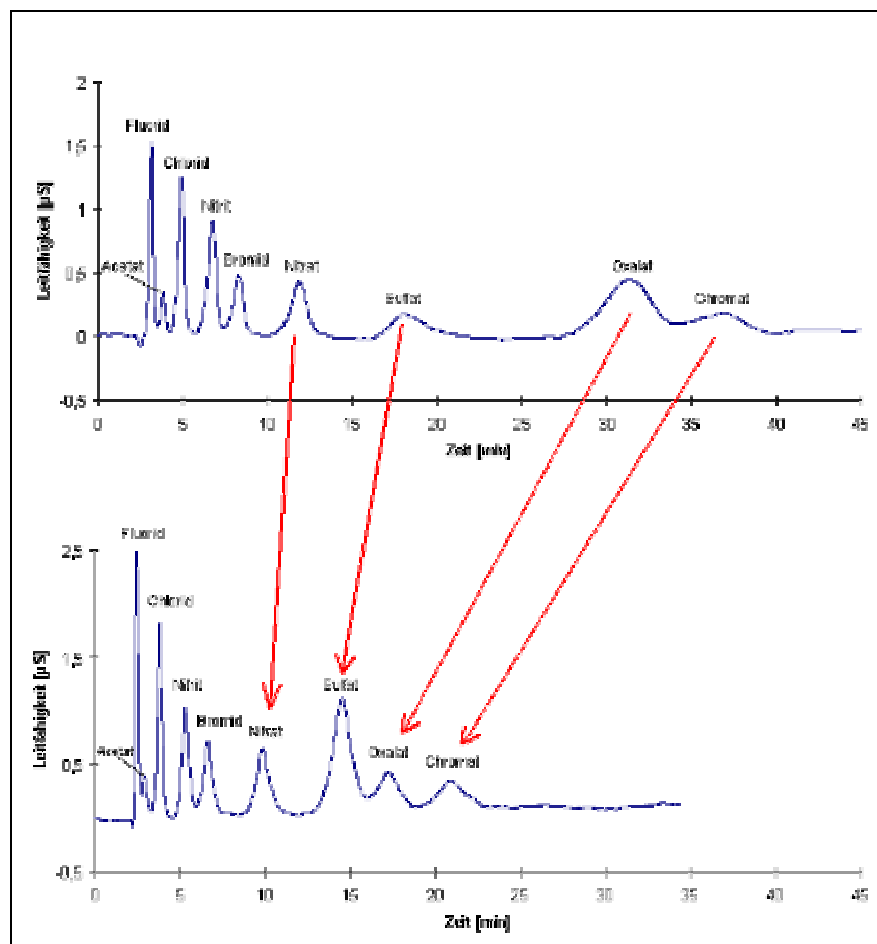


Abbildung 117: Einfluß von Natriumcarbonat bei isokratischen Elutionen des 9-Anionenstandards mit 20 mM NaOH (oben) bzw. mit 1 mM Na₂CO₃/20 mM NaOH (unten)

Einzelne Peakgruppen können auf diese Weise deutlich verschoben werden, so daß sich Möglichkeiten zur Trennung umfangreicher Anionengemische in kürzesten Zeiten ergeben. Bereits bei einem 1 mM Natriumcarbonatzusatz wurde der unnötig große Elutionsabstand zwischen Sulfat und Oxalat reduziert. Der Zusatz von maximal 5 mM Natriumcarbonat zum Eluenten bewirkt eine Verringerung der Retentionszeiten und damit der Kapazitätsfaktoren der Analytione, ohne daß es zu Beeinflussungen der Säulenbeladung kommt. Die Abnahme der Retentionszeiten ist bei divalenten Anionen deutlich größer als bei monovalenten. Die Möglichkeit, daß die beobachteten Retentionszeitverkürzungen auf pH-Wert-Änderungen des Eluenten zurückzuführen sind [378], wurde ausgeschlossen.

Aus dem vergleichenden Einsatz von Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat ergibt sich, daß die Reduzierung der Anionenretentionszeiten auf das Carbonatanion zurückzuführen sein muß, da beide Zusätze zu vergleichbaren Reduzierungen der Anionenretentionszeiten führen.

Bei der speziellen Ionenpaar-Chromatographie liegen zunächst Wechselwirkungen zwischen den Makrozyklus-Kation-Komplexen und Hydroxidionen des Eluenten vor, wie Abbildung 118 illustriert.

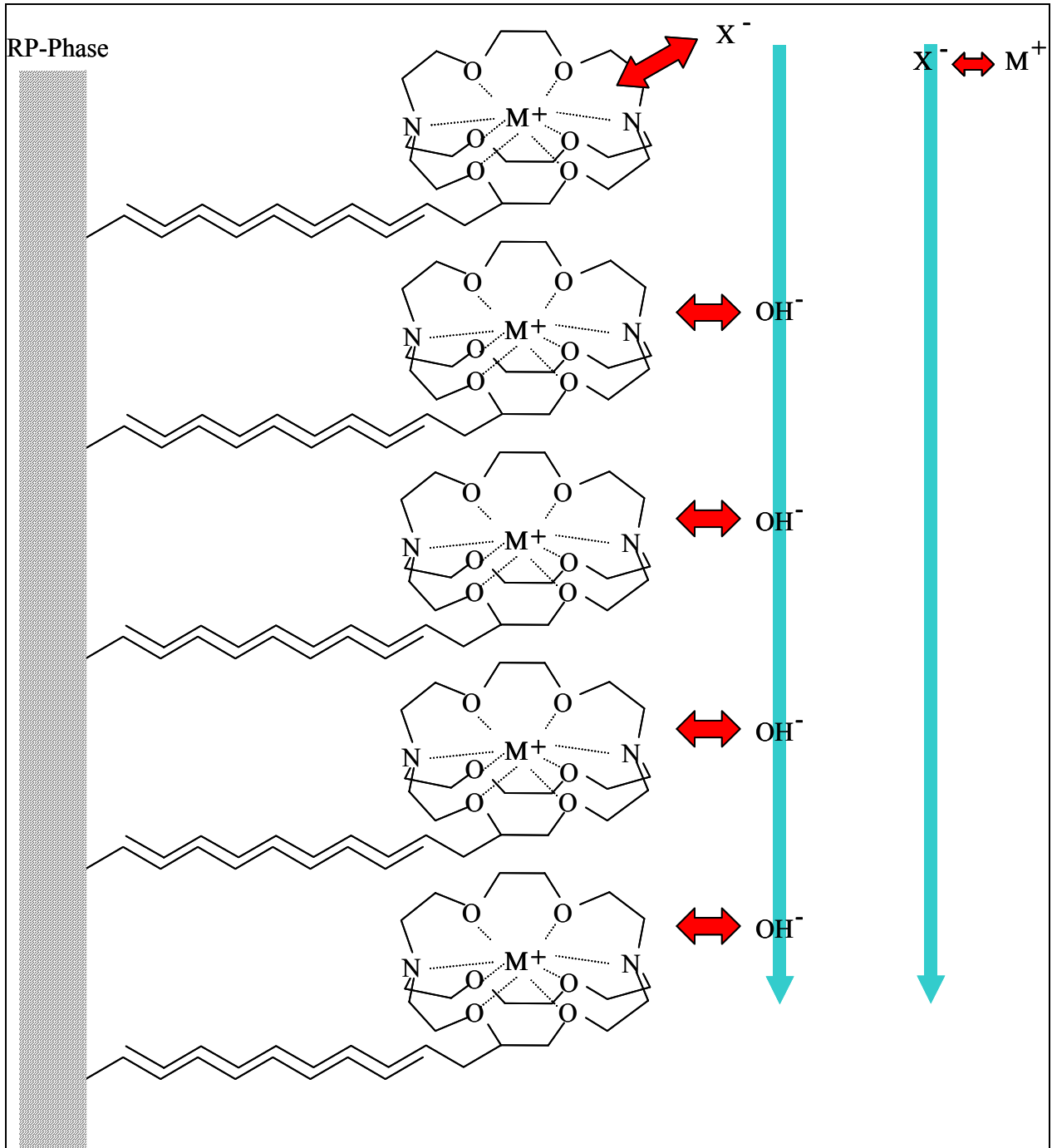


Abbildung 118: Wechselwirkungen von Makrozyklus-Kation-Komplexen mit Hydroxidionen bei gleichzeitiger Wechselwirkung mit Analytione (X⁻)

Nach der Aufgabe der Analytioneen kommt es zu einem Anionenaustausch. Aufgrund ihrer unterschiedlich starken Wechselwirkungen mit dem Makrozyklus-Kation-Komplex werden sie getrennt.

Wird Carbonat als Additiv eingesetzt, liegen zusätzliche Wechselwirkungen der Makrozyklus-Kation-Komplexe mit Carbonationen vor, wie Abbildung 119 illustriert.

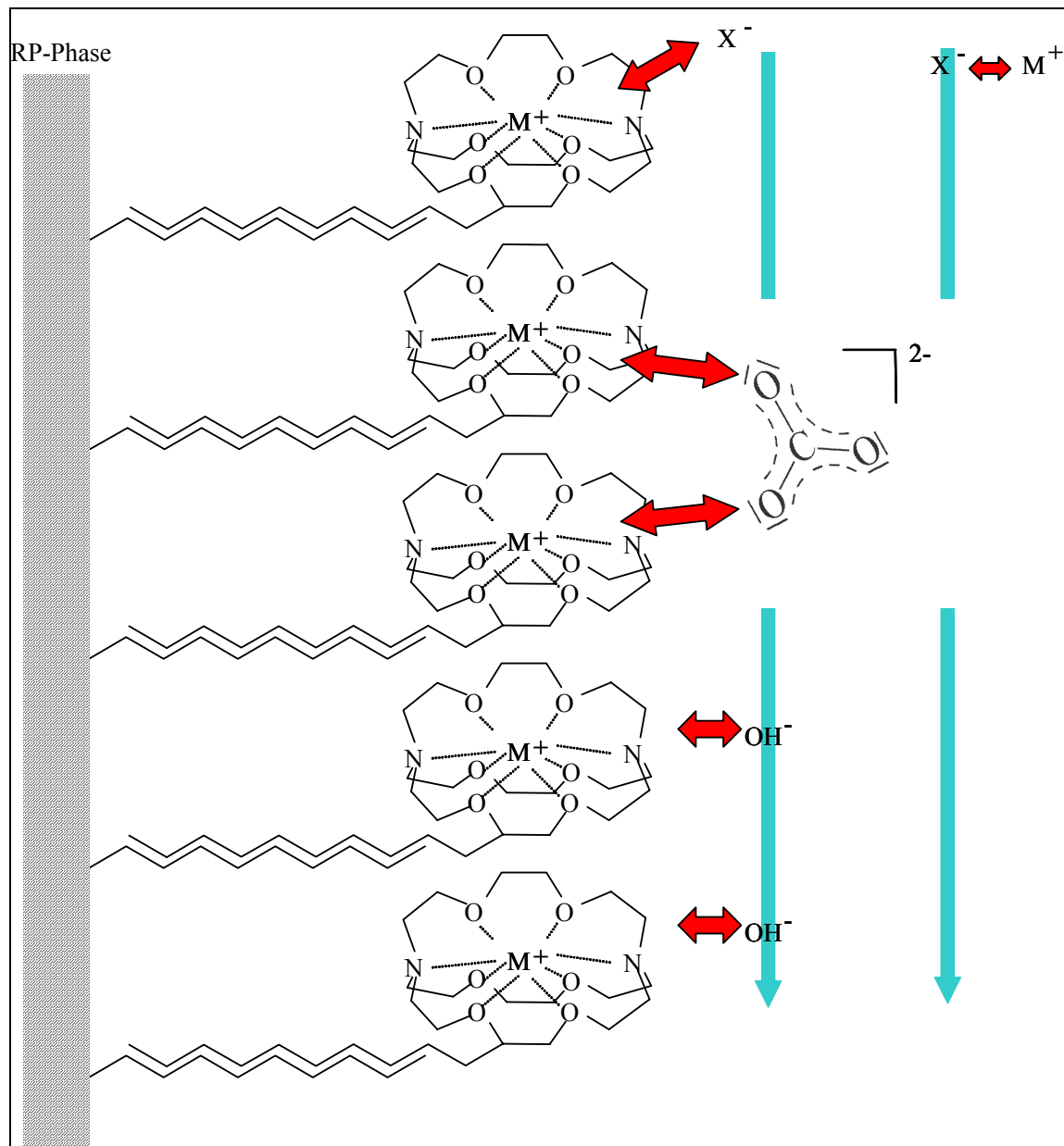


Abbildung 119: Wechselwirkungen von Makrozyklus-Kation-Komplexen mit Carbonationen bei gleichzeitiger Wechselwirkung mit Hydroxid- und Analytioneen

Nach der Aufgabe der Analytitionen konkurrieren diese mit Hydroxidionen und dem im Überschuß vorliegende Carbonat um Austauschplätze. Carbonat verdrängt die Analytitionen in differenzierter (retentionszeitenverändernder) Weise. Dies führt zu der beobachteten geringeren Retention der Anionen. Dabei spielt wahrscheinlich eine Rolle, daß Carbonat als kleiner zweizähliger Ligand [379] mit einer 4 Zentren-6 Elektronenbindung im π -Bereich gleichzeitig Wechselwirkungen zu zwei Makrozyklus-Kation-Komplexen aufbauen kann.

Da die Reduzierung der Anionenretention auf eine teilweise Blockierung von Austauschplätzen zurückzuführen ist, sollten die Anionenretentionszeiten mit einem „weicheren“ Additiv als Carbonat wie Borat und Citrat noch stärker verkürzt werden. Das „weichere“ Additiv geht eine stärkere Bindung ein und belegt dadurch im Mittel mehr Austauschplätze.

Borat bewirkte tatsächlich bereits in geringen Zusätzen Verkürzungen der Anionenretentionszeiten, insbesondere bei den „weicheren“, länger retardierenden Anionen.

Auch Citrat bewirkte bereits in geringen Zusätzen Verkürzungen der Anionenretentionszeiten, allerdings mit nicht ausreichender Auflösung. Dies ist auf die unterschiedlich großen Ladungen zurückzuführen. Da Borat in wäßrigen alkalischen Lösungen ($\text{pH} > 12$) ausschließlich als einfach negativ geladenes $B(OH)_4^-$ vorliegt [380], kann es nur einen Austauschplatz blockieren und bewirkt einen geringeren Effekt als Carbonat. Außerdem vermag Borat Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen und Anionen durch Solvation zu stabilisieren. Deren Wechselwirkungen zum Makrozyklus-Kation-Komplex sind dadurch geringer und sie werden schneller eluiert.

Das dreifach negativ geladene Citrat kann drei Austauschplätze blockieren und bewirkt stärkere Verkürzungen der Anionenretention als Carbonat, so daß die Anionen nicht mehr getrennt werden.

Umgekehrt bewirkte das „härtere“ Additiv Acetat zwar eine geringfügige Verlängerung der kürzer retardierenden Anionen, die Retentionszeiten der länger retardierenden Anionen wie z. B. Sulfat wurden aber ebenfalls verkürzt.

Die „harten“ Basen Chlorid, Nitrat und Sulfat sollten mit Carbonat vergleichbare Effekte zeigen. Jedoch bewirkte Chlorid nur geringfügige, Nitrat und Sulfat jeweils stärkere, aber nicht vergleichbare Verkürzungen der Anionenretentionszeiten.

Insgesamt führte Carbonat zur stärksten Reduktion der Anionenretention, danach folgten mit Abstand Sulfat- und Nitratadditive. Das ebenfalls zweifach negativ geladene Sulfat bewirkt den ähnlichsten Effekt. Der Vergleich mit dem isoelektronischen Nitrat zeigt eine geringere Verkürzung der Anionenretentionszeiten als Carbonat, weil es nur einen Austauschplatz blockieren kann.

Daß Carbonat die Reaktionsfähigkeit des Makrozyklus-Kation-Komplexes einschränkt, da es spezielle Wechselwirkungen eingeht, wurde auch bei der ^{18}F -Markierung von Aliphaten durch nucleophile Substitution [228] und Aromaten durch Balz-Schiemann-Reaktion [381] beobachtet. Die Veränderung der Systeme durch Carbonat bewirkt, daß Fluorid extrem viel lockerer gebunden ist und dadurch hoch reaktiv vorliegt, was zu hohen Ausbeuten bei nucleophilen Substitutions- und Balz-Schiemann-Reaktionen führt. Zusätzlich fixiert Carbonat Wassermoleküle, so daß die ^{18}F -Markierungssynthesen in Maßen von Wasser unabhängig sind.

4.3 Chromatographie anionischer Spezies

Die Etablierung und Optimierung der klassischen Ionenaustausch-Chromatographie, die nach deutschen und internationalen Normen für die Bestimmung von Anionen erfolgen soll, zeigte die Grenzen der Trennung anionischer Spezies auf. Chemisch ähnliche Anionen wie Phosphat und Arsenat sowie die alkylierten Arsenspezies sind so nicht trennbar wohl aber mit der hier entwickelten Ionenpaar-Chromatographie.

Durch den Wechsel des Kations während eines Gradientenlaufs und die dadurch geänderten Makrokation-Anion-Wechselwirkungen lassen sich insbesondere „weiche“ Anionen wie Iodid, Thiocyanat und die alkylierten, anionischen Arsenspezies MMA und DMA, die sehr starke Wechselwirkungen zum Makrokation aufbauen und daher normalerweise nur sehr schwer bis gar nicht in solchen Systemen eluierbar sind, am Ende der Gradientenelution eluieren und sicher trennen.

Die Untersuchungen verschiedener Gradientenverläufe zeigten, daß stufenförmige und lineare Gradiententrennungen zu vergleichbaren Ergebnissen führen. Allerdings vereinfachen Stufengradienten die Anionentrennungen, da sie weniger aufwendige Pumpensteuerungen erfordern.

Durch anorganische und organische Additive in Kombination mit Gradientenelutionen lassen sich auch chemisch ähnliche Anionen trennen. Dabei erwies sich ein linearer 20 mM Natriumhydroxid-/ 20 mM Lithiumhydroxid-Gradient während 20 Minuten mit 5 mM Natriumcarbonat als Zusatz als optimal.

Dadurch ist u. a. die Bestimmung aller relevanten wasserlöslichen, in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegenden, unterschiedlich toxischen, anionischen Arsenspezies möglich und die anorganischen Arsenformen As (III) (Arsenit) und As (V) (Arsenat) sowie die organischen Arsenverbindungen Monomethylarsenat (MMA) und Dimethylarsenat (DMA) sind neben den Standardanionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Nitrat, Orthophosphat und Sulfat quantifizierbar.

4.4 Anwendung des entwickelten Analysenverfahrens

Die Anwendung des entwickelten Analysenverfahrens auf Grund-, Trink- und Porenwasser, das aus Sedimentkernen der Oder gewonnen wurde, sowie auf Grubenwasser aus dem Erzgebirge zeigte, daß sich das neu entwickelte Verfahren gut für die Praxis eignet.

4.4.1 Untersuchung Grund- und Trinkwasser

Die für gering matrixhaltige Wässer beispielhaften Untersuchungen von Hamburger Trinkwasser und niedersächsischem Grundwasser zeigten, daß auch geringe Konzentrationen mit der entwickelten Ionenpaar-Chromatographie nachweisbar sind.

Die bestimmten Konzentrationen liegen deutlich unter den Grenzwerten der Trinkwasser-Verordnung, ein Trend, der auch in anderen Untersuchungen bestätigt wird [66, 382, 383]. Die Normalwerte für ein gutes Trinkwasser nach K. Höll [147] (Chlorid 10-30 ng/µL, Nitrit 0.00 ng/µL, Nitrat 5-30 ng/µL, Phosphat < 0.03 ng/µL und Sulfat 10-60 ng/µL) werden ebenfalls nicht überschritten. Die sehr gute Qualität des untersuchten Hamburger Trinkwassers wird durch Untersuchungen des Kölner Forschungsinstituts „empirica Delasasse“ bestätigt [384].

Das untersuchte niedersächsische Grundwasser aus der Elbmarsch ist nach der Trinkwasserverordnung in Bezug auf Nitrat nicht als Trinkwasser geeignet. Außerdem werden die Normalwerte für ein gutes Trinkwasser nach K. Höll für Chlorid, Phosphat und Sulfat deutlich überschritten.

In Abhängigkeit von den örtlichen geologischen Strukturen dauert es unterschiedlich lange, bis Grundwasser aus Sickerwasser entsteht. Je tiefer eine grundwasserführende Schicht liegt, um so effektiver kann das Wasser gereinigt werden, bis es in das Grundwasser gelangt [385]. Da die Entstehung des Grundwassers manchmal nur 10 Jahre, oft aber 100 Jahre und mehr dauert, weist die Qualität des untersuchten Grundwassers auf eine ältere Verschmutzung hin [15].

4.4.2 Untersuchung von Porenwasser aus Sedimentprofilen der Oder

Porenwasser wurde aus Sedimentkernen eines Bühnenfeldes im Unterlauf der Oder bei Urad auf der polnischen Seite bei verschiedenen Probennahmen (ODRA 11/97 bis 5/00) gewonnen und ionenpaarchromatographisch untersucht.

Sedimentablagerungen werden durch chemische Prozesse zwischen Wasser und Sediment beeinflusst. Die Belastung des Porenwassers aufgrund von chemischen Umwandlungen von Nährstoffen und Toxinen in Sedimenten ist deshalb von Interesse [386].

Die Strömungsverhältnisse in den Bühnenfeldern sind unmittelbar von der Höhe des Wasserstands bzw. des Abflusses abhängig. Bei hohen Wasserständen bzw. Abflüssen werden

die Bühnen überströmt und die Bühnenfelder durchströmt. Bei niedrigen Wasserständen bzw. Abflüssen bilden sich in den Bühnen flache Walzenströme aus. Innerhalb eines Bühnenfelds können sich z. T. erhebliche Mengen der vom angrenzenden Strom mitgeführten Schweb- und Sinkstoffe ablagern [387, 388]. All dies hat Einfluß auf die Zusammensetzung der Sedimente und ihrer Porenwässer, deren Analyse daher von großer Bedeutung ist.

Um Veränderungen in den Porenwässern zu verhindern, wurden die Proben sofort nach ihrer Gewinnung eingefroren. Versuche haben gezeigt, daß sich Nitrit- und Nitratkonzentrationen in Gegenwart von Ammoniumionen sonst nach einem Tag zu verändern beginnen [315].

In Abbildung 120 ist ein typisches Chromatogramm einer Porenwasserprobe dargestellt.

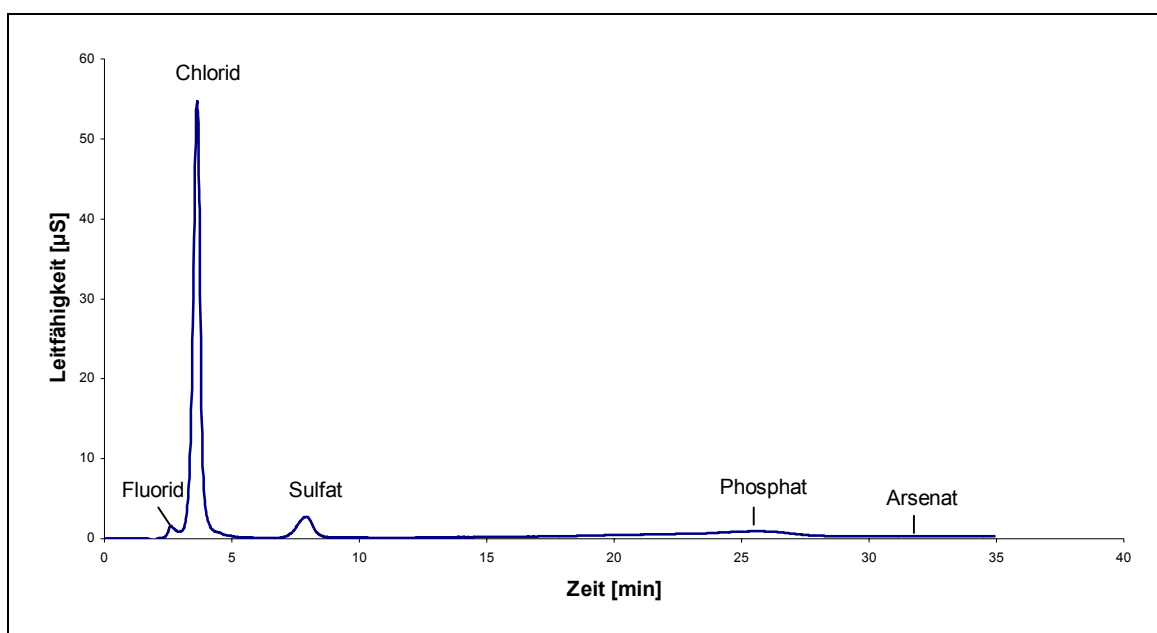


Abbildung 120: Anionenanalyse von Porenwasser eines Odersedimentkerns aus dem Bühnenfeld bei Urad/ Aurith (OR 29 AU) mit einem 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH-Gradient und 5 mM Natriumcarbonatzusatz

Chlorid und Sulfat kommen im Porenwasser erwartungsgemäß in großen und Nitrat in kleinen Konzentrationen vor. Dies stimmt mit in der Literatur beschriebenen Porenwasseruntersuchungen überein [316, 389].

Die Konzentrationen von Fluorid und Phosphat liegen dagegen in der Nähe der Nachweisgrenze. Die Tatsache, daß bei dem Porenwasser-Chromatogramm kein Nitritpeak zu erkennen ist, beruht mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf Querempfindlichkeiten gegenüber Nitratkonzentrationen, denn Versuche haben gezeigt, daß Nitrit-Konzentrationen selbst durch 60-fache Nitratkonzentrationen nicht beeinflusst werden. Dies steht im Einklang mit DIN EN ISO 10304, wonach Einflüsse von Nitrat- auf Nitritkonzentrationen erst bei einem 500-fachen Überschuß zu

erwarten sind. Allerdings sind nach DIN EN ISO 10304 auch durch eine 250-fache Chlorid- und eine 500-fache Sulfatkonzentration Einflüsse auf die Nitrit-Signale zu erwarten. In der Literatur beschriebene Oderwasseruntersuchungen bestätigen das Vorliegen geringer Nitritkonzentrationen [390].

Interessant ist die Betrachtung der Porenwässer in Abhängigkeit von der Sedimenttiefe. Der Bereich der *pH-Werte* zwischen $\text{pH} = 7 - 8$ ist bei den Probennahmen 11/97, 5/98 und 5/00 insgesamt vergleichbar. Die Änderungen des pH-Werts im Porenwasser zwischen einer Tiefe von 18 - 39 cm der Sedimentkerne sind im Vergleich zu literaturbeschriebenen pH- Profilen [391], bei denen der pH-Wert zum Teil von 5.5 ausgehend auf pH 7 ansteigt, relativ gering. Das deutet daraufhin, daß in den untersuchten Sedimentschichten keine großen mikrobiologischen Umsetzungen stattgefunden haben. Dies ist auf mangelndes Vorkommen von organischem Material zurückzuführen, wie DOC-Werte zeigen, da bei der Oxidation von organischem Material und damit Reduktion von Mangan(IV) oder Eisen(III) der pH-Wert erhöht wird.

Die *Redoxpotentiale* der Porenwasserproben zeigen, daß sich in den obersten Bereichen der Sedimentprofile eine oxische Zone befindet. Der Sauerstoffgehalt sinkt bis zum Beginn der anoxischen Zone ab [300, 392]. Der im Vergleich zu den Sedimentprofilen 11/97 und 5/00 sehr große oxische Bereich beim Sedimentkern 5/98 dürfte auf sehr sandiges Sediment zurückzuführen sein, da Sauerstoff bei grobkörnigen Sandschichten leichter in tiefere Bereiche gelangt. Das im Sediment deponierte, aus direkten Einleitungen und aus der Planktonproduktion stammende organische Material wird dann unter Sauerstoffverbrauch durch mikrobiologische Prozesse so zersetzt, daß sich vertikale Konzentrations- und Redoxgradienten aufbauen.

Da *Chlorid* chemisch nicht verändert wird, sollte sein Konzentrationsprofil keinen großen Schwankungen unterworfen sein. Deshalb handelt es sich bei den Maxima bei einer Tiefe von 22 cm des Sediments 5/98 und bei einer Tiefe von 13-15 cm des Sediments 5/00 vermutlich um Ausreißer.

Aufgrund der gemessenen Chloridkonzentrationen ist das Porenwasser gemäß den Vorgaben der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) in die Güteklassen II (mäßige Belastung = Zielvorgabe) und II-III (deutliche Belastung) einzuordnen. Nach der polnischen Gewässergüteklassifizierung liegen die Chloridkonzentrationen in der Güteklasse I (geogener Hintergrund).

Die *Nitratkonzentration* sinkt beim Übergang vom oxischen zum anoxischen Bereich erwartungsgemäß schnell ab, weil Nitrat in der anaeroben Zone zur Oxidation von organischem Material verwendet und dabei zum größten Teil zu molekularem Stickstoff bzw.

Distickstoffmonoxid reduziert wird [1, 392]. Anschließend steigt der Nitratgehalt wieder an. Dies steht im Einklang mit Literaturangaben [388], denen zufolge Nitrat bei gut belüfteten Sedimenten auch noch in einer Tiefe von 20 cm nachweisbar ist. Bei den untersuchten Sedimentkernen 11/97 und 5/98 handelt es sich deshalb wahrscheinlich um umgelagerte Sedimente. Dagegen liegt der Nitratgehalt im Sedimentkern 5/00 ab einer Tiefe von 17 cm, wie für ungestörtes Sediment zu erwarten ist [1], unterhalb der Nachweisgrenze. Die erhöhten Nitratgehalte in den oberen Zentimetern des Sedimentkerns 5/00 sind auf die bei höheren Temperaturen einsetzenden Nitrifikations- und Assimilationsprozesse zurückzuführen. In der Literatur beschriebene jahreszeitliche Untersuchungen der Nitratkonzentrationen zeigen, daß die höchsten Nitratkonzentrationen bis Ende Mai auftreten [390].

In Bezug auf die Nitratkonzentrationen ist das Porenwasser zum größten Teil erhöht belastet (LAWA Güteklasse III). Die Zielvorgabe der LAWA wird nur bei wenigen Porenwasserproben erreicht. Nach der polnischen Klassifizierung wird das Porenwasser ebenfalls in die Güteklassen I-III eingeordnet. Es ist davon auszugehen, daß die Nitratbelastung überwiegend anthropogenen Ursprungs ist (Abwässer, intensive Landwirtschaft mit mineralischen Stickstoffdüngern und Gülle) [390].

Bei dem Sedimentprofil 11/97 liegen die *Orthophosphat*-Gehalte fast alle unterhalb der Nachweisgrenze von 0.04 ng/µL (sehr geringe Belastung), womit die Zielvorgabe der LAWA erreicht wird. Sie schwanken dagegen bei den Sedimentprofilen 5/98 und 5/00 im Bereich von 0.5 ng Orthophosphat/µL (LAWA Güteklasse II, poln. Güteklasse II) bis 1.8 ng Orthophosphat/µL (LAWA und poln. Güteklasse IV). Damit ist dieses Porenwasser in Bezug auf die Orthophosphat-Gehalte sehr hoch belastet. Außerdem ist innerhalb des untersuchten zeitlichen Profils von 11/97 bis 5/00 eine starke Phosphaterhöhung festzustellen, die auch auf den jahreszeitlichen Verlauf zurückzuführen ist. Der in der Literatur beschriebene Jahresgang der Orthophosphatkonzentrationen weist ein deutliches Maximum von Mitte Februar bis Ende März auf. Mit Beginn der Vegetationsperiode kommt es zu einem raschen Absinken der Werte unterhalb des Jahresmedians und ab September steigen die Orthophosphatkonzentrationen wieder an [390].

Die *Sulfat*konzentrationen der Sedimentprofile 11/97 und 5/98 steigen bis zu einem Maximum an. Dieser Anstieg läßt sich durch Sedimentumlagerungen mit Oxidation der in anaeroben Schichten vorhandenen Sulfide zu Sulfat erklären [393, 394]. Literaturbeschriebene Untersuchungen [392, 395] zeigen, daß das Vorhandensein großer Bakterienaktivität generell zu einer Sulfatreduktion führt, die aber in den einzelnen Sedimentschichten unterschiedlich stark ist und von der Temperatur der Probe abhängt. Das erklärt die beschriebenen Maxima der Sulfatkonzentrationen. Das typische Profil eines weitgehend ungestörten Sedimentkerns zeigt

dagegen einen kontinuierlichen Abfall der Sulfatkonzentrationen. Bereits nach wenigen Zentimetern treten sehr kleine Werte auf [1].

Bei den untersuchten Sedimentkernen handelt es sich offenbar, wie schon die Profile der Nitratkonzentrationen nahegelegt haben, um umgelagerte Sedimente, was durch die große Flut 1997 zu erklären ist. Der Einfluß scheint jedoch nach drei Jahren stark abzunehmen, wie das Sedimentprofil 5/00 zeigt.

Aufgrund der gemessenen Sulfatkonzentrationen ist das Porenwasser der Oderprobennahmen 11/97 und 5/98 als erhöht belastet einzustufen. Nach der polnischen Klassifizierung ist es mäßig belastet. Dagegen werden die Sulfatkonzentrationen im Porenwasser von 5/00 als geogener Hintergrund (polnische Klassifizierung) bzw. als maximal gering belastet (LAWA) eingestuft. Es ist eine deutliche Reduzierung der Sulfatkonzentrationen innerhalb des zeitlichen Profils festzustellen, die nicht durch den jahreszeitlichen Verlauf erklärbar ist.

Insgesamt ist die Nährstoffbelastung in den untersuchten Porenwässern der Odersedimentkerne als hoch einzustufen und liegt oberhalb polnischer und deutscher Qualitätsziele. Quellen sind die Landwirtschaft sowie kommunale und industrielle Punktquellen.

In den untersuchten Porenwässern von Sedimentkernen aus dem Bühnenfeld bei Urad/ Aurith im Unterlauf des Oderflußsystems wurde nur die Arsenspezies Arsenat gefunden. In wenigen Sedimentschichten des Profils 5/00 wurden maximal 2 ng/ μ L Arsenat nachgewiesen. Dies steht im Einklang mit den Gesamtarsenkonzentrationen im Wasser und in den Sedimenten der Probennahmen 11/97, 5/98, 11/98, 6/99 und 5/00. An dem Probennahmepunkt OR 29 AU wurden nur im Mai 2000 hohe Gesamtarsenkonzentrationen von $73.9 \pm 4.1 \mu\text{g/g}$ As im Gesamtsediment und $123.8 \pm 3.1 \mu\text{g/g}$ As in der Kornfraktion $< 20 \mu\text{m}$ (Sediment) beobachtet [396].

Die Wasserproben der Station OR 29 AU von den fünf Probennahmen 11/97, 5/98, 11/98, 6/99 und 5/00 enthielten 1- 3 $\mu\text{g/L}$ Gesamtarsen.

4.4.3 Untersuchung von Grubenwasser

Die für stark matrixhaltige Wässer beispielhafte Untersuchung von Grubenwasser aus dem Erzgebirge verdeutlicht, daß auch geringe Konzentrationen anionischer Arsenspezies neben den Standardanionen mit der entwickelten Ionenpaar-Chromatographie nachweisbar sind.

Phosphat und Arsenat lassen sich auf diese Weise auch bei komplexer Matrix problemlos nachweisen.

Gemäß der LAWA-Klassifizierung ist das untersuchte Grubenwasser mäßig mit Chlorid, erhöht mit Sulfat, hoch mit Nitrat und sehr hoch mit Phosphat belastet.

4.5 Einordnung des entwickelten Analysenverfahrens

Die entwickelte spezielle Ionenpaar-Chromatographie zeichnet sich im Vergleich zur nach deutschen und internationalen Normen etablierten Ionenaustausch-Chromatographie durch drei weitere Steuerparameter aus. Dies sind die Variationsmöglichkeit des makrozyklischen Polyethers, der Wechsel des Eluentkations und die dadurch geänderten Makrokation-Anion-Wechselwirkungen sowie der Einsatz von Additiven.

Besonders der Einsatz anorganischer Additive stellt eine neue wertvolle Ergänzung zur Steuerung der Chromatographie dar. Insbesondere der Zusatz von Carbonat führt zu einer bemerkenswert deutlichen Verkürzung der Analysenzeiten durch Verringerung der Anionenretentionszeiten, zum anderen kann die unnötig große Retentionszeitendifferenz zwischen Anionen mit unterschiedlichen Valenzen verringert bzw. vermieden werden. Einzelne Peakgruppen können auf diese Weise deutlich verschoben werden, so daß sich Möglichkeiten zur Trennung umfangreicher Anionengemische mit guten Auflösungen in kürzesten Zeiten ergeben. Damit wird auch die Trennung chemisch ähnlicher Substanzen wie Arsenat und Phosphat möglich.

Ein besonderer Vorteil besteht in der Möglichkeit, alle relevanten, wasserlöslichen, anionischen Arsenspezies gleichzeitig neben den Standardanionen in Wässern unterschiedlichster Art mit und ohne Matrixanteilen zu analysieren, wenn man einen linearen NaOH/ LiOH-Gradienten mit Natriumcarbonatzusatz praktisch anwendet. Durch Elution mit dem Natriumion werden „harte“ Anionen wie Fluoride, die nur geringe Wechselwirkungen zu dem am Trägermaterial fixierten „weichen“ Makrokation zeigen, zuerst eluiert. „Weiche“ Anionen wie die alkylierten Verbindungen der Arsensäuren, die sehr starke Wechselwirkungen zum Makrokation aufbauen, werden durch den Wechsel zum Lithiumion, das eine geringe Affinität zum Makrozyklus besitzt, dagegen am Ende des Gradienten eluiert.

Damit hebt sich das neu entwickelte Analysenverfahren deutlich von der Vielzahl der bisher entwickelten Verfahren ab, die entweder auf die Bestimmung der monitoringmäßig erfaßten Anionen oder der Arsenspezies ausgerichtet, aber nicht für deren Kombination geeignet sind.

Entsprechend sollten sich auch andere toxische Metallspezies wie die von Antimon und Chrom analysieren lassen.

Die Analyse geht außerdem schnell, so daß man qualitative und quantitative Ergebnisse in einem Bruchteil der Zeit, die für traditionelle naßchemische Methoden aufgewendet werden muß, erhält. Dabei ist die notwendige Probenmenge relativ gering: sie beträgt in der Regel nicht mehr als 25 µL. Außerdem ist der empfindliche Nachweis der Anionen ohne Anreicherung möglich.

In Tabelle 31 sind die relativen und absoluten Nachweisgrenzen der etablierten Ionenaustausch- und der neu entwickelten speziellen Ionenpaar-Chromatographien gegenübergestellt (s. Kapitel 3.1.2.3 und Kapitel 3.1.3.8).

Tabelle 31: Vergleich der absoluten und relativen Nachweisgrenzen der klassischen Ionenaustausch-Chromatographie mit der neu entwickelten speziellen Ionenpaar-Chromatographie

Anion	Relative Nachweisgrenzen der Ionenaustausch-Chromatographie [ng/μL]	Absolute Nachweisgrenzen der Ionenaustausch-Chromatographie [ng abs.]	Relative Nachweisgrenzen der Ionenpaar-Chromatographie [ng/μL]	Absolute Nachweisgrenzen der Ionenpaar-Chromatographie [ng abs.]
Fluorid	0.3	6.3	0.1	2.5
Chlorid	1.7	41.8	0.2	5.3
Nitrit	0.001	0.03	0.020	0.50
Nitrat	1.6	40.0	0.4	10.0
Orthophosphat	0.02	0.6	0.04	1.0
Sulfat	1.9	47.8	1.8	45.8
Arsenat	-	-	0.1	1.5
MMA	-	-	0.4	9.3
DMA	-	-	0.1	2.0

Der Vergleich der Nachweisgrenzen zeigt, daß die der neu entwickelten speziellen Ionenpaar-Chromatographie in der Regel besser sind. Nur für Nitrit und Orthophosphat werden mit der Ionenaustausch-Chromatographie geringfügig bessere Nachweisgrenzen erreicht. Da die Nitrit- und Orthophosphat-Werte der LAWA-Güteklasse I (s. Kapitel 2.3) problemlos mit der neu entwickelten Methode bestimmt werden, ist dieser Unterschied nicht von Bedeutung. Die Nachweisgrenzen liegen außerdem weit unter den Grenzwerten der Trinkwasserverordnung (s. Kapitel 2.1.2.3, 2.1.4.3, 2.1.6.3, 2.1.7.3 und 2.1.8.3). Die Präzision der analysierten Anionenkonzentrationen liegt unter 1.3 %. Damit ist sie besser als literaturbeschriebene Variationskoeffizienten für die klassische Ionenaustausch-Chromatographie [316]. Klassische Analysenverfahren (photometrische Bestimmungen, Bestimmungen mit ionenselektiven Elektroden usw.) erreichen diese Werte nicht [316].

Die Validierung der neu entwickelten Methode mit der nach deutschen und internationalen Normen etablierten Ionenaustausch-Chromatographie ergab nach statistischem Vergleich mit

99% Aussagesicherheit keine signifikanten Unterschiede. Deshalb ist das neu entwickelte Analysenverfahren frei von systematischen Fehlern.

Damit dürfte das Verfahren allgemein in der Wasseranalytik einsetzbar sein.

Anwendungsgebiete liegen u.a. im Bereich der qualitativen und quantitativen Analyse von Anionen in Wässern aller Art (Trinkwasser, Oberflächenwasser, Schnee- und Eisproben, Regen-, Grund- und Badewässern).

Daneben gibt es interessante Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Luftanalytik z. B. der Analyse von Flugasche. In ihren wäßrigen Extrakten können jetzt Arsenat und Sulfat, die zusammen mit Chlorid und Phosphat die Hauptkomponenten bilden, getrennt bestimmt werden.

Weitere Anwendungsgebiete liegen im Bereich der Nahrungs- und Genußmittelindustrie, beispielsweise der Analyse anionischer Spezies in Getränken aller Art. Auch die Trennung anorganischer und organischer Anionen in Tabakextrakten ist auf diese Weise möglich.

5 Experimenteller Teil

Alle Materialien, die in direktem oder indirektem Zusammenhang mit der Analytik stehen, müssen ihrerseits gewissen Qualitätsanforderungen genügen.

Dies gilt sowohl für die Reinheit der Chemikalien als auch für das Material, die Verarbeitung und den Umgang mit Gefäßen [136].

Das bei der Ionenchromatographie verwendete Wasser muß eine elektrische Leitfähigkeit von 0.1 mS/cm aufweisen und darf keine Partikel 0.45 µm enthalten.

5.1 Verwendete Geräte

Im Laufe der durchgeführten Arbeiten wurden folgende Laborgeräte eingesetzt:

- Cleanbenches (Bleymehl, Inden-Pier)
- Ionenchromatograph DX-100 one-column set (220/240 V, 50 Hz) (Dionex, Sunnyvale, Kalifornien, USA)
- Ionenchromatograph DX-2000i (Dionex, Sunnyvale, Kalifornien, USA)
- Advanced Computer Interface ACI-II (Dionex, Sunnyvale, Kalifornien, USA)
- Ionenchromatograph DX-500 (Dionex, Sunnyvale, Kalifornien, USA)
- Ionenaustausch-Chromatographie-Vorsäule Ion Pac AG3 (4 mm * 50 mm) (Dionex, Sunnyvale, Kalifornien, USA)
- Ionenaustausch-Chromatographie-Vorsäule Ion Pac AG4A (4 mm * 50 mm) (Dionex, Sunnyvale, Kalifornien, USA)
- Ionenaustausch-Chromatographie-Vorsäule Ion Pac AG12A (4 mm * 50 mm) (Dionex, Sunnyvale, Kalifornien, USA)
- Ionenchromatographie-Vorsäule Ion Pac NG1-5µ (4 mm * 35 mm) (Dionex, Sunnyvale, Kalifornien, USA)
- Ionenaustausch-Chromatographie-Trennsäule Ion Pac AS3 (4 mm * 250 mm) (Dionex, Sunnyvale, Kalifornien, USA)
- Ionenaustausch-Chromatographie-Trennsäule Ion Pac AS4A (4 mm * 250 mm) (Dionex, Sunnyvale, Kalifornien, USA)
- Ionenaustausch-Chromatographie-Trennsäule Ion Pac AS12A (4 mm * 200 mm) (Dionex, Sunnyvale, Kalifornien, USA)
- Ionenchromatographie-Trennsäule Ion Pac NS1-5µ (4 mm * 150 mm) (Dionex, Sunnyvale, Kalifornien, USA)
- Suppressor ASRS ULTRA 4mm (Dionex, Sunnyvale, Kalifornien, USA)
- Computer Pro Linea 4/50 (Compaq, Houston, Texas, USA)
- Registrier- und Auswertesoftware AI 450 (Dionex, Sunnyvale, Kalifornien, USA)

- Registrier- und Auswertesoftware Peak Net (Dionex, Sunnyvale, Kalifornien, USA)
- Kompressor 6-J (Jun Air, Nlrrsundby, Dänemark)
- Feinwaage Typ 2204 (Satorius, Göttingen)
- Analysenwaage MC1 (Satorius, Göttingen)
- Ultraschallbad Sonorex RK 510 (Bandelin)
- Reinstwasser-Anlage (Nanopure) zur Aufbereitung von hochreinem Wasser (Barnstead, Dubuque, Iowa, USA)
- Pipetten mit variablem und konstantem Volumen (1 mL-10 mL) (Eppendorf-Gerätebau, Hamburg)
- pH-Meter pH 196 (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, vertrieben von Steiner, Hamburg)
- Microprocessor Conductivity Meter LF 196 (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, vertrieben von Steiner, Hamburg)
- Spektrophotometer DR 2000 (Hach, Loveland, USA)
- Cellulose-Acetat-Membranfilter mit einer Porengröße von 0.2 µm (Schleicher&Schuell)

5.2 Verwendete Chemikalien mit Sicherheitshinweisen

Im folgenden sind die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Gefahrstoffe mit den Angaben zu den allgemeinen Sicherheitsratschlägen, gesundheitlichen Gefahren sowie der Entsorgung in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt. Die Angaben sind der Gefahrstoffverordnung [397] und verschiedenen Werken zu sicherheitsrelevanten Daten von Gefahrstoffen entnommen [398, 399, 400].

Acetonitril

R 11-23/24/25, S 16-27-45

Gefahrensymbole: Leichtentzündlich (F), giftig (T)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Leichtentzündlich; giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.

Gesundheitliche Gefahren: Von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.

Entsorgung: Im Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel und Lösungen organischer Stoffe sammeln.

Dimethylarsinsäure Natriumsalz

R 23/25-50/53, S 20/21-28.1-45-60-61

Gefahrensymbole: Giftig (T), umweltgefährlich (N)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Bei der Arbeit nicht essen, trinken, rauchen; bei Berührung mit der Haut sofort mit viel Wasser abwaschen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen; dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen; Freisetzung in die Umwelt vermeiden; besondere Anweisungen einholen/ Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

Gesundheitliche Gefahren: Giftig beim Einatmen und Verschlucken; sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

Entsorgung: In Wasser lösen und zur Deaktivierung aus einem Tropftrichter unter starkem Rühren in eine konzentrierte, eisgekühlte Ammoniaklösung tropfen. Gegebenenfalls pH 6-8 einstellen und im Behältern für Spül- und Waschwässer sammeln.

N,N-Dimethylformamid (DMF)

R 61-E20/21-36, S 53-45

Gefahrensymbol: Giftig (T)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.

Gesundheitliche Gefahren: Kann das Kind im Mutterleib schädigen; auch gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut; reizt die Augen.

Entsorgung: Im Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel und Lösungen organischer Stoffe sammeln.

Dimethylsulfoxid (DMSO)

R 36/38, S 26

Gefahrensymbol: Reizend (Xi)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

Gesundheitliche Gefahren: Reizt die Augen und die Haut.

Entsorgung: Im Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel und Lösungen organischer Stoffe sammeln.

Ethanol

R 11, S 7-16

Gefahrensymbol: Leichtentzündlich (F)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Behälter dicht geschlossen halten; von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen.

Gesundheitliche Gefahren: Leichtentzündlich.

Entsorgung: Im Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel und Lösungen organischer Stoffe sammeln.

Kaliumchromat

R 49-46-36/37/38-43-50/53, S 53-45-60-61

Gefahrensymbole: Giftig (T), umweltgefährlich (N)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen; dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen; Freisetzung in die Umwelt vermeiden; besondere Anweisungen einholen/ Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

Gesundheitliche Gefahren: Kann Krebs erzeugen beim Einatmen; kann vererbare Schäden verursachen; reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut; Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich; sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

Entsorgung: In Wasser lösen und mit Natriumthiosulfatlösung umsetzen. Anschließend gegebenenfalls pH 6-8 einstellen und im Behältern für Spül- und Waschwässer sammeln.

Kaliumoxalat

R 21/22, S 24/25

Gefahrensymbol: Gesundheitsschädlich (Xn)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.

Gesundheitliche Gefahren: Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.

Entsorgung: In Wasser lösen, gegebenenfalls pH 6-8 einstellen und im Behältern für Spül- und Waschwässer sammeln.

Kryptofix® 2.2.1D/ 2.2.2D (50%ige Lösungen in Toluol)

R 11-20, S 16-25-29-33

Gefahrensymbole: Leichtentzündlich (F), gesundheitsschädlich (Xn)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; Berührung mit den Augen vermeiden; nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.

Gesundheitliche Gefahren: Leichtentzündlich, gesundheitsschädlich beim Einatmen.

Entsorgung: Im Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel und Lösungen organischer Stoffe sammeln.

Methanol

R 11-23/24/25-34-39/23/24/25, S 7-16-36/37-45

Gefahrensymbole: Giftig (T), leichtentzündlich (F)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Behälter dicht geschlossen halten; von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.

Gesundheitliche Gefahren: Leichtentzündlich; giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut; ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

Entsorgung: Im Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel und Lösungen organischer Stoffe sammeln.

Natriumarsenat

R 45-23/25-50/53, S 53-45-60-61

Gefahrensymbole: Giftig (T), umweltgefährlich (N)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen; bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen und wenn möglich das Etikett vorzeigen; dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen; Freisetzung in die Umwelt vermeiden; besondere Anweisungen einholen/ Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

Gesundheitliche Gefahren: Kann Krebs erzeugen; giftig beim Einatmen und Verschlucken; sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben; giftig beim Einatmen und Verschlucken.

Entsorgung: In Wasser lösen und im Behältern für schwermetallhaltige Salzlösungen sammeln.

Natriumarsenit

R 45-23/25-50/53, S 53-20/21-28-45-60-61

Gefahrensymbol: Giftig (T), Umweltgefährlich (N)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen; bei der Arbeit nicht essen, trinken und rauchen; bei Berührung mit der Haut sofort mit viel Wasser abwaschen; bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen und wenn möglich das Etikett vorzeigen; dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen; Freisetzung in die Umwelt vermeiden; besondere Anweisungen einholen/ Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

Gesundheitliche Gefahren: Kann Krebs erzeugen; giftig beim Einatmen und Verschlucken; sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben; giftig beim Einatmen und Verschlucken.

Entsorgung: In Wasser lösen und im Behältern für schwermetallhaltige Salzlösungen sammeln.

Natriumcarbonat

R 36, S 22-26

Gefahrensymbol: Reizend (Xi)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Staub nicht einatmen; bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

Gesundheitliche Gefahren: Reizt die Augen.

Entsorgung: In Wasser lösen, gegebenenfalls pH 6-8 einstellen und im Behältern für Spül- und Waschwässer sammeln.

Natriumdisulfit

R 22-31-37-41, S 26-39

Gefahrensymbol: Gesundheitsschädlich (Xn)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; Schutzbrille/ Gesichtsschutz tragen.

Gesundheitliche Gefahren: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken; entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase; reizt die Atmungsorgane; Gefahr ernster Augenschäden.

Entsorgung: In Wasser lösen, gegebenenfalls pH 6-8 einstellen und im Behältern für Spül- und Waschwässer sammeln.

Natriumalkylsulfonate

R 36/38, S -

Gefahrensymbol: Reizend (Xi)

Allgemeine Sicherheitsratschläge:

Gesundheitliche Gefahren: Reizt die Augen und die Haut.

Entsorgung: Im Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel und Lösungen organischer Stoffe sammeln.

Natriumfluorid

R 25-32-36/38, S 22-36-45

Gefahrensymbol: Giftig (T)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Staub nicht einatmen; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.

Gesundheitliche Gefahren: Giftig beim Verschlucken; entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase; reizt die Augen und die Haut.

Entsorgung: In Wasser lösen und Fluorid mit Calciumcarbonat als Calciumfluorid ausfällen. Den Niederschlag im Behältern für Filter- und Aufsaugmassen sammeln. Das Filtrat gegebenenfalls auf pH 6-8 einstellen und im Behältern für Spül- und Waschwässer sammeln.

Natriumnitrat

R 8-22-36, S 22-24-41

Gefahrensymbol: Brandfördernd (O), gesundheitsschädlich (Xn)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Staub nicht einatmen; Berührung mit der Haut vermeiden; Explosions- und Brandgase nicht einatmen.

Gesundheitliche Gefahren: Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen; gesundheitsschädlich beim Verschlucken; reizt die Augen.

Entsorgung: In Wasser lösen, gegebenenfalls pH 6-8 einstellen und im Behältern für Spül- und Waschwässer sammeln.

Natriumnitrit

R 8-25-50, S 45-61

Gefahrensymbole: Giftig (T), brandfördernd (O), umweltgefährlich (N)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen; Freisetzung in die Umwelt vermeiden; besondere Anweisungen einholen/ Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

Gesundheitliche Gefahren: Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen; giftig beim Verschlucken; sehr giftig für Wasserorganismen.

Entsorgung: In Wasser lösen, gegebenenfalls pH 6-8 einstellen und im Behältern für Spül- und Waschwässer sammeln.

Natriumsulfid

R 31-34-50, S 26-45-61

Gefahrensymbol: Ätzend (C), umweltgefährlich (N)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen; Freisetzung in die Umwelt vermeiden; besondere Anweisungen einholen/ Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

Gesundheitliche Gefahren: Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase; verursacht Verätzungen; sehr giftig für Wasserorganismen.

Entsorgung: In Wasser lösen und durch Rühren mit einem Überschuß Natriumhypochloritlösung oxidieren. Anschließend das überschüssige Oxidationsmittel mit Natriumthiosulfatlösung reduzieren. Gegebenenfalls pH 6-8 einstellen und im Behältern für Spül- und Waschwässer sammeln.

Propanol

R 11-36-67, S 7-16-24-26

Gefahrensymbol: Leichtentzündlich (F), reizend (Xi)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Behälter dicht geschlossen halten; von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen; Berührung mit der Haut vermeiden; bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; Schutzbrille/ Gesichtsschutz tragen.

Gesundheitliche Gefahren: Leichtentzündlich; Gefahr ernster Augenschäden; Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

Entsorgung: Im Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel und Lösungen organischer Stoffe sammeln.

Schwefelsäure

R 35, S 26-30-45

Gefahrensymbol: Ätzend (C)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; niemals Wasser hinzugießen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.

Gesundheitliche Gefahren: Verursacht schwere Verätzungen.

Entsorgung: Im Behältern für schwefelsaure anorganische Säuren sammeln.

Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAOH)

R 34, S 26-36/37/39-45

Gefahrensymbol: Ätzend (C)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren; bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/ Gesichtsschutz tragen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.

Gesundheitliche Gefahren: Verursacht Verätzungen.

Entsorgung: In Wasser lösen, gegebenenfalls pH 6-8 einstellen und im Behältern für Spül- und Waschwässer sammeln.

Tetramethylharnstoff (TMU)

R 61-E22, S 53-24/25-37-45

Gefahrensymbol: Giftig (T)

Allgemeine Sicherheitsratschläge: Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen; Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden; geeignete Schutzhandschuhe tragen; bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.

Gesundheitliche Gefahren: Kann das Kind im Mutterleib schädigen; auch gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

Entsorgung: In Wasser lösen und zur Deaktivierung aus einem Tropftrichter unter starkem Rühren in eine konzentrierte, eisgekühlte Ammoniaklösung tropfen. Gegebenenfalls pH 6-8 einstellen und im Behältern für Spül- und Waschwässer sammeln.

5.3 Reinigung der verwendeten Geräte

Um Kontaminationen der Proben zu vermeiden werden die verwendeten Geräte speziell gereinigt.

Glasgeräte werden zuerst mit alkalischen Detergentien gereinigt und anschließend mehrere Male mit Reinstwasser gespült.

30mL-Polypropylenflaschen werden mehrere Stunden in einem Detergentienbad gekocht. Nach gründlichem Spülen mit Reinstwasser werden sie in der Cleanbench getrocknet und anschließend in PE-Beuteln eingeschweißt.

Probennahmegeräte werden am Probennahmepunkt zusätzlich mit dem örtlichen Wasser konditioniert.

5.4 Arbeitsvorschriften

5.4.1 Analysenverfahren zur Bestimmung anionischer Spezies in Sedimentkernen

Probennahme der Sedimentkerne

Bei der 2./3. und 5. landgestützten Oderprobennahme im November 1997, Mai 1998 und Mai 2000 wurden Sedimentkerne im Bühnenfeld der Oder bei Urad gezogen.

Ein Vergleich der genauen Ortsbestimmung mit GPS:

- November 1997: N52°14'38,41'' E14°42'24,79'';
- Mai 1998: N52°14'37,46'' E14°42'24,78'';
- Mai 2000: N52°14'37,47'' E14°42'25,30''

zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Probennahmepunkte.

Sedimentproben werden mit einem Probennehmer, in den ein Plexiglasrohr mit einer Länge von 40 bis zu 60 cm, einem Innendurchmesser von 10 bis 15 cm und einer Wandstärke von 0.5 bis 1 cm gespannt ist, gezogen.

Nach der Probennahme werden die Rohre mit einem festsitzenden Stopfen zunächst unten und danach oben luftdicht verschlossen und gegen Tageslicht geschützt.

Wie in Abbildung 121 zu erkennen ist, sind die oberen ca. 20 cm des Plexiglasrohres mit dem überstehenden Oderwasser gefüllt.



Abbildung 121: Ein aus dem Bühnenfeld der Oder bei Urad gezogenes Sedimentprofil im Plexiglasrohr

Sedimentkerne werden im Laborwagen in Sedimentscheiben geschnitten, indem der Sedimentkern Stück für Stück mit Hilfe eines Stempels aus dem Plexiglasrohr zur unteren Öffnung herausdrückt wird. Die einzelnen Sedimentschichten werden mit einer Dicke von 1-2 cm mit einem Teflonspatel abgetrennt.

Isolierung des Porenwassers

Die Trennung des Porenwassers vom Sediment erfolgt in einer Glove-Box unter Argon-Atmosphäre, um die Oxidation der vorhandenen anoxischen Sedimentschichten im Kern zu verhindern.

Mit einer Porenwasserpresse wird das Porenwasser durch Auspressen von Sedimentscheiben mit Stickstoff bei einem Überdruck von 1 bar gewonnen.

Jeder Tefloneinsatz der Porenwasserpresse besitzt eine runde Vertiefung, in dessen Mitte ein Ablauf für das Porenwasser angebracht ist. Das Ende des Ablaufes befindet sich an der Seite, wo zum Beispiel eine Spritze eingesetzt werden kann, um das Porenwasser aufzufangen. Auch an der Seite ist ein schmales Rohr für die Stickstoffzuführung vorhanden. In die runde Vertiefung des Tefloneinsatzes wird eine Sedimentschicht eingebracht, nachdem ein Membranfilter auf dem Boden des Einsatzes befestigt wurde. Die Filtrierung des Porenwassers erfolgt durch Cellulose-Acetat-Membranfilter mit einem Durchmesser von 110 cm und einer Porengröße von 0.2 µm um Schwebteilchen und ungelöste Stoffe aus der Probe zu entfernen [139, 140]. Das Porenwasser wird in Polypropylenspritzen aufgefangen. Auf diese Weise werden pro Sedimentschicht bei einer Preßzeit von einer Stunde drei bis dreißig mL Porenwasser gewonnen. Aus maximal zwanzig Sedimentschichten wird gleichzeitig Porenwasser gepreßt.

Probenlagerung

Die Stabilität insbesondere der Arsenspezies ist in aquatischen Kompartimenten durch die Möglichkeit chemischer und biochemischer Reaktionen begrenzt. Die Lagerung der Porenwasserproben erfolgt im Dunkeln [401] bei -20°C [402] in Polypropylenflaschen, da sonst Arsenit zu Arsenat oxidiert wird [403, 404]. Die Gefäße werden vollständig mit den Wasserproben gefüllt, um einen unnötigen Kontakt mit Luft zu vermeiden.

Ionenchromatographische Anionenbestimmung

Zur Herstellung der Eluenten werden Eluentenkonzentrat verwendet.

Herstellung des Eluentenkonzentrats für die Ionenaustausch-Chromatographie:

2.9 g NaHCO₃ und 3.8 g Na₂CO₃ werden in einem 100 mL-Meßkolben eingewogen und dieser bis zur Marke mit Reinstwasser aufgefüllt.

Dieses Eluentenkonzentrat ist gekühlt mehrere Monate haltbar.

Herstellung des Eluenten (1.7 mM/L NaHCO₃ -/1.8 mM/L Na₂CO₃-Lösung) für die Ionenaustausch-Chromatographie:

5 mL des Eluentenkonzentrats werden in einem 1000 mL-Meßkolben vorgelegt und dieser bis zur Marke mit Reinstwasser aufgefüllt. Die Lösung wird in einen 2 L-Eluentenbehälter überführt und 20 Minuten im Ultraschallbad entgast.

Das Entgasen des Eluenten ist notwendig, weil die gelösten Gase sonst durch den Druck im IC-System aus dem Eluenten austreten und Gasblasen bilden, die die Reproduzierbarkeit der Trennungen beeinträchtigen [405].

Herstellung der Eluentenkonzentrate für die Ionenpaar-Chromatographie:

27.66 g NaOH * H₂O bzw. 5.60 g LiOH werden in einem 50 mL-Meßkolben eingewogen und dieser bis zur Marke mit Reinstwasser aufgefüllt.

Ein besonderes Problem bei der Verwendung von Hydroxid eluenten ist die Herstellung von exakten Eluentkonzentrationen, da Carbonat durch atmosphärisches Kohlendioxid in den Eluenten eingetragen wird. Deshalb werden zunächst die nahezu carbonatfreien Eluentenkonzentrate hergestellt und zusätzlich einige Tage stehen gelassen, damit sich Natriumcarbonat absetzt [406, 407, 408].

Herstellung der Eluenten (20 mM NaOH- und LiOH-Lösung):

2.1 bzw. 15 mL des Eluentenkonzentrats werden in einem 1000 mL-Meßkolben vorgelegt und dieser bis zur Marke mit Reinstwasser aufgefüllt. Die Lösung wird in einen 2 L-Eluentenbehälter überführt und 20 Minuten im Ultraschallbad entgast.

Trennung und Analyse der Anionen:

Nachdem die Eluentenbehälter angeschlossen sind, wird der Ionenchromatograph inklusive Suppressor, Kompressor und Computer angestellt. Danach wird der Pumpenkopf entlüftet. Anschließend wird der Ionenchromatograph mindestens eine viertel Stunde vor der ersten Messung laufen gelassen, damit die Basislinie während der Messungen stabil bleibt.

50 µL der zu analysierenden Probe werden in das Probenaufgabeventil injiziert. Die Methode mit den Meßparametern (Meßzeit: 10 min bzw. 90 min; Kalibrierwerte siehe Kapitel 3.1.2.3 und 3.1.3.8) wird geladen und die Messung mit der Software PeakNet gestartet. Die Auswertung der Spektren erfolgt ebenfalls mit der Software.

Trennung von Arsenit und Arsenat

Ein Aliquot der arsenithaltigen Lösung wird mit der gleichen Menge an frischem Königswasser (3:1 HCl: HNO₃-Mischung) versetzt, gut geschüttelt und die Lösung anschließend in einem

heißen Wasserbad bis zur Trockene eingedampft. Das resultierende Arsenat wird im Eluenten gelöst und in den Ionenchromatographen injiziert.

5.4.2 Photometrische Anionenbestimmung

Analyse von Chlorid mit der Quecksilberthiocyanat-Methode:

(Meßbereich: 0-20 mg/L Cl^-)

Für Chlorid wird die gespeicherte Programmnummer 70 eingegeben und danach laut Anzeige der Wellenlängenbereich auf 455 nm eingestellt. Anschließend wird eine Küvette mit 25 mL Probelösung und eine andere Küvette mit 25 mL Reinstwasser (Blindprobe) gefüllt. Dann wird nacheinander 2.0 mL Quecksilberthiocyanatlösung und 1.0 mL Eisen-(III)-Lösung in jede Küvette pipettiert und hinterher jeweils gut vermischt. Wenn Chlorid vorhanden ist, entwickelt sich eine orange Farbe.

Nach einer Reaktionszeit von 2 Minuten wird zuerst die Blindprobe, um den Nullwert einzustellen, und danach die vorbereitete Probe in den Lichtschacht gestellt und vermessen. Das Ergebnis wird in mg/L angegeben.

Zum Nachweis der Genauigkeit wird eine 10.0 mg/L Chlorid-Standardlösung anstelle der Probelösung verwendet.

Analyse von Nitrit-Stickstoff mit der Diazotierungsmethode:

(Meßbereich: 0-0.3 mg/L NO_2^-)

Für Nitrit wird die gespeicherte Programmnummer 371 eingegeben und danach laut Anzeige der Wellenlängenbereich auf 507 nm eingestellt. Anschließend werden 25 mL Probelösung in eine Küvette gefüllt. Der Inhalt eines Nitrit-Reagenz-Powder-Pillows wird dazu gegeben, ein Stopfen auf die Küvette gesetzt und geschüttelt. Wenn Nitrit-Stickstoff vorhanden ist, entwickelt sich eine rosa Farbe.

Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten wird eine zweite Küvette mit 25 mL Probelösung (Blindprobe) gefüllt, in den Lichtschacht gestellt und vermessen um den Nullwert einzustellen. Danach wird die vorbereitete Probe in den Lichtschacht gestellt und ebenfalls vermessen. Das Ergebnis wird in mg/L angegeben.

Zum Nachweis der Genauigkeit wird anstelle der Probelösung eine 0.10 mg/L Nitrit-Stickstoff-Standardlösung verwendet.

Analyse von Nitrat-Stickstoff mit der Cadmium-Reduktionsmethode:

(Meßbereich: 0-4.5 mg/L NO_3^-)

Für Nitrat wird die gespeicherte Programmnummer 353 eingegeben und danach laut Anzeige der Wellenlängenbereich auf 400 nm eingestellt. Anschließend wird eine Küvette mit 25 mL

Probelösung und eine zweite Küvette mit 25 mL Reinstwasser (Blindprobe) gefüllt. In jede Küvette wird der Inhalt eines Nitrat-Reagenz-Powder-Pillows dazu gegeben, ein Stopfen auf die Küvetten setzt und eine Minute lang geschüttelt. Wenn Nitrat-Stickstoff vorhanden ist, entwickelt sich eine Bernstein-Farbe.

Nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten wird zuerst die Blindprobe und anschließend die vorbereitete Probe in den Lichtschacht gestellt und vermessen. Das Ergebnis wird in mg/L angegeben.

Zum Nachweis der Genauigkeit wird anstelle der Probelösung eine 1.0 mg/L Nitrat-Stickstoff-Standardlösung vermessen.

Analyse von Orthophosphat mit der Ascorbinsäure-Methode:

(Meßbereich: 0-2.5 mg/L PO_4^{3-})

Für Phosphat wird die gespeicherte Programmnummer 490 eingegeben und danach laut Anzeige der Wellenlängenbereich auf 890 nm eingestellt. Anschließend wird eine Küvette mit 25 mL Probelösung gefüllt. Der Inhalt eines Phosphat-Reagenz-Powder-Pillows wird dazu gegeben, ein Stopfen auf die Küvette gesetzt und geschüttelt. Wenn Phosphat vorhanden ist, entwickelt sich eine blaue Farbe.

Nach einer Reaktionszeit von 2 Minuten wird eine zweite Küvette mit 25 mL Probelösung (Blindprobe) gefüllt, in den Lichtschacht gestellt und vermessen um den Nullwert einzustellen. Danach wird die vorbereitete Probe in den Lichtschacht gestellt und ebenfalls vermessen. Das Ergebnis wird in mg/L angegeben.

Außerdem wird ein Reagenzblindwert mit 25 mL Reinstwasser anstelle der Probelösung bestimmt. Dieser wird bei allen Bestimmungen mit derselben Charge Phosphat-Reagenz-Powder-Pillows abgezogen.

Zum Nachweis der Genauigkeit wird anstelle der Probelösung eine 1.0 mg/L Phosphat-Standardlösung verwendet.

Analyse von Sulfat mit der Trübungsmethode:

(Meßbereich: 0-70 mg/L SO_4^{2-})

Für Sulfat wird die gespeicherte Programmnummer 680 eingegeben und danach laut Anzeige der Wellenlängenbereich auf 450 nm eingestellt. Anschließend wird eine Küvette mit 25 mL Probelösung gefüllt. Der Inhalt eines Sulfat-Reagenz-Powder-Pillows wird dazu gegeben, ein Stopfen auf die Küvette gesetzt und gut vermischt. Wenn Sulfat vorhanden ist, entwickelt sich eine weiße Trübung.

Nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten wird eine zweite Küvette mit 25 mL Probelösung (Blindprobe) gefüllt, in den Lichtschacht gestellt und vermessen, um den Nullwert einzustellen. Danach wird die vorbereitete Probe in den Lichtschacht gestellt und ebenfalls vermessen. Das

Ergebnis wird in mg/L angegeben. Zum Nachweis der Genauigkeit wird anstelle der Probelösung eine 50 mg/L Sulfat-Standardlösung verwendet.

6 Zusammenfassung

Anionen spielen in aquatischen Kompartimenten einerseits als Nährstoffe (z. B. Nitrit, Nitrat, Phosphat und Sulfat) und andererseits als Toxine (z. B. Arsenit und Arsenat) eine bedeutende Rolle.

Aufgrund der großen Unterschiede in Toxizität und Mobilität liefert die reine Elementanalytik nur unzureichende Aussagen. Für die Beurteilung des Gefährdungspotentials ist die Kenntnis der jeweils vorliegenden anionischen Spezies von erheblicher Bedeutung. Dies gilt in besonderem Maße für die toxischen Arsenspezies, Arsenit und Arsenat sowie Monomethylarsenat (MMA) und Dimethylarsenat (DMA).

Zu ihrer sicheren Bestimmung innerhalb komplexer Anionengemische in natürlichen Wasserproben wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein neuartiges, praxisgerechtes Analysenverfahren entwickelt.

6.1 Entwicklung der speziellen Ionenpaar-Chromatographie

Für die Trennung der anionischen Spezies wurde die Ionenchromatographie und für ihre online Detektion die Leitfähigkeitsmessung eingesetzt. Vor allem die zur Multispeziesanalyse von Anionen im Spurenbereich fast ausschließlich eingesetzten Ionenaustausch- und Ionenpaar-Chromatographien wurden vergleichend bewertet. Dabei erwies sich die klassische Ionenaustausch-Chromatographie insbesondere bei der Bestimmung anionischer Arsenspezies als nicht leistungsstark genug, weil chemisch ähnliche Anionen wie Phosphat und Arsenat sowie die alkylierten Verbindungen der Arsensäuren nicht getrennt werden.

Deshalb wurde ein Analysenverfahren auf Basis der Ionenpaar-Chromatographie mit alkylsubstituierten, makrozyklischen Aminopolyethern entwickelt. Dabei bilden Alkalikationen aus dem Eluentenstrom Komplexe mit den makrozyklischen Polyethern. Das Prinzip der Anionentrennung beruht auf den Wechselwirkungen zwischen den Analytionen und den positiv geladenen Makrozyklus-Kation-Komplexen.

Das entwickelte Analysenverfahren zeichnet sich gegenüber der klassischen Ionenaustausch-Chromatographie durch drei weitere variable Designparameter aus. Dies sind die Variation des makrozyklischen Polyethers, der Wechsel des Kations und die dadurch geänderten Makrokation-Anion-Wechselwirkungen sowie der Einsatz organischer und anorganischer Additive.

Für die Trennung anionischer Spezies wurde chemisch inertes, mechanisch stabiles, hochpolymeres Ethylvinylbenzol-/Divinylbenzol-Trägermaterial mit kleiner Partikelgröße (5 µm), wie es in NS1-Säulen von Dionex zur Verfügung steht, als Trägermaterial eingesetzt, um bei großer Auflösung kurze Analysenzeiten und hohe pH-Stabilität zu ermöglichen. Die Beladung des Trägermaterials mit decylsubstituiertem, bityklischen Aminopolyether [2.2.2]_D

erwies sich als am besten geeignet. Für die Präparation der Säule mit dem Kryptanden bewährte sich zwar das von J. D. Lamb eingeführte Beladungsprinzip [206, 321], es mußte aber aufgrund der geringen Haltbarkeit der Beladung von wenigen Tagen weiterentwickelt werden. Durch Optimierung der Säulenpräparationsprozedur und des Regenerierungszyklus wurde eine Stabilitätssteigerung der Beladung von wenigen Tagen auf mindestens 5 Monate erreicht.

Mobile Phasen, die Natriumionen enthalten, erlauben Anionentrennungen an dem [2.2.2]_D-beladenen Trägermaterial mit guten Auflösungen. Dabei bewirken höher konzentrierte Eluenten kürzere Retentionszeiten der anionischen Spezies. Bei konzentrierteren Lösungen > 25 mM NaOH wird die Auflösung allerdings schlechter. Die Einflüsse auf die Anionenretention durch Steigerung der Flußrate und der Temperatur sind im Gegensatz zur Variation der Art und Konzentration der mobilen Phase nur sehr begrenzt.

Von den untersuchten organischen Additiven führen in geringem Maße Propanol und in größerem Maße Ethanol und Methanol mit zunehmender Lösungsmittelpolarität zur Verkürzung von Retentionszeiten. Sie stabilisieren Anionen und Kationen durch Solvataion. Dadurch werden die Wechselwirkungen zwischen dem Makrozyklus-Kation-Komplex und den Anionen geringer, so daß die Anionen schneller eluiert werden. Dipolar aprotische Additive wie Acetonitril, DMSO, DMF und TMU bewirken dagegen keine Verringerungen der Retentionszeiten. Aufgrund des Fehlens ausreichend acider Wasserstoffatome werden Anionen nur durch die im Vergleich zu Wasserstoffbrückenbindungen wesentlich schwächeren Dispersionskräfte solvatisiert. Die Wechselwirkungen zwischen Makrozyklus-Kation-Komplex und Anionen werden stärker, so daß die Anionen später eluiert werden. Von den organischen Additiven besitzt Methanol den größten Einfluß auf das Retentionsverhalten von Anionen, allerdings darf der maximale Eluentanteil nur 10 % betragen, da es sonst zu einem Herunterwaschen der Säulenbeladung kommt.

Neben den organischen Additiven stellen die bisher in der speziellen Ionenpaar-Chromatographie noch nicht eingesetzten anorganischen Additive einflußreiche Designparameter dar. Insbesondere der Zusatz von Natriumcarbonat ermöglicht die:

- Verkürzung der Analysenzeiten durch Verringerung der Anionenretentionszeiten,
- Verminderung der Retentionszeitendifferenz zwischen Anionen mit verschiedenen Valenzen und
- Trennung relevanter chemisch ähnlicher Substanzen (z. B. Arsenat und Phosphat).

Carbonat stellt einen kleinen zweizähligen Liganden dar, der die Möglichkeit besitzt, gleichzeitig Wechselwirkungen zu zwei Makrozyklus-Kation-Komplexen aufzubauen. Er

verdrängt dadurch die Analytionen in differenzierter (retentionszeitenverändernder) Weise. Die Veränderung des Systems durch Carbonat wurde auch bei der ^{18}F -Markierung von Aliphaten durch nucleophile Substitution [228] und Aromaten durch Balz-Schiemann-Reaktion [381] beobachtet.

Durch den Wechsel des Kations während eines Gradientenlaufs und die dadurch geänderten Makrokation-Anion-Wechselwirkungen lassen sich insbesondere „weiche“ Anionen wie Iodid, Thiocyanat und die alkylierten, anionischen Arsenspezies MMA und DMA, die sehr starke Dispersionswechselwirkungen zum Makrokation aufbauen und daher normalerweise nur sehr schwer bis gar nicht in solchen Systemen eluierbar sind, am Ende der Gradientenelution eluieren und sicher trennen. Durch anorganische und organische Additive in Kombination mit Gradientenelutionen lassen sich auch chemisch ähnliche anionische Spezies sowie komplexeste Anionengemische ohne weiteres trennen. Dabei erwies sich ein linearer 20 mM NaOH/ 20 mM LiOH-Gradient während 20 Minuten mit 5 mM Natriumcarbonat als Zusatz als optimal. Dieser ermöglicht u. a. die Bestimmung aller relevanten wasserlöslichen, in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegenden, unterschiedlich toxischen, anionischen Arsenspezies. Die anorganischen Arsenformen As (III) (Arsenit) und As (V) (Arsenat) sowie die organischen Arsenverbindungen Monomethylarsenat (MMA) und Dimethylarsenat (DMA) sind neben den Standardanionen quantifizierbar.

6.2 Anwendbarkeit der entwickelten speziellen Ionenpaar-Chromatographie

Die Eignung des entwickelten Analyseverfahrens wurde prototypisch anhand der Analyse unterschiedlich belasteter Wässer wie Grund- und Trinkwasser, Porenwasser aus Sedimenten sowie Grubenwasser aus dem Erzgebirge demonstriert.

Dabei ließ sich zeigen, daß auch geringe Mengen anionischer Spezies wie Fluorid, Nitrat und Phosphat in gering belasteten Wässern wie z. B. Grund- und Trinkwasser ohne Probleme nachweisbar sind.

Die Analyse von Tiefenprofilen des Porenwassers aus Sedimentkernen eines Bühnenfeldes im Unterlauf der Oder bei Urad (OR 29 AU) zeigte, daß auch geringe Mengen Phosphat und Arsenat neben höheren Sulfatkonzentrationen problemlos nachweisbar sind.

Insgesamt ist die Nährstoffbelastung im untersuchten Porenwasser der Odersedimentkerne hoch und liegt oberhalb polnischer und deutscher Qualitätsziele. Quellen sind die Landwirtschaft sowie kommunale und industrielle Punktquellen.

Die Nitrat- und Sulfat-Gehalte im Zeitraum von November 1997 bis Mai 2000 legten die Vermutung nahe, daß es sich bei den untersuchten Sedimentkernen um umgelagerte Sedimente handelte, was durch die große Flut im Jahr 1997 zu erklären ist. Das Sedimentprofil vom Mai 2000 zeigte, daß der Einfluß nach drei Jahren stark abnimmt.

Schließlich konnte mit der Grubenwasseranalyse aus dem Erzgebirge gezeigt werden, daß die entwickelte Analysenmethode auch die sichere Bestimmung wasserlöslicher, anionischer Arsenspezies neben Standardanionen in dieser komplexen, belasteten Matrix erlaubt.

7 Literatur

- [1] H.-D. Knauth, F. Schroeder, in: H. Kausch, Sonderforschungsbereich 327-Tide-Elbe, (Hrsg.), *Die Unterelbe, natürlicher Zustand und Veränderungen durch den Menschen*, ISSN 0344-9629, Zentrum für Meeres- und Klimaforschung, Hamburg (1991)
- [2] J. Erfkamp, A. Müller, *Chemie in unserer Zeit* **24** (1990) 267
- [3] GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit (Hrsg.), *gsf mensch und umwelt, Spezialausgabe Wasser* **9** (1994) 5ff
- [4] J. Weiß, *Ionenchromatographie*, Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage (1991) 1
- [5] J. Weiß, D. Jensen, A. Sawert, *Labor Praxis* **2** (1993) 36
- [6] H. Small, *Analytical Chemistry* **55** (1983) 235A
- [7] T. M. Florence, *Talanta* **29** (1982) 345
- [8] J. Weiß, *Chemie für Labor und Betrieb* **34** (1983) 293
- [9] F. Wagner, P. Valent, H. W. Nürnberg, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* **320** (1985) 470
- [10] E. D. Schulze, O. L. Lange, *Chemie in unserer Zeit* **24** (1990) 117
- [11] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1053
- [12] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **100** (1988) 91
- [13] G. Müller, *Umschau* **81** (15) (1981) 455
- [14] W. Schröder, A. Daschkeit, *UWSF-Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* **6** (3) (1994) 139
- [15] R. Demuth, *Chemie und Umweltbelastung*, Moritz Verlag, Frankfurt/ Main (1992) 163
- [16] F. A. Klötzli, *Ökosysteme*, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 3. Auflage (1993) 284
- [17] P. J. Craig (Ed.), *Organometallic Compounds in the Environment*, Longman, New York (1986)
- [18] P. J. Craig, in: M. Bernhard, F. E. Brinckmann, P. J. Sadler (Eds.), *The Importance of Chemical „Speciation“ in Environmental Processes*, Springer-Verlag, Berlin (1986) 443
- [19] B. Michalke, *Fresenius J. Anal. Chem.* **363** (1999) 439
- [20] M. Bernhard, F. E. Brinckmann, K. J. Irogolic, in: M. Bernhard, F. E. Brinckmann, P. J. Sadler (Eds.), *The Importance of Chemical „Speciation“ in Environmental Processes*, Springer-Verlag, Berlin (1986) 7

-
- [21] J. Szpunnar, R. Lobinski, *Fresenius J. Anal. Chem.* **363** (1999) 550
- [22] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart (1991) 246ff
- [23] Y. Kurokawa, Y. Maekawa, M. Takahashi, Y. Hayashi, *Environ. Health Perspect.* **87** (1990) 309
- [24] U. Böhme, W. Schmidt, P. G. Dietrich, A. Matschi, F. Sacher, H.-J. Brauch, *Fresenius J. Anal. Chem.* **357** (1997) 629
- [25] G. Schminke, A. Seubert, *J. Chromatogr. A* **890** (2000) 295
- [26] F. Sacher, W. Schmidt, U. Böhme, H.-J. Brauch, *gwf Wasser Abwasser* **138** (1997) 199
- [27] L. Romele, M. Achilli, *Analyst* **123** (1998) 291
- [28] F. Sacher, A. Matschi, H.-J. Brauch, *Acta hydrochim. Hydrobiol.* **23** (1995) 26
- [29] R. J. Joyce, H. S. Dhillon, *J. Chromatogr. A* **671** (1994) 165
- [30] A. R. Elwaer, C. W. McLeod, K. C. Thompson, *Anal. Chem.* **72** (2000) 5725
- [31] Y. Ono, I. Somija, S. Mohri, *Ozone Sci. Eng.* **16** (1994) 443
- [32] World Health Organization, *Guidelines for drinking water quality*, Genf, Second Edition (1993)
- [33] Commission of the European Communities, *Council directive concerning the quality of water intended for human consumption*, Council Directive 98/83/EC, Commission of the European Union, Brüssel (1998)
- [34] Trinkwasser-Verordnung vom 28.5.2001 (BGBl. I Nr. 24, S. 959)
- [35] H. Breuer, *Atlas zur Chemie*, Band 1 und 2, Deutscher Taschenbuch Verlag, München, 2. Auflage (1985) 187
- [36] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 101. Auflage (1995) 669
- [37] W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry - An introduction emphasising chemical equilibrium in natural water*, John Wiley & Sons, New York (1981) 454
- [38] P. Karlson, *Biochemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 13. Auflage (1988) 350
- [39] D. Heinrich, M. Hergt, *Atlas zur Ökologie*, Deutscher Taschenbuch Verlag, München (1990) 35
- [40] Trinkwasser-Verordnung vom 5.12.1990 (BGBl. I, S. 2612) und Berichtigung vom 23.1.1991 (BGBl. I, S. 227)
-

- [41] M. J. Marqués, A. Salvador, A. Morales-Rubio, M. de la Guardia, *Fresenius J. Anal. Chem* **367** (2000) 601
- [42] M. Piscator, in: M. Bernhard, F. E. Brinckmann, P. J. Sadler, *The Importance of Chemical „Speciation“ in Environmental Processes*, Springer Verlag, Berlin (1986) 59
- [43] R. A. Minear, L. H. Keith, *Water Analysis* Vol. 1, Academic Press, New York (1982) 8ff
- [44] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, Verlag Chemie, Weinheim (1990) 1298
- [45] J. Falbe, M. Regnitz (Hrsg.), *Römpp Chemie Lexikon*, Band 1- 6, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 10. Auflage (1999)
- [46] Umweltbundesamt, *Was Sie schon immer über Umweltchemikalien wissen wollten*, Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart (1990)
- [47] Wasserchemische Gesellschaft - Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker zusammen mit dem Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im Deutschen Institut für Normung e. V. (DIN), *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Physikalische, chemische, biologische und bakteriologische Verfahren*, Beuth Verlag, Berlin, 50. Lieferung (2001)
- [48] S. Tsunogai, T. Sase, *Deep Sea Research* **16** (1969) 489
- [49] S. Chandramouleeswaran, B. Vijayalakshmi, S. Kartihkeyan, T. P. Rao, C. S. P. Iyer, *Mikrochimica Acta* **128** (1998) 75
- [50] R. Fuge, C. C. Johnson, *Environ. Geochem. Health* **8** (1986) 31
- [51] A. C. M. Brandao, W. W. Buchberger, E. C. V. Butler, P. A. Fagan, P. R. Haddad, *Journal of Chromatography A* **706** (1995) 271
- [52] V. Fournier-Bidoz, P. Foster, J. M. Quinault, *Analisis* **20** (1992) 627
- [53] K. Oguma, K. Kitada, R. Kuroda, *Mikrochimica Acta* **110** (1993) 71
- [54] K. Ito, *Analytical Chemistry* **69** (1997) 3628
- [55] Y. Bichsel, U. von Gunten, *Analytical Chemistry* **71** (1999) 34
- [56] L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Stuttgart (1991) 617ff
- [57] K. H. Kornatzki, P. Koppe, *Vom Wasser* **56** (1981) 75
- [58] F. Seel, *Chemie in unserer Zeit* **22** (1988) 9
- [59] Fleisch-Verordnung vom 15.03.1988, BGBl. 1, S. 482

-
- [60] W. Fresenius, K. E. Quentin, W. Schneider, *Water Analysis*, Springer Verlag, Berlin (1988)
- [61] G. Pommer, T. Diez, *UWSF - Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* **6** (2) (1994) 99
- [62] R. Herrmann, in: O. Hutzinger (Ed.), *The handbook of environmental chemistry*, Vol.1, Springer-Verlag, Berlin (1988) 1
- [63] D. Müller, V. Kirchesch, *Vom Wasser* **57** (1981) 199
- [64] D. G. Brookins, *E_H-pH Diagrams for Geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin (1988) 24
- [65] D. Gleisberg, *Chemie in unserer Zeit* **22** (1988) 201
- [66] T. Kempf, M. Sonneborn, *Vom Wasser* **57** (1981) 83
- [67] M. B. David, M. J. Mitchell, *Limnological Oceanography* **30** (1985) 1196
- [68] J. Gailer, K. J. Irgolic, *Journal of Chromatography A* **730** (1996) 219
- [69] M. Burguera, J. L. Burguera, *Talanta* **44** (1997) 1581
- [70] B. Gosio, *Chem. Ber.* **1897** (1897) 1024
- [71] D. Biginelli, *Gazz. Chim. Ital.* **31** (1901) 58
- [72] F. C. Challenger, A. H. Rawlings, *J. Chem. Soc. London* **1936** (1936) 264
- [73] B. C. McBride, R. S. Wolfe, *Biochem.* **10** (1971) 4312
- [74] W. H. O. Ernst, E. N. G. Joosse-van Damme, *Umweltbelastung durch Mineralstoffe*, G. Fischer Verlag, Stuttgart (1983) 158
- [75] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart (1990) 183
- [76] R. Haas, M. Müller, L. Kaminski, *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* **8** (2) (1996) 62
- [77] R. Haas, M. Müller, K. Steinbach, E. v. Löw, *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* **8** (3) (1996) 121
- [78] R. Haas, A. Krippendorf, T. C. Schmidt, K. Steinbach, E. v. Löw, *Fresenius J. Anal. Chem.* **361** (1998) 313
- [79] R. Haas, T. C. Schmidt, K. Steinbach, E. v. Löw, *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* **10** (5) (1998) 289
- [80] N. Dreyhaupt (Hrsg.), *VDI-Lexikon Umwelttechnik*, VDI Verlag, Düsseldorf (1994) 191
-

- [81] A. W. Pickett, B. C. McBride, W. R. Cullen, *Appl. Organomet. Chem.* **2** (1988) 47
- [82] R. D. Hood, *Cacodylic Acid: Agricultural Uses, Biological Effect, and Environmental Fate*, Veterans Administration Central Office, Washington DC (1985)
- [83] P. J. Durrant, B. Durrant, *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*, Longman, London (1962)
- [84] M. O. Andrae, *Organometallic Compounds in the Environment*, Longman, Essex (1986) 198
- [85] U. S. Geological Survey, *Minerals Yearbook* (2000)
- [86] U. S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries* (2001)
- [87] S. C. R. Granchinho, E. Polishchuk, W. R. Cullen, K. J. Reimer, *Applied Organometallic Chemistry* **15** (2001) 553
- [88] G. M. Gadd, *FEMS Microbiol. Rev.* **11** (1993) 297
- [89] D. C. Chilvers, P. J. Peterson, in: T. C. Hutchinson, K. M. Meema, (Eds.) *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment*, Wiley, New York (1987) 279
- [90] E. A. Woolson, in: B. A. Fowler, (Ed.); *Topics in Environmental Health: Biological and Environmental Effects of Arsenic*, Vol. 6, Elsevier, Amsterdam (1983) 51
- [91] A. E. Hiltbold, *ACS Symp. Ser.* **7** (1975) 53
- [92] J. T. Stevens, L. L. Hall, J. D. Farmer, L. C. DiPasquale, N. Chernoff, W. F. Durham, *Environ. Health Perspect.* **19** (1987) 151
- [93] A. Takahashi, H. Kawakami, K. Iwakiri, S. Matsuto, *Applied Organometallic Chemistry* **15** (2001) 291
- [94] R. S. Braman, *ACS Symp. Ser.* **7** (1975) 108
- [95] M. Shariatpanahi, A. C. Anderson, A. A. Abdelghani, *Trace Subst. Environ. Health* **10** (1981) 383
- [96] F. Challenger, *Chem. Rev.* **36** (1945) 315
- [97] F. C. Challenger, D. B. Lisle, D. B. Dransfield, *J. Chem. Soc.* **1954** (1954) 1760
- [98] G. L. Cantoni, *J. Biol. Chem.* **204** (1953) 403
- [99] W. R. Cullen, C. L. Froese, A. Lui, B. C. McBride, D. J. Patmore, M. Reimer, *J. Organomet. Chem.* **139** (1977) 61
- [100] D. J. Thompson, *Chem.-Biol. Interactions* **88** (1993) 89

-
- [101] J. Reglinski, W. E. Smith, R. D. Sturrock, *Magn. Reson. Med.* **6** (1988) 217
- [102] M. Shariatpanahi, A. C. Anderson, A. A. Abdelghani, *Trace Subst. Environ. Health* **16** (1982) 170
- [103] J. M. Wood, R. S. Wolfe, *Biochemistry* **5** (1966) 3598
- [104] C. D. Taylor, R. S. Wolfe, *J. Biol. Chem.* **249** (1974) 4886
- [105] W. R. Cullen, D. H. Dolphin, F. W. B. Einstein, L. M. Mihichuk, A. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6898
- [106] J. L. Gómez-Ariza, D. Sánchez-Rodas, I. Giráldez, E. Morales, *Talanta* **51** (2000) 257
- [107] G. Vollmer, *Gefahrstoffe*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1990)
- [108] W. Mertz, in: M. Anke, H.-J. Schneider, C. Brückner (Eds.), *Arsen: Proceeding 3. Spurenelement Symposium*, Jena (1980) 11
- [109] I. Elmadfa, *Ernährung des Menschen*, Ulmer Verlag, Stuttgart, 3. Auflage (1998)
- [110] P. Morin, M. B. Amran, S. Favier, R. Heimbürger, M. Leroy, *Fresenius` Journal of Analytical Chemistry* **339** (1991) 504
- [111] F. C. Knowles, A. A. Benson, *Trends Biochem. Sci.* **8** (1983) 178
- [112] C.-T. Yan, Y.-A. Tan, J.-F. Jen, C. Hsieh, T.-S. Shih, *LC GC International* **2** (1996) 101
- [113] W. R. Cullen, K. J. Reimer, *Chem. Rev.* **89** (1989) 713
- [114] B. S. Sheppard, J. A. Caruso, D. T. Heitkemper, K. A. Wolnik, *Analyst* **117** (1992) 971
- [115] Z. Li, S. Mou, Z. Ni, J. M. Riviello, *Anal. Chim. Acta* **307** (1995) 79
- [116] P. Boucher, M. Accominotti, J. J. Vallon, *J. Chromatogr. Science* **34** (1996) 226
- [117] M. J. Gresser, *Biol. Chem.* **256** (1981) 5981
- [118] D. J. H. Phillips, M. H. Depledge, *Mar. Environ. Res.* **17** (1985) 1
- [119] W. Maher, E. Butler, *Applied Organometallic Chemistry* **2** (1988) 191
- [120] S. Tamaki, W. T. Frankenberger, *Rev. Environ. Contamin. Toxicol.* **124** (1992) 78
- [121] K. Yamanaka, A. Hasegawa, R. Sawamura, S. Okada, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **108** (1991) 205
- [122] N. Yamamoto, *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* **40** (1988) 633
- [123] J. Feldmann, K. John, P. Pengprecha, *Fresenius J. Anal. Chem.* **368** (2000) 116
- [124] J. F. Ferguson, J. Gavis, *Water Res.* **6** (1972) 1259
-

- [125] M. Bissen, F. H. Frimmel, *Fresenius J. Anal. Chem.* **367** (2000) 51
- [126] E. Merian, *Metalle in der Umwelt*, Verlag Chemie, Weinheim (1984) 319
- [127] H. Kelker (Hrsg.), *Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 8: Arsen und Arsenverbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim (1974) 46
- [128] W. Salomons, U. Förstner, *Metals in the Hydrocycle*, Springer Verlag, Berlin (1984) 90
- [129] H. J. Bowen, *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer Verlag, Berlin (1980)
- [130] H. Marquardt, S. G. Schäfer, *Lehrbuch der Toxikologie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin (1997) 508
- [131] B. Markert et al., *Nachrichten für Chemie, Technik und Labor* **41** (Nr.11) (1993) M2
- [132] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim (1992) 69
- [133] G. Schwedt, *Labor Praxis* **5** (1993) 44
- [134] H. Gudernatsch, *Vom Wasser* **60** (1983) 95
- [135] Verbraucher Zentralen der Länder Nordrhein-Westfalen, Baden-Württemberg, Hamburg, Niedersachsen (Hrsg.), *Mineralwasser-Gesundheit aus der Flasche?*, Düsseldorf, 2. Auflage (1990)
- [136] P. Tschöpel, L. Kotz, W. Schulz, M. Veber, G. Tölg, *Fresenius` Zeitschrift für Analytische Chemie* **302** (1980) 1
- [137] F. Schmitz, M. Kaiser, *GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium* **1** (1993) 13
- [138] M. Lindgren, A. Cedergren, *Analytica Chimica Acta* **141** (1982) 279
- [139] C. Wiegand, *LABO* **11** (2000) 26
- [140] C. Wiegand, *GIT Special Separation* **1** (2001) 30
- [141] A. Knöchel, W. Petersen, *Fresenius Z. Anal. Chem* **314** (1983) 105
- [142] P. MacCarthy, R. W. Klusman, S. W. Cowling, J. A. Rice, *Anal. Chem.* **67** (1995) 525R
- [143] T. R. Crompton, *Determination of Anions*, Springer-Verlag, Berlin (1996)
- [144] U. Förstner, W. Calmano, W. Ahlf, M. Kersten, *Vom Wasser* **73** (1988) 25
- [145] G. Jander, K. F. Jahr, *Maßanalyse-Theorie und Praxis der Titrationsen mit chemischen und physikalischen Indikationen*, Walter der Gruyter, Berlin, 15. Auflage (1989) 143

-
- [146] R. K. Freier, *Wasseranalyse - Chemische, physiko-chemische und radiochemische Untersuchungsverfahren wichtiger Inhaltsstoffe*, Walter de Gruyter, Berlin (1974) 41f
- [147] K. Höll, *Wasser-Untersuchung, Beurteilung, Aufbereitung, Chemie, Bakteriologie, Viriologie, Biologie*, Walter de Gruyter, Berlin (1979) 41
- [148] J. Weiß, *Chemie für Labor und Betrieb* **35** (1984) 59
- [149] T. Darimont, G. Schulze, M. Sonneborn, *Fresenius` Zeitschrift für Analytische Chemie* **314** (1981) 383
- [150] J. P. Mc Kaveney, *Analytical Chemistry* **40** (1968) 1276
- [151] H. Wätzig, in: H. Günzler, A. M. Bahadir, K. Danzer, W. Engewald, W. Fresenius, R. Galensa, W. Huber, M. Linscheid, G. Schwedt, G. Tölg (Hrsg.), *Analytiker-Taschenbuch* **21** Springer-Verlag, Berlin (2000) 117
- [152] C. Vogt, *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium*, **46** (1998) 1077
- [153] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer-Verlag, Berlin (1996) 728
- [154] J. Kobayashi, M. Shirao, H. Nakazawa, *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.* **21** (1998) 1445
- [155] M. L. Marina, M. Torre, *Talanta* **41** (1994) 1411
- [156] P. E. Jackson, *Journal of Chromatography A* **693** (1995) 155
- [157] E. Dabek-Zlotorzynska, J. F. Dlouhy, N. Houle, M. Piechowski, S. Ritchie, *Journal of Chromatography A* **706** (1995) 469
- [158] P. R. Haddad, *Journal of Chromatography A* **770** (1997) 281
- [159] K. Bächmann et al., *Chemie in Labor und Biotechnik* **46** (1995) 77
- [160] H. Engelhardt, W. Beck, J. Kohr, T. Schmitt, *Angewandte Chemie* **105** (1993) 659
- [161] M. Tswett, *Trav. Soc. Nat. Var.* **14** (1903) 1903
- [162] M. Tswett, *Ber. Deut. Botan. Ges.* **24** (1906) 385
- [163] C. Horvath, W. Melander, J. Molnar, *Journal of Chromatography* **125** (1976) 129
- [164] A. J. P. Martin, R. L. M. Synge, *Biochemical Journal* **35** (1941) 1358
- [165] H. Small, T. S. Stevens und W. C. Baumann, *Analytical Chemistry* **47** (1975) 1801
- [166] H. Small, B. Bowman, *American Laboratory* **30** (21) (1998) 56C
- [167] M. Lederer, *Chromatography for Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York (1994) 126

- [168] J. G. Dorsey, W. T. Cooper, B. A. Siles, J. P. Foley, H. G. Barth, *Anal. Chem.* **70** (1998) 591R
- [169] Nomenclature for Chromatography, IUPAC Recommendations, *Pure Appl. Chem.* **65** (1993) 819
- [170] V. Meyer, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*, Verlag Salle u. Sauerländer, Frankfurt/Main, 7. Auflage (1992) 1
- [171] D. Tonelli, S. Zapploi, B. Ballarin, *Chromatographia* **48** (1998) 190
- [172] M. C. Gennaro, S. Angelino, *Journal of Chromatography A* **789** (1997) 181
- [173] C. Sarzanini, M. C. Bruzzoniti, G. Sacchero, E. Mentasti, *Anal. Chem.* **68** (1996) 4494
- [174] P. Janoš, *Journal of Chromatography A* **699** (1995) 1
- [175] A. D. Kirk, A. K. Hewavitharana, *Anal. Chem.* **60** (1988) 797
- [176] J. Weiß, *Chemie für Labor und Betrieb* **34** (1983) 342
- [177] S. Eksborg, P.-O. Lagerström, R. Modin, G. Schill, *J. Chromatogr.* **83** (1973) 99
- [178] W. Jost, R. Spatz, R. Ditz, F. Eisenbeiss, *Labor Praxis* **10** (1984) 1016
- [179] C. Horvath, W. Melander, I. Molnar, *Journal of Chromatography* **125** (1976) 129
- [180] C. Horvath, W. Melander, I. Molnar, P. Molnar, *Analytical Chemistry* **49** (1977) 2295
- [181] B. A. Bidlingmeyer, S. N. Deming, W. P. Price, Jr., B. Sachok, M. Petrussek, *Journal of Chromatography* **186** (1979) 419
- [182] J. C. Kraak, K. M. Jonker, J. F. K. Huber, *Journal of Chromatography* **142** (1977) 671
- [183] N. E. Hoffmann, J. C. Liao, *Analytical Chemistry* **49** (1977) 2231
- [184] P. T. Kissinger, *Analytical Chemistry* **49** (1977) 883
- [185] B. A. Bidlingmeyer, *Journal of Chromatographic Science* **18** (1980) 525
- [186] C. Pohl, *Mobile Phase Ion Chromatography – Theory and Separation*, Dionex Dept. of Research & Development (1982)
- [187] R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society* **85** (1963) 3533
- [188] R. G. Pearson, J. Songstad, *Journal of the American Chemical Society* **89** (1967) 1827
- [189] R. G. Pearson, *Journal of Chemical Education* **45** (1968) 581
- [190] R. G. Pearson, *Journal of Chemical Education* **45** (1968) 643
- [191] R. G. Pearson, *Surv. Prog. Chem.* **5** (1969) 1

-
- [192] R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society* **110** (1988) 7684
- [193] R. G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, New York (1997)
- [194] J. Heck, W. Kaim, M. Weidenbruch, *Anorganische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim (1997) 201
- [195] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 2495
- [196] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 7017
- [197] J. D. Lamb, R. L. Bruening, D. A. Linsley, C. Smith, R. M. Izatt, *Separation Science and Technology* **25** (1990) 1407
- [198] T. Koritsánszky, J. Buschmann, L. Denner, P. Luger, A. Knöchel, M. Haarich, M. Patz, *Journal of the American Chemical Society* **113** (1991) 8388
- [199] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, 2. Auflage (1992)
- [200] A. Knöchel, M. Haarich, *Pure & Applied Chemistry* **65** (1993) 503
- [201] T. Koritsánszky, J. Buschmann, P. Luger, A. Knöchel, M. Patz, *Journal of the American Chemical Society* **116** (1994) 6748
- [202] V. Böhmer, *Angew. Chem.* **107** (1995) 785
- [203] M. M. Conn, J. Rebbeh, Jr., *Chem. Rev.* **97** (1997) 1647
- [204] A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.* **97** (1997) 1713
- [205] E. Blasius, K. P. Janzen, *Topics in Current Chemistry* **98** (1982) 163
- [206] J. D. Lamb, P. A. Drake, K. E. Woolley, in: P. Jandik, R. M. Cassidy (Editors), *Advances in Ion Chromatography*, Vol. 2, Century International, Franklin, MA (1990) 215
- [207] J. D. Lamb, R. G. Smith, *J. Chromatogr.* **546** (1991) 73
- [208] J. D. Lamb, R. G. Smith, *Talanta* **39** (1992) 923
- [209] F. P. Schmidtchen, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **36** (1988) 8
- [210] A. Knöchel, A. Krause, *Acta Cryst. B* **48** (1992) 33-37
- [211] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1041
- [212] J. L. Dye, M. T. Lok, F. J. Tehan, R. B. Coolen, N. Papadakis, J. M. Ceraso, M. G. DeBacker, *Berichte der Bunsen Gesellschaft* **75** (1971) 659
- [213] B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim (1993) 241
- [214] H.-J. Buschmann, E. Cleve, E. Schollmeyer, *Journal of Solution Chemistry* **23** (1994) 569
-

- [215] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6700
- [216] A. Knöchel, J. Oehler, G. Rudolph, V. Sinnwell, *Tetrahedron*. **33** (1977) 119
- [217] F. P. Schmidtchen, *Chem. Ber.* **114** (1981) 597
- [218] J. J. Christensen, J. O. Hill, R. N. Izatt, *Science* **174** (1971) 459
- [219] R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen, *Chem. Rev.* **85** (1985) 271
- [220] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **84** (1972) 16
- [221] D. Parker, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* **27** (1983) 1
- [222] E. Weber, F. Vögtle, *Topics in Current Chemistry* **98** (1982) 1
- [223] A. Elbasyouny, H. J. Brüggel, K. von Deuten, M. Dickel, A. Knöchel, K. U. Koch, J. Kopf, D. Melzer, G. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6568
- [224] R. M. Izatt, R. E. Terry, D. P. Nelson, Y. Chan, D. J. Eatough, L. S. Bradshaw, L. D. Hansen, J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 7626
- [225] R. M. Izatt, J. D. Lamb, G. E. Maas, R. E. Asay, L. S. Bradshaw, J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2366
- [226] A. D'Aprano, B. Sesta, V. Mauro, M. Salomon, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **35** (1999) 451
- [227] A. Knöchel, G. Rudolph, *Tetrahedron Letters* **43** (1974) 3739
- [228] B. Klatt, *Entwicklung einer polyethergestützten Reaktionsführung als Methode zur schnellen, praktisch trägerfreien ¹⁸F-Markierung von Biosubstraten unter milden Bedingungen*, Dissertation, Hamburg (1984)
- [229] D. Clement, F. Damm, J.-M. Lehn, *Heterocycles* **5** (1976) 477
- [230] H. Lu, S. Mou, R. Deng, J. M. Riviello, *Microchemical Journal* **64** (2000) 1
- [231] D. Jensen, *Grundlagen der Ionenchromatographie*, Dionex GmbH, 2. Auflage (1998)
- [232] C. A. Pohl, J. R. Stillian, P. E. Jackson, *Journal of Chromatography A* **789** (1997) 29
- [233] P. E. Jackson, C. A. Pohl, *Trends in Analytical Chemistry* **16** (7) (1997) 393
- [234] T. Takeuchi, S. Miwa, T. Miwa, *LC, GC North America: Solutions for Separation Scientists* **18** (2000) 418
- [235] J. W. Dolan, *LC GC Europe* **1** (2000) 12

-
- [236] *Dionex Product Selection Guide and Supplement*, Dionex Corporation (1999)
- [237] M. Igawa, K. Saito, J. Tsukamoto, M. Tanaka, *Analytical Chemistry* **53** (1981) 1942
- [238] J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, J. J. Christensen, K. E. Krakowiak, B. J. Tabet, R. L. Bruening, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* **7** (1989) 127
- [239] S.-L. Da, W.-G. Yue, Y.-F. Wen, H.-L. Da, Z.-H. Wang, *Analytica Chimica Acta* **299** (1994) 239
- [240] O. V. Krokhin, A. D. Smolenkov, N. V. Svintsova, O. N. Obrezkov, O. A. Shpigun, *Journal of Chromatography A* **706** (1995) 93
- [241] N. V. Svintsova, A. D. Smolenkov, O. V. Krokhin, A. V. Pirogov, O. N. Obrezkov, O. A. Shpigun, *Journal of Analytical Chemistry* **53** (1998) 347
- [242] E. Blasius, K.-P. Janzen, W. Adrian, G. Klautke, *Journal of Chromatography* **96** (1974) 89
- [243] E. Blasius, K.-P. Janzen, W. Adrian, G. Klautke, R. Lorscheider, P.-G. Maurer, V. B. Nguyen, T. Nguyen Tien, G. Scholten, J. Stockemer, *Z. Anal. Chem.* **284** (1977) 337
- [244] E. Blasius, K.-P. Janzen, W. Neumann, *Mikrochimica Acta* [Wien] II (1977) 279
- [245] E. Blasius, P.-G. Maurer, *Makromol. Chem.* **178** (1977) 649
- [246] E. Blasius, K.-P. Janzen, H. Luxenburger, V. B. Nguyen, H. Klotz, J. Stockemer, *Journal of Chromatography* **167** (1978) 307
- [247] E. Blasius, K.-P. Janzen, W. Adrian, W. Klein, H. Klotz, H. Luxenburger, E. Mernke, V. B. Nguyen, T. Nguyen-Tien, R. Rausch, J. Stockemer, A. Toussaint, *Talanta* **27** (1980) 127
- [248] E. Blasius, K.-P. Janzen, H. Simon, J. Zender, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **320** (1985) 435
- [249] E. Blasius, K.-P. Janzen, J. Zender, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **325** (1986) 126
- [250] K. K. Unger, *Porous Silica*, Elsevier, Amsterdam (1979)
- [251] H.-H. Bussemas, *LABO Magazin für Labortechnik und Lifescience* **3** (2000) 11
- [252] R. Harjula, J. Lehto, in: A. Dyer, M. J. Hudson, P. A. Williams (Eds.), *Progress in Ion Exchange – Advances and Applications*, The Royal Society of Chemistry (1997) 439
- [253] J. L. M. van de Venne et al., *J. Chromatogr* **167** (1978) 1
-

- [254] G. Schwedt, *Chromatographische Trennmethoden*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1979) 46
- [255] K. Ito, Y. Ariyoshi, F. Tanabiki, H. Sunahara, *Anal. Chem.* **63** (1991) 273
- [256] D. J. Barkley et al., *J. Chromatogr.* **606** (1992) 195
- [257] G. Fóti, G. Révész, P. Hajós, G. Pellaton, E. sz. Kováts, *Anal. Chem.* **68** (1996) 2580
- [258] U. D. Neue, *American Laboratory* **29** (1997) 62
- [259] X. Jun, J. L. F. C. Lima, M. C. B. S. M. Montenegro, *Analytica chimica acta* **339** (1997) 231
- [260] R. G. Smith, J. D. Lamb, *J. Chromatogr. A* **671** (1994) 89
- [261] L. D. Hansen, B. E. Richter, D. K. Rollins, J. D. Lamb, D. J. Eatough, *Analytical Chemistry* **51** (1979) 633
- [262] T. R. Dulski, *Analytical Chemistry* **51** (1979) 1439
- [263] R. A. Wetzel, C. L. Anderson, H. Schleicher, G. D. Crook, *Analytical Chemistry* **51** (1979) 1532
- [264] D. D. Siemer, *Analytical Chemistry* **52** (1980) 1874
- [265] W. Jost, R. Spatz, R. Ditz, F. Eisenbeiss, *Labor Praxis* **10** (1984) 1184
- [266] J. Weiß, *Chemie für Labor und Betrieb* **34** (1983) 494
- [267] H. Small, T. E. Miller, Jr., *Analytical Chemistry* **54** (1982) 462
- [268] R. J. Williams, *Analytical Chemistry* **55** (1983) 851
- [269] H. Kelker (Hrsg.), *Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, Band 5: Analysen- und Meßverfahren*, Verlag Chemie, Weinheim, 4. Auflage (1980) 91ff, 149
- [270] M. Roth, A. Hampai, *Journal of Chromatography* **83** (1973) 353
- [271] P. R. Haddad, A. L. Heckenberg, *Journal of Chromatography* **300** (1984) 357
- [272] J. Weiß, M. Göbl, *Fresenius` Zeitschrift für Analytische Chemie* **320** (1985) 439
- [273] M. Göbl, *GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium* **27** (1983) 261
- [274] M. Göbl, *GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium* **27** (1983) 373
- [275] L. K. Tan, J. E. Dutrizac, *Anal. Chem.* **58** (1986) 1383
- [276] R. C. Weast (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, Cleveland OH, 54th Edition (1974)

-
- [277] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, Second Edition (1999)
- [278] A. Sjögren, P. K. Dasgupta, *Anal. Chem.* **67** (1995) 2110
- [279] J. S. Fritz, D. T. Gjerde, C. Pohlandt, *Ion Chromatography*, Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg (1982) 7
- [280] D. T. Gjerde, G. Schmuckler, J. S. Fritz, *Journal of Chromatography* **187** (1980) 35
- [281] J. S. Fritz, D. T. Gjerde, R. M. Becker, *Analytical Chemistry* **52** (1980) 1519
- [282] T. S. Stevens, J. C. Davis, *Analytical Chemistry* **53** (1981) 1488
- [283] T. S. Stevens, G. L. Jewett, R. A. Bredeweg, *Analytical Chemistry* **54** (1982) 1206
- [284] D. T. Gjerde, J. S. Fritz, G. Schmuckler, *Journal of Chromatography* **186** (1979) 509
- [285] P. K. Dasgupta, L. G. Hanley, Jr., P. W. West, *Analytical Chemistry* **50** (1978) 1793
- [286] M. Stiebert, *Fließgewässer*, Staatliches Umweltfachamt, Plauen (1992)
- [287] DIN 38 402, Teil 13: *Wasserbeschaffenheit - Begriffe*, Beuth Verlag, Berlin (2001)
- [288] S. Kauk, H. J. Schmidt, *Fließgewässer*, Staatliches Umweltfachamt, Chemnitz (1992)
- [289] H. J. Schmidt (Hrsg.), *Die Wasserbeschaffenheit in den südwestsächsischen Gewässern*, Oberflußmeisterei Chemnitz (1991)
- [290] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, *Darstellung und vergleichende Bewertung nationaler und internationaler Ansätze zur Klassifizierung der Beschaffenheit von Fließgewässern*, ISSN 0722 – 186X, Berlin (1999)
- [291] LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (Hrsg.)), *Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland – Chemische Gewässergüte-klassifizierung*, Kulturbuchverlag, Berlin (1998)
- [292] U. Irmer, W. Rucker, K. Blondzik, *Acta hydrochim. hydrobiolog.* **25** (1997) 62
- [293] R. Pudill, *Labor Praxis* (1992) 42
- [294] G. Wachter, J. Kleiner, U. Lernhardt, *CLB Chemie in Labor und Biotechnik* **49** (1998) 84
- [295] K. Doerffel, *Statistik in der Analytischen Chemie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 5. Auflage (1990) 11ff
- [296] J. R. Taylor, *Fehleranalyse*, Verlag Chemie, Weinheim (1988) 72
- [297] M. Otto, *Analytische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim (1995) 24

- [298] L. Sachs, *Angewandte Statistik - Statistische Methoden und ihre Anwendung*, Springer-Verlag, Berlin, 7. Auflage (1992)
- [299] L. Sachs, *Statistische Methoden 2 - Planung und Auswertung*, Springer-Verlag, Berlin (1990)
- [300] G. Gottschalk, R. E. Kaiser, *Einführung in die Varianzanalyse und Ringversuche*, Bibliographisches Institut, Mannheim (1976)
- [301] E. Reh, *GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium* **10** (1991) 1135
- [302] W. Gottwald, *Statistik für Anwender*, Wiley-VCH, Weinheim (2000)
- [303] W. Dürr, V. Dammann, L. Dinkloh, W. Funk, H. Krutz, C. Vonderheid, *Vom Wasser* **57** (1981) 283
- [304] V. Dammann, W. Dürr, W. Funk, B. Kolloch, H. Krutz, C. Vonderheid, *Vom Wasser* **58** (1982) 207
- [305] L. Dinkloh, V. Dammann, W. Dürr, W. Funk, H. Krutz, *Vom Wasser* **55** (1980) 303
- [306] A. Wilhelms, W. Funk, *Zeitschrift für Wasser-Abwasser-Forschung* **18** (1985) 263
- [307] DIN 38 402, Teil 51: *Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen*, Beuth Verlag, Berlin (2001)
- [308] DIN 32 645: *Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen, Begriffe, Verfahren, Auswertung*, Beuth Verlag, Berlin (2001)
- [309] C. Vonderheid, V. Dammann, W. Dürr, W. Funk, H. Krutz, *Vom Wasser* **57** (1981) 59
- [310] R. Wagner, *Vom Wasser* **54** (1980) 273
- [311] J. C. Miller, J. N. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, Second Edition (1988)
- [312] G. L. Long, J. D. Winefordner, *Analytical Chemistry* **55** (1983) 712A
- [313] G. Lieck, *Labor Praxis* **6** (1998) 62
- [314] J. M. Alfaro Barbosa, *Systematische Untersuchungen zur Erfassung von toxischen Schwermetallen und Radionukliden im Wasserkörper der Fließgewässer des sächsischen Erzgebirges*, Dissertation, Hamburg (1994)
- [315] S. Staub, *Identifikation und Quantifizierung anionischer Spezies mit Hilfe der Ionenaustausch-Chromatographie*, Diplomarbeit, Hamburg (1994)

-
- [316] R. D. Wilken, H. H. Kock, *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie* **320** (1985) 477
- [317] *Hach Spectrophotometer Verfahrenshandbuch*, Hach Company, Loveland, Colorado, USA, 3. Auflage (1997)
- [318] K. W. Edgell, J. E. Longbottom, J. D. Pfaff, *Journal of Assoc. Off. Anal. Chem. International* **77** (1994) 1253
- [319] V. Kramb, F. Mengler, V. Wiskamp, *GIT Fachz. Lab.* **11** (1995) 1055
- [320] K. K. Unger, *Packings and Stationary Phases in Chromatographic Techniques*, Marcel Dekker, New York (1990)
- [321] J. D. Lamb, *J. Chromatogr.* **482** (1989) 367
- [322] A. Knöchel, J. Klimes, J. Oehler, G. Rudolph, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **11** (1975) 787
- [323] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Letters* **34** (1969) 2885
- [324] J. W. Dolan, *LC GC Europe* **5** (2000) 302
- [325] A. V. Pirogov, O. N. Obrezkov, O. A. Shpigun, *Journal of Analytical Chemistry* **52** (1997) 52
- [326] J. D. Lamb, *J. Chromatogr.* **546** (1991) 139
- [327] J. D. Lamb, R. G. Smith, *J. Chromatogr.* **640** (1993) 33
- [328] B. R. Edwards, A. P. Giauque, J. D. Lamb, *J. Chromatogr. A* **706** (1995) 69
- [329] J. Weiss, *J. Chromatogr. A* **353** (1986) 303
- [330] M. J. Reyes, A. G. Maddock, G. Duplatre, J. J. Schleiffer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **41** (1979) 1365
- [331] B. A. Bidlingmeyer, *J. Chromatogr. Sci.* **18** (1980) 525
- [332] J. L. Robinson, W. J. Robinson, M. A. Marshall, A. D. Barnes, K. J. Johnson, D. S. Salas, *J. Chromatogr.* **189** (1980) 145
- [333] N. Morel-Desrosiers, J.-P. Morel, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4743
- [334] B. G. Cox, P. Firman, I. Schneider, H. Schneider, *Inorganica Chimica Acta* **49** (1981) 153
- [335] S. Heron, A. Tchapla, *J. Chromatogr.* **556** (1991) 219
- [336] R. M. Smith, *J. Chromatogr. A* **656** (1993) 381
- [337] S. Rabin, J. Stillian, *J. Chromatogr. A* **671** (1994) 63

- [338] C. Reichardt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **45** (1997) 759
- [339] Š. Cerjan-Stefanovic, T. Bolanča, L. Ćurković, *J. Liq. Chrom. and Rel. Technol.* **23** (2000) 2169
- [340] P. Masson, *J. Chromatogr. A* **881** (2000) 387
- [341] K. Schwetlick et al. (Autorenkollektiv), *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 18. Auflage (1990) 136
- [342] C. Horvath (Ed.), *High Performance Liquid Chromatography*, New York (1980) 193
- [343] W. Gottwald, *RP-HPLC für Anwender*, VCH, Weinheim (1993) 93
- [344] B. A. Bidlingmeyer, *J. Chromatogr.* **186** (1979) 419
- [345] P. Hajós, G. Révész, *J. Chromatogr. A* **771** (1997) 23
- [346] J. R. Jezorek, K. A. Wagner, *J. Chromatogr. A* **776** (1997) 221
- [347] A. Calimanis, M. J. McCormick, P. D. Carpenter, *Anal. Chem.* **71** (1999) 741
- [348] L. R. Snyder, J. W. Dolan, J. R. Gant, *J. Chromatogr.* **165** (1979) 3
- [349] J. W. Dolan, J. R. Gant, L. R. Snyder, *J. Chromatogr.* **165** (1979) 31
- [350] R. D. Rocklin, C. A. Pohl, J. A. Schibler, *J. Chromatogr.* **411** (1987) 107
- [351] L. R. Snyder, J. W. Dolan, in: P. R. Brown, E. Grushka (Ed.), *Advances in Chromatography*, Vol. **38**, Marcel Dekker, New York (1998) 115
- [352] R. S. Braman, C. C. Foreback, *Science* **182** (1973) 1247
- [353] M. O. Andreae, *Deep-Sea Res.* **25** (1978) 391
- [354] E. H. Larsen, S. H. Hansen, *Mikrochim. Acta* **109** (1992) 47
- [355] P. Morin, M. B. Amran, M. D. Lakkis, M. J. F. Leroy, *Chromatographia* **33** (1992) 581
- [356] J. Zheng, W. Goessler, W. Kosmus, *Chromatographia* **47** (1998) 257
- [357] L. K. Tan, J. E. Dutrizac, *Anal. Chem.* **57** (1985) 1027
- [358] L. K. Tan, J. E. Dutrizac, *Anal. Chem.* **57** (1985) 2615
- [359] R. D. Wilken, H. H. Kock, *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie* **320** (1985) 477
- [360] C. Piekarski, P. Morfeld, *Appl. Occup. Environ. Hyg.* **12** (12) (1997) 915

-
- [361] B. Anders, J. M. Alfaro Barbosa, K. Behrens, P. Beuge, A. Greif, N. Grunwald, M. Haurand, T. Hoppe, W. Klemm, A. Kluge, A. Knöchel, M. Martin, A.-K. Meyer, U. Mosler, H. Potgeter, R. Sen Gupta, R. Starke, S. Staub, M. Stocker, *Die Schadstoffsituation im Muldesystem*, Abschlußbericht an das BMBF, ISBN 3-924330-28-X, Eigenverlag der Universität Hamburg (1999)
- [362] P. Beuge, T. Hoppe, A. Kluge, M. Martin, *Spektrum der Wissenschaft* **5** (1994) 102
- [363] K. Behrens, M. Cichon, A. Knöchel, O. Ludek, F. Miller, H. Potgeter, S. Staub, *Entwicklung geochemischer Methoden zur naturnahen Schadstoffdemobilisierung in Fließgewässern – Teilprojekt III: Analytik und Überwachungsmethoden*, Abschlußbericht an das BMBF, ISBN 3-924330-40-9, Eigenverlag der Universität Hamburg (2001)
- [364] J. D. Lamb, *J. Chromatogr.* **546** (1991) 139
- [365] K. Ito, H. Shimazu, E. Shoto, M. Okada, T. Hirkawa, H. Sunhara, *J. Chromatogr. A* **670** (1994) 99
- [366] J. E. Madden, N. Avdalovic, P. E. Jackson, P. R. Haddad, *J. Chromatogr. A* **837** (1999) 65
- [367] J. D. Lamb, R. G. Smith, *J. Chromatogr.* **640** (1993) 33
- [368] B. R. Edwards, A. P. Giaouque, J. D. Lamb, *J. Chromatogr. A* **706** (1995) 69
- [369] R. Gloor, E. L. Johnson, *Journal of Chromatographic Science* **15** (1977) 413
- [370] J. W. Dolan, *LC GC Europe* **3** (2000) 148
- [371] B. L. Karger, J. R. Gant, A. Hartkopf, P. H. Weiner, *J. Chromatogr.* **128** (1976) 65
- [372] T. Braumann, *J. Chromatogr.* **373** (1986) 191
- [373] J. Richardi, P. H. Fries, H. Krienke, *Journal of Chemical Physics* **108** (10) (1998) 4079
- [374] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **94** (1994) 2319
- [375] C. Reichardt, G. Schäfer, *Liebigs Ann.* (1995) 1579
- [376] K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim (1988) 844
- [377] J. M. Doyle, M. L. Miller, B. R. McCord, D. A. McCollam, G. W. Mushrush, *Anal. Chem.* **72** (2000) 2302
- [378] D. R. Jenke, *Anal. Chem.* **66** (1994) 4466
- [379] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, *Kohlenstoff Teil C3*, System-Nr. **14**, Verlag Chemie, Weinheim, 8. Auflage (1973) 137
-

- [380] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, *Bor Erg. Band*, System-Nr. **13**, Verlag Chemie, Weinheim, 8. Auflage (1954) 144
- [381] A. Knöchel, O. Zwernemann, *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals* Vol. **XXXVIII**, No. 4 (1996)325
- [382] H. Fast, *Vom Wasser* **57** (1981) 25
- [383] C. Brandt, V. Lepentsiotis, A. Paul, H. Hohmann, R. van Eldik, *GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium* **7** (1994) 770
- [384] Das beste Trinkwasser in Europa, *DIE WELT* 14.7.1994
- [385] Umweltbehörde der Freien und Hansestadt Hamburg (Hrsg.), *Umweltatlas Hamburg 1994*, (1994) 81ff
- [386] A. Pleßow, H. Heinrichs, *Aquatic geochemistry* **6** (2000) 347
- [387] Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, *Wasserwirtschaftliche Maßnahmen zur Verbesserung des gewässerökologischen Zustandes der Elbe* (1991)
- [388] H. U. Fanger, W. Michaelis, A. Müller, *Untersuchungen zum Schwebstoff- und Schwermetalltransport in der Tideelbe*, GKSS Jahresbericht 1984 (1985) 26
- [389] P. Steinmann, W. Shotyk, *Journal of Chromatogr. A* **706** (1995) 281
- [390] Landesumweltamt Brandenburg (Hrsg.), *Untersuchungen der Oder zur Belastung der Schwebstoff- bzw. Sedimentphase und angrenzender Bereiche*, Druckpunkt Birkenwerder (1999) 76
- [391] A. E. Giblin, R. W. Howarth, *Limnol. Oceanogr.* **29** (1984) 47-63
- [392] M. Kersten, M. Kerner, *Transformation of heavy metal and plant nutrients in a tidal freshwater flat sediment of the Elbe estuary as effected by Eh and tidal cycle*
- [393] P. Steinmann, W. Shotyk, *Journal of Chromatogr. A* **706** (1995) 287
- [394] P. Steinmann, W. Shotyk, *Fresenius J. Anal. Chem.* **354** (1996) 709
- [395] H. Tiedemann, R. D. Wilken, *Sulfat-Reduktion in Sedimenten der Tideelbe*, GKSS-Forschungszentrum, Geesthacht (1987)
- [396] J. Feuerborn, *Bindungsformen und Remobilisierungsverhalten von Schwermetallen in Sedimenten der Mittleren Oder*, Diplomarbeit, Hamburg (2000)
- [397] Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen vom 15.11.1999 (BGBl. I, S. 2233)

-
- [398] R. Kühn, V. Birett, *Merkblätter gefährlicher Arbeitsstoffe*, CD-ROM, Ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg/Lech (1997)
- [399] L. Roth, M. Daunderer, *Giftliste*, Ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg/Lech (1990)
- [400] Merck KGaA, *ChemDAT – die Merck Chemie Datenbank*, Darmstadt (2001)
- [401] T. Lindemann, A. Prange, W. Dannecker, B. Neidhart, *Fresenius J. Anal. Chem.* **368** (2000) 214
- [402] M. A. Palacios, M. Gómez, C. Cámara, M. A. López, *Analytica Chimica Acta* **340** (1997) 209
- [403] P. Volke, B. Merkel, *Acta hydrochim. hydrobiol.* **27** (1999) 230
- [404] G. E. M. Hall, J. C. Pelchat, G. gauthier, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 205
- [405] J. W. Dolan, *LC GC Europe* **11** (1999) 692
- [406] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, *Lithium*, System-Nr. **20**, Verlag Chemie, Weinheim, 8. Auflage (1927) 80
- [407] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, *Natrium*, System-Nr. **21**, Erg. Band 5, Verlag Chemie, Weinheim, 8. Auflage (1973) 1924
- [408] D. L. Strong, P. K. Dasgupta, K. Friedman, J. R. Stillian, *Anal. Chem.* **63** (1991) 480

SUSANNE STAUB

geb. 10. 11. 1968

in Hamburg

ledig

Schulausbildung

1975 – 1979 Grundsule Maria Grün in Hamburg
1979 – 1988 Gymnasium Willhöden in Hamburg
Schulabschluß Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung

10/1988 – 10/1994 Studium der Chemie an der Universität Hamburg
mit dem Wahlpflichtfach Biochemie
02/1994 – 10/1994 Diplomarbeit: „Identifikation und Quantifizierung
anionischer Spezies mit Ionenaustausch-Chromatographie“
Hochschulabschluß Diplom-Chemikerin
01/1995 – 02/2002 Promotionsstudium

Berufserfahrung

10/1994 – 03/1995 **Lehrbeauftragte**
im Chemischen Praktikum für Medizin- und Zahnmedizinstudenten am
Fachbereich Chemie der Universität Hamburg
01/1995 – 03/1997 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin**
beim BMBF-Fördervorhaben „Speziesanalytik in Wasser und Sedimenten“
04/1997 – 03/1998 **Assistentin**
im Freien Praktikum in anorganischer und analytischer Chemie am Institut für
Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg
04/1998 – 10/1998 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin**
beim DFG-geförderten Projekt „Ortsaufgelöste Analysen von Mineral-Schmelz-
Systemen und fluiden Phasen mit der Synchrotron-Röntgenmikrosonde“
11/1998 – 12/1998 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin**
beim interdisziplinären, deutsch-polnischen Gemeinschaftsprojekt und BMBF-
Fördervorhaben „Erfassung der Schadstoffsituation im Oderflußsystem“
10/1998 – 03/1999 **Lehrbeauftragte**
im Chemischen Praktikum für Medizin- und Zahnmedizinstudenten am
Fachbereich Chemie der Universität Hamburg
03/1999 – 04/2000 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin**
beim DFG-geförderten Projekt „Ortsaufgelöste Analysen von Mineral-Schmelz-
Systemen und fluiden Phasen mit der Synchrotron-Röntgenmikrosonde“
05/2000 – 11/2001 **Diplom-Chemikerin**
beim Röntgenanalytikservice Dr. Lechtenberg, Itzehoe
04/1999 – 03/2002 **Lehrbeauftragte**
für die Lehrveranstaltung „Anleitung zur Durchführung chemischer
Schulversuche I + II“ am Fachbereich Chemie der Universität Hamburg
seit 03/2002 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin**
beim Forschungszentrum Karlsruhe im Institut für Synchrotronstrahlung/
ANKA

Publikationsliste

Veröffentlichungen

- A. Knöchel, S. Staub,
Anionenanalyse mit Ionenpaar-Chromatographie unter Verwendung alkylsubstituierter makrozyklischer Polyether, in: A. Kettrup, J. Weiß, D. Jensen, *Spurenanalytische Bestimmung von Ionen, IC und CE*, ISBN 3-609-69320-7, Ecomed-Verlag, Landsberg (1997) 104
- K. Behrens, M. Cichon, A. Knöchel, A.-K. Meyer, K. Pranzas, H. Potgeter, S. Staub, Systematische Untersuchungen zur Erfassung von toxischen Schwermetallen in den Kompartimenten der Oder und auf landwirtschaftlichen Flächen nach der Oderflut – IOP-Teilprojekt 5 “Huminstoffe” (BMBF WT 97093), in: A.-K. Meyer (Ed.), *Internationales Oderprojekt (IOP) Jahresbericht 1997*, Eigenverlag der Universität Hamburg (1998) 81
- B. Anders, A. Knöchel, H. Potgeter, S. Staub, M. Stocker,
Entwicklung und prototypische Anwendung von Analyseverfahren für komplexe Anionengemische in Wässern und Schwermetallorganyle in Sedimenten, Abschlußbericht an das BMBF, ISBN 3-924330-27-1, Eigenverlag der Universität Hamburg (1999)
- B. Anders, J. M. Alfaro Barbosa, K. Behrens, P. Beuge, A. Greif, N. Grunwald, M. Haurand, T. Hoppe, W. Klemm, A. Kluge, A. Knöchel, M. Martin, A.-K. Meyer, U. Mosler, H. Potgeter, R. Sen Gupta, R. Starke, S. Staub, M. Stocker,
Die Schadstoffsituation im Muldesystem, Abschlußbericht an das BMBF, ISBN 3-924330-28-X, Eigenverlag der Universität Hamburg (1999)
- S. Abbadi, B. Anders, K. Behrens, M. Cichon, B. Clausen, T. Kinzel, A. Knöchel, A.-K. Meyer, F. Miller, B. Runge, S. Staub, Y. Tambo,
IOP-TP 5 “Humic Acids” (BMBF WT 97093), in: A.-K. Meyer (Ed.), *The International Odra Project (IOP) Annual Report 1998 (2nd Interim Report)*, ISBN 3-924330-26-3, Eigenverlag der Universität Hamburg (1999) 115
- A. Knöchel, F. Lechtenberg, S. Staub, H. Wesch, G. Weseloh,
SYXRF investigations of lung tissue, HASYLAB-Jahresbericht 1999, HASYLAB/DESY, Hamburg (2000) 987
- A. Knöchel, F. Lechtenberg, S. Staub, G. Weseloh,
SpecTrAnPro: An easy to use Window based program to evaluate X-ray fluorescence spectra, HASYLAB-Jahresbericht 1999, HASYLAB/DESY, Hamburg (2000) 1023
- G. Falkenberg, A. Knöchel, F. Lechtenberg, S. Staub, T. Tschentscher, G. Weseloh,
New hardware at the μ SYXRF place at HASYLAB beamline L, HASYLAB-Jahresbericht 1999, HASYLAB/DESY, Hamburg (2000) 1035
- B. Anders, K. Behrens, M. Cichon, B. Clausen, D. Eifler, T. Kinzel, A.-K. Meyer, F. Miller, B. Runge, S. Staub, Y. Tambo,
The behaviour of heavy metal organometallic compounds as well as humic fractions of the Odra system – IOP-TP 5 “Huminstoffe” (BMBF WT 97093), in: A.-K. Meyer (Ed.): *The International Odra Project (IOP) Annual Report 1999 (3rd Interim Report)*, Eigenverlag der Universität Hamburg (2000) 69
- K. Rickers, W. Heinrich, R. Thomas, A. Knöchel, S. Staub, G. Weseloh, F. Lechtenberg
Trace element distribution in pegmatite melts: First results obtained with SYXRF, HASYLAB-Jahresbericht 2000, HASYLAB/DESY, Hamburg (2001) 973

- A. Knöchel, F. Lechtenberg, S. Staub, G. Weseloh,
Focussing lead-glass capillaries for the X-ray microprobe at beamline L, HASYLAB-Jahresbericht 2000, HASYLAB/DESY, Hamburg (2001) 999
- K. Behrens, M. Cichon, A. Knöchel, O. Ludek, F. Miller, H. Potgeter, S. Staub, *Entwicklung geochemischer Methoden zur naturnahen Schadstoffdemobilisierung in Fließgewässern – Teilprojekt III: Analytik und Überwachungsmethoden*, Abschlußbericht an das BMBF, ISBN 3-924330-40-9, Eigenverlag der Universität Hamburg (2001)
- A. Knöchel, F. Lechtenberg, M. Paulsen, A. Ranck, S. Staub, G. Weseloh,
Ortsabhängige Multielementanalyse in schadstoffbelasteten Lungengeweben, Abschlußbericht an das BMU, ISBN 3-924330-41-7, Eigenverlag der Universität Hamburg, Hamburg (2001)
- A. Knöchel, J. Feuerborn, J. Köster, F. Lechtenberg, M. Paulsen, T. Roth, S. Staub,
Progress in focussing lead-glass capillaries for the X-ray microprobe at beamline L, HASYLAB-Jahresbericht 2001, HASYLAB/DESY, Hamburg (2002) 915
- A. Knöchel, J. Feuerborn, F. Lechtenberg, M. Paulsen, S. Staub, H. Wesch, G. Weseloh,
Progress in SYXRF investigations of lung tissue, HASYLAB-Jahresbericht 2001, HASYLAB/DESY, Hamburg (2002) 917

Posterbeiträge

- A. Knöchel, S. Staub,
Anionenanalyse mit Ionenpaar-Chromatographie unter Verwendung alkylsubstituierter makrozyklischer Polyether (Präsentiert auf der „Fachtagung Ionenanalyse mit Chromatographie und CE“ vom 15.-17.1.1996 in München)
- A. Knöchel, S. Staub,
Analyse von Anionen mit Ionenpaar-Chromatographie unter Verwendung des alkylsubstituierten Kryptanden [2.2.2]_D (Präsentiert auf der „Analytica Conference 1996“ vom 23.-26.4.1996 in München)
- A. Knöchel, S. Staub,
Analysis of anions by cryptand [2.2.2]_D-based ion-pair chromatography (Präsentiert auf dem „21th International Symposium on Chromatography“ vom 15.-20.9.1996 in Stuttgart)
- A. Knöchel, S. Staub,
Anionenanalyse mit Ionenpaar-Chromatographie unter Verwendung alkylsubstituierter Kryptanden – Einflüsse organischer Lösungsmittelzusätze (Präsentiert auf der „Analytica Conference 1998“ vom 21.-24.4.1998 in München)
- B. Anders, K. Behrens, M. Cichon, D. Eifler, A. Knöchel, P. Limisiewicz, A.-K. Meyer, L. Poprawski, S. Staub,
Variability of nutrients concentration along the Odra river (Präsentiert auf der „1st International Odra Research Conference“ vom 16.-19.6.1998 in Krakow/Polen)
- J. M. Alfaro Barbosa, A. Knöchel, A.-K. Meyer, S. Staub,
Verteilung von Radionukliden in den Sedimenten der Zwickauer Mulde (Präsentiert auf der „GDCh-Tagung der Fachgruppe Radiochemie“ vom 7.-9.9.1998 in Dresden)
- A. Knöchel, F. Lechtenberg, A. Ranck, S. Staub,
Analyse von Fluideinschlüssen mittels μ SYRFA (Präsentiert auf dem „ICDP/KTB-Kolloquium“ am 27.-28.5.1999 in Bochum)

- A. Knöchel, S. Staub,
Analysis of anions by macrocyclic polymer-based ion-pair chromatography – influences of additives (Präsentiert auf dem „37th IUPAC-Congress/ 27th GDCh General Meeting“ vom 14.-19.8.1999 in Berlin)
- J. M. Alfaro Barbosa, K. Behrens, M. Haurand, A. Knöchel, A.-K. Meyer, H. Potgeter, S. Staub, P. Beuge, W. Klemm, A. Kluge, R. Starke,
Heavy metal pollution in the Mulde river system – state – problems – solutions (Präsentiert auf dem „37th IUPAC-Congress/ 27th GDCh General Meeting“ vom 14.-19.8.1999 in Berlin)
- A. Knöchel, S. Staub,
Anionenanalyse mit Ionenpaar-Chromatographie unter Verwendung alkylsubstituierter Kryptanden – Einflüsse von Additiven (Präsentiert auf der „Fachtagung Ionenanalyse mit Chromatographie und CE“ vom 14.-15.9.1999 in Idstein/Taunus)
- A. Knöchel, S. Staub,
Bestimmung von Arsenspezies mit Ionenpaar-Chromatographie unter Verwendung alkylsubstituierter Kryptanden (Präsentiert auf dem „A. M. S. El.-Seminar über Aktuelle Probleme der Speziesanalyse – Maßnahmen zum Erhalt der Speziesinformation“ vom 14.-16.11.1999 im GKSS, Geesthacht)
- A. Knöchel, F. Lechtenberg, S. Staub, H. Wesch, G. Weseloh,
SYXRF investigations of lung tissue (Präsentiert auf dem „HASYLAB Users' Meeting“ am 29.1.2000 im HASYLAB/DESY, Hamburg)
- A. Knöchel, S. Staub,
Arsenspeziation mit Ionenpaar-Chromatographie unter Verwendung alkylsubstituierter Kryptanden (Präsentiert auf der „Analytica Conference 2000“ vom 11.-14.4.2000 in München)
- A. Knöchel, S. Staub, H. Wesch, G. Weseloh,
Ortsaufgelöste Bestimmung der Schwermetallbelastung in Humangewebe mit der Synchrotron-Röntgenfluoreszenzanalyse (SYRFA) (Präsentiert auf der „Analytica Conference 2000“ vom 11.-14.4.2000 in München)
- A. Knöchel, F. Lechtenberg, A. Ranck, S. Staub,
Analyse von Fluideinschlüssen mit μ SYRFA (Präsentiert auf dem „ICDP/KTB-Kolloquium“ am 15.-16.6.2000 in Bochum)
- A. Knöchel, F. Lechtenberg, A. Ranck, S. Staub, G. Weseloh,
Analyse von Fluideinschlüssen mit μ SYRFA (Präsentiert auf dem „Fluid-Info-Treffen 2000“ vom 6.-8.11.2000 in Göttingen)
- A. Knöchel, S. Staub,
Analyse von Arsenspezies mit Ionenpaar-Chromatographie unter Verwendung makrozyklischer Polyether (Präsentiert auf der „ANAKON 2001“ vom 4.-7.4.2001 in Konstanz)
- A. Knöchel, F. Lechtenberg, S. Staub, G. Weseloh,
Ortsaufgelöste Lungengewebeanalysen von Bergarbeitern der ehem. SDAG Wismut mit der Synchrotron-Röntgenmikroskopie (SYRFA) (Präsentiert auf der „ANAKON 2001“ vom 4.-7.4.2001 in Konstanz)
- J. M. Alfaro Barbosa, K. Behrens, M. Haurand, A. Knöchel, A.-K. Meyer, H. Potgeter, S. Staub, P. Beuge, W. Klemm, A. Kluge, R. Starke,
Heavy metal pollution in the Mulde river system (Präsentiert auf der „Final Conference of the First Phase of the International Hydrological Programme – Project on Ecohydrology“ vom 16.-18.9.2001 in Venedig, Italien)

- G. Falkenberg, J. Feuerborn, A. Knöchel, F. Lechtenberg, A.-K. Meyer, M. Paulsen, S. Staub, H. Wesch, G. Weseloh, T. Wiethage,
Application of SYXRF-microprobe for the investigations of contaminated lung tissues of uranium miners (Präsentiert auf der „7th International Conference on Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences“ vom 16.-21.6.2002 in Antalya, Türkei)
- G. Falkenberg, J. Feuerborn, A. Knöchel, F. Lechtenberg, A.-K. Meyer, M. Paulsen, S. Staub, H. Wesch, G. Weseloh, T. Wiethage,
Application of SYXRF-microprobe for the investigations of contaminated lung tissues of uranium miners (Präsentiert auf der „EDXRS 2002“ vom 16.-21.6.2002 in Berlin)
- R. Simon, S. Staub, C. Frieh, M. Hagelstein,
The synchrotron X-ray fluorescence station at ANKA, Karlsruhe: general layout (Präsentiert auf der „EDXRS 2002“ vom 16.-21.6.2002 in Berlin)

Vorträge

- „*Untersuchungen von Lungenproben des Instituts für Pathologie der ehem. SDAG Wismut mit ICP-MS und Synchrotron-Röntgenmikrosonde*“
A. Knöchel, S. Staub, G. Weseloh
(Gehalten auf dem Workshop „Ortsabhängige Multielementanalyse in schadstoffbelasteten Lungengewebe“ vom 4.-5.11.1999 im HASYLAB/DESY in Hamburg)
- „*Anionenanalyse mit Ionenpaar-Chromatographie unter Verwendung alkylsubstituierter Kryptanden – Einflüsse von Additiven*“
A. Knöchel, S. Staub
(Kurzvortrag auf dem A. M. S. El.-Seminar über Aktuelle Probleme der Speziesanalyse – Maßnahmen zum Erhalt der Speziesinformation vom 14.-16.11.1999 im GKSS, Geesthacht)
- „*Analyse von Lungengewebe von Bergarbeitern der ehem. SDAG Wismut mit der Synchrotron-Röntgenmikrosonde*“
A. Knöchel, S. Staub, G. Weseloh
(Gehalten auf dem Satellitenmeeting „X-ray Fluorescence and Applications at Beamline L“ am 28.1.2000 im HASYLAB/DESY in Hamburg)
- „*Ortsabhängige Bestimmung von Schadelementen in Lungengewebe der ehem. SDAG Wismut*“
A. Knöchel, F. Lechtenberg, M. Paulsen, S. Staub, G. Weseloh
(Gehalten auf dem 2. BAMline-Seminar zur Nutzung des Wellenlängenschieber-Meßplatzes bei BESSY II vom 8.-9.11.2001 in Berlin)

*Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig und
nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben.
Es handelt sich um meinen ersten Promotionsversuch.*

Hamburg, den 22.2.2002