

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.

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, 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 Solvation. 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 und Aromaten durch Balz-Schiemann-Reaktion 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. Außerdem sind die anorganischen Arsenformen As (III) (Arsenit) und As (V) (Arsenat) sowie die organischen Arsenverbindungen Monomethylarsenat (MMA) und Dimethylarsenat (DMA) neben den Standardanionen quantifizierbar.

Die Eignung des entwickelten Analysenverfahrens 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.

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. ^{18}F -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.