

**Einsatz hochkapazitiver Anionenaustauscher für die
Spurenbestimmung anorganischer Desinfektionsnebenprodukte
in Wässern**

Dem Fachbereich Chemie
der
Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Gabriele Schminke
geboren am 16.09.1970 in Witzenhausen

Hannover 2000

Referent: Prof. Dr. Andreas Seubert

Korreferent: Prof. Dr. Gerold Wunsch

Tag der Promotion: 27. Juni 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1997 bis Juni 2000 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert sei an dieser Stelle für die Überlassung des Themas, seine freundliche Unterstützung sowie seine stete Gesprächsbereitschaft gedankt.

Für die Übernahme des Korreferats danke ich Herrn Prof. Dr. Gerold Wunsch

Für die finanzielle und materielle Unterstützung der Arbeit danke ich der Metrohm AG, Herisau, Schweiz

Bei den Kolleginnen und Kollegen der Arbeitskreise Wunsch und Seubert bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme, die kooperative Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Mein ganz besonderer Dank gilt den Personen, die mich in den Jahren des Studiums ständig begleitet haben, aber auch denen, die mich in den letzten Wochen mit Rat und Tat unterstützt haben.

Kurzzusammenfassung

Gabriele Schminke

Einsatz hochkapazitiver Anionenaustauscher für die Spurenbestimmung anorganischer Desinfektionsnebenprodukte in Wässern

Die Bestimmung der Desinfektionsnebenprodukte Bromat, Chlorit und Chlorat in Wässern ist aufgrund ihrer toxischen Eigenschaften von großem Interesse. Als Analysenverfahren wird häufig die Ionenchromatographie mit der wenig selektiven und daher störanfälligen Leitfähigkeitsdetektion eingesetzt. Weiterhin benötigen die bisher bekannten Verfahren aufgrund einer ausschließlichen Verwendung niederkapazitiven Trennsäulen eine aufwendige Spuren-Matrix-Trennung.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Alternativen, die eine selektive und gleichzeitig empfindliche Bestimmung der Desinfektionsnebenprodukte ermöglichen.

Ein Lösungsweg besteht in Nachsäulenreaktionen mit anschließender photometrischer Detektion. Es werden eine weiterentwickelte Nachsäulenreaktion basierend auf Chlorpromazin sowie die Nachsäulenreaktionen auf Basis von ortho-Dianisidin und Tribromid angewendet und verglichen. Der Einsatz hochkapazitiver Anionenaustauschersäulen verbessert die Methoden hinsichtlich Probenvorbereitung und Probenmenge, gleichzeitig ist eine simultane Bestimmung der Desinfektionsnebenprodukte neben den sieben Standardanionen möglich. Diese und Chlorat werden über Leitfähigkeitsdetektion quantifiziert. Anschließend erfolgt die Bromat- und Chloritbestimmung mit Nachweisgrenzen im ng/L-Bereich mittels photometrischer Detektion. Für die Standardanionen werden Werte zwischen 0,1 mg/L für Nitrit und 0,9 mg/L für Nitrat erreicht. Ein weiterer Lösungsansatz ist die On-Line-Kopplung der Ionenchromatographie mit dem induktiv gekoppelten Plasma und massenspektrometrischer Detektion. Diese Methode bietet eine besonders empfindliche und selektive Bromatbestimmung in Wässern unterschiedlicher Matrix. Hierbei wird ebenfalls eine hochkapazitive Anionenaustauschersäule eingesetzt, die Nachweisgrenze für Bromat beträgt 0,3 µg/L.

Die entwickelten Methoden werden anhand von Realproben aus zwei internationalen Ringversuchen auf ihre Routinetauglichkeit getestet und erweisen sich als sehr gute Alternativen zur Leitfähigkeitsdetektion.

Ionenchromatographie, anorganische Desinfektionsnebenprodukte, Nachsäulenreaktionen

Abstract

Gabriele Schminke

Application of high-capacity anion exchangers for the ultra-trace quantitation of inorganic disinfection by-products

Because of their toxicity, the quantitation of the disinfection by-products bromate, chlorite and chlorate in water has lately gained importance. The most common established method for the quantitation of these toxic species is ion-chromatography combined with a conductivity detector. This system is rather unselective, often requires extensive sample pretreatment and hence lacks reliability.

The aim of this work is to develop and establish alternative methods that allow the selective quantitation of inorganic disinfection by-products. A more sophisticated alternative for conductivity detection is the application of post-column reactions. This work presents the comparative application of an improved post-column reaction based on chlorpromazine as well as the two post-column reactions based on ortho-dianisidine and tribromide. The application of high-capacity anion exchangers allows for high injection volumes without sample pretreatment and additionally permits the simultaneous quantitation of the disinfection by-products and the seven standard anions. The standard anions as well as chlorate are quantitated by conductivity detection whereas the following post-column reactions and spectrophotometric detection allows for the quantitation of bromate and chlorite at a ng/L level. The detection limits of the standard anions and chlorate range between 0.2 mg/L for nitrite and 0.9 mg/L for nitrate.

Another way to quantitate the toxic inorganic disinfection by-products is the on-line coupling of ion chromatography with an inductively coupled plasma and detection via mass spectrometry. This method allows for an especially sensitive as well as selective quantitation of bromate in water samples of different matrices. Using a high capacity anion exchanger, the detection limit of bromate is 0.3 µg/L.

The two methods presented have been established and tested for routine application using test-samples from two international laboratory trials. The obtained results show that these methods can serve as excellent alternatives for conductivity detection.

Ion chromatography, inorganic disinfection by-products, post-column-reaction

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Literatur	6
2	Einsatz von Desinfektionsmitteln und Entstehung von toxischen Nebenprodukten	9
2.1	Einsatz von Chlor als Desinfektionsmittel	9
2.2	Einsatz von Chlordioxid als Desinfektionsmittel	10
2.2.1	Eigenschaften des Desinfektionsmittels Chlordioxid	10
2.2.2	Entstehung von toxischen Desinfektionsnebenprodukten	11
2.2.3	Toxizität von Chlorit und Chlorat und Grenzwerte für Trinkwasser	12
2.3	Einsatz von Ozon als Desinfektionsmittel	13
2.3.1	Geschichte des Desinfektionsmittels Ozon	13
2.3.2	Eigenschaften von Ozon	14
2.3.3	Entstehung von Bromat	15
2.3.4	Toxizität von Bromat und Grenzwerte für Trinkwasser	17
2.4	Literatur	18
3	Begriffe der Chromatographie	20
3.1	Charakteristische Größen eines Chromatogrammes	21
3.2	Parameter der chromatographischen Trennung	24
3.3	Theorien des chromatographischen Trennvorganges	26
3.3.1	Theoretisches Trennstufenmodell	26
3.3.2	Dynamische Theorie	27
3.4	Literatur	30
4	Ionenchromatographie	31
4.1	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	31
4.2	Einführung in die Ionenchromatographie	33
4.3	Ionenchromatographie als Bestandteil der HPLC und ihre Einsatzgebiete	34
4.4	Trennungsmechanismen der Ionenchromatographie	35
4.4.1	Ionenpaarchromatographie	35
4.4.2	Ionenausschlußchromatographie	35
4.4.3	Ionenaustauschchromatographie	36
4.5	Ausführungen zur Ionenaustauschchromatographie	39
4.5.1	Thermodynamik des Ionenaustauschprozesses	39
4.5.2	Aufbau eines Ionenchromatographen	40
4.6	Theorie zur Herstellung hochkapazitiver Anionenaustauscher	49
4.6.1	Das Grundgerüst	49
4.6.2	Die Funktionalität	50
4.6.3	Begriff der Kapazität	53

4.7	Literatur	54
5	Alternative Detektionsmöglichkeiten für die Bromatbestimmung	56
5.1	On-Line-Kopplung der Ionenchromatographie und der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma zur Bromatbestimmung	57
5.1.1	Grundlagen zur Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)	58
5.2	Nachsäulenderivatisierung für die Bromatbestimmung	63
5.2.1	Nachsäulenderivatisierung auf der Basis von Chlorpromazin	64
5.2.2	Nachsäulenderivatisierung auf der Basis von ortho-Dianisidin	66
5.2.3	Nachsäulenderivatisierung auf der Basis von Tribromid	68
5.3	Literatur	70
6	Faktorenversuchspläne zur Methodenoptimierung	72
6.1	Allgemeine Grundlagen der Faktorenversuchspläne	72
6.2	Zweistufige Faktorenversuchspläne	74
6.3	Auswertung von zweistufigen Faktorenversuchsplänen	76
6.4	Dreistufige Faktorenversuchspläne	79
6.4.1	Central Composite Design (CCD)	79
6.4.2	Box-Behnken-Design	80
6.4	Literatur	83
7	Ringversuche zur Verfahrensstandardisierung	84
7.1	Begriffe der Qualitätssicherung	84
7.2	Ringversuche	87
7.3	Literatur	91
8	Ionenchromatographische Bromatbestimmung mit Leitfähigkeitsdetektion	92
8.1	Ringversuch zur ISO/DIS 15061	93
8.1.1	Proben	93
8.1.2	Methodenprinzip und Durchführung der Messungen	94
8.1.3	Ergebnisse und Chromatogramme der Ringversuchsproben	96
8.1.4	Bestimmung der Reproduzierbarkeit	99
8.1.5	Bestimmung der Nachweisgrenze	99
8.1.6	Ergebnisse der Ringversuchsauswertung	101
8.1.7	Zusammenfassung der Ergebnisse der LF-Detektion	106
8.2	Literatur	107
9	Einsatz von Nachsäulenreaktionen für die Bromatbestimmung	108
9.1	Methode 1: Einsatz der Anionenaustauschersäule P 160497 I DMEA in Kombination mit der Nachsäulenreaktion auf Basis von Chlorpromazin	109
9.1.1	Aufbau der Methode und Bedingungen	109

9.1.2	Optimierung der Nachsäulenreaktion mit Hilfe eines Faktorenversuchsplanes	112
9.1.3	Chromatogramme von Standardlösungen und Realproben	115
9.1.4	Kalibration und Bestimmung der Nachweisgrenze	119
9.1.5	Bestimmung der Reproduzierbarkeit	120
9.1.6	Vergleich der Pumpensysteme der Nachsäulenreaktion	121
9.1.7	Zusammenfassung der Ergebnisse für Methode	123
9.2	Methode 2: Einsatz der Anionenaustauschersäule IonPac AS9-HC in Kombination mit der Nachsäulenreaktion auf Basis von Chlorpromazin	124
9.2.1	Aufbau der Methode und Bedingungen	124
9.2.2	Chromatogramme von Standardlösungen und Realproben	125
9.2.3	Bestimmung der Nachweisgrenzen	127
9.2.4	Bestimmung der Reproduzierbarkeit	127
9.2.5	Zusammenfassung der Ergebnisse für Methode 2	128
9.3	Methode 3: Einsatz der Anionenaustauschersäule IonPac AS-9 HC in Kombination mit der Nachsäulenreaktion auf Basis von ortho-Dianisidin	129
9.3.1	Aufbau der Methode und Bedingungen	129
9.3.2	Proben des Ringversuches der U.S. EPA	131
9.3.3	Chromatogramme von Standardlösungen und Realproben	132
9.3.4	Kalibration und Bestimmung der Nachweisgrenzen	135
9.3.5	Bestimmung der Reproduzierbarkeit	136
9.3.6	Einsatz eines „Delivery Moduls“ zur pneumatischen Förderung des Nachsäulenreagenzes ODA	137
9.3.7	Zusammenfassung der Ergebnisse für Methode 3	138
9.4	Methode 4: Einsatz der Anionenaustauschersäule P 160497 I DMEA in Kombination mit der Nachsäulenreaktion auf Basis von ortho-Dianisidin	140
9.4.1	Aufbau der Methode und Bedingungen	140
9.4.2	Chromatogramme von Standardlösungen und Realproben	140
9.4.3	Kalibration und Bestimmung der Nachweisgrenze	142
9.4.4	Bestimmung der Reproduzierbarkeit	142
9.4.5	Zusammenfassung der Ergebnisse für Methode 4	143
9.5	Methode 5: Einsatz der Anionenaustauschersäule P 160497 I DMEA in Kombination mit der Nachsäulenreaktion auf Basis von Tribromid	144
9.5.1	Aufbau der Methode und Bedingungen	144
9.5.2	Chromatogramme von Standardlösungen und Realproben	146
9.5.3	Bestimmung der Nachweisgrenze	147
9.5.4	Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Methode	147
9.5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse für Methode 5	148
9.6	Methode 6: Einsatz der Anionenaustauschersäule IonPac AS9-HC in Kombination mit der Nachsäulenreaktion auf Basis von Tribromid	149
9.6.1	Aufbau der Methode und Bedingungen	149
9.6.2	Chromatogramme von Standardlösungen und Realproben	149
9.6.3	Bestimmung der Nachweisgrenze	150
9.6.4	Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Methode	150
9.6.5	Zusammenfassung der Ergebnisse für Methode 6	150
9.7	Vergleich der Methoden mit Nachsäulenreaktion	151
9.7.1	Vergleich der Nachsäulenreaktionen	151
9.7.2	Vergleich der Trennsäulen	152

9.8	Literatur	153
10	Einsatz der On-Line-Kopplung IC-ICP-MS	154
10.1	Aufbau der Methode und Bedingungen	154
10.2	Chromatogramme der On-Line-Kopplung IC-ICP-MS	156
10.3	Bestimmung der Nachweisgrenze und Reproduzierbarkeit	157
10.4	Ergebnisse und Methodenvergleich	158
10.5	Literatur	159
11	Untersuchungen zur Herstellung reiner Chlordioxidlösung	160
11.1	Prinzip der Methode	161
11.2	Bedingungen der Meßmethoden	162
	11.2.1 Bedingungen der Ionenchromatographie 1	162
	11.2.2 Bedingungen der Ionenchromatographie 2	163
	11.2.3 Bedingungen der photometrischen Chlordioxidbestimmung	164
11.3	Ergebnisse	164
11.4	Literatur	167
12	Zusammenfassung	168
13	Anhang	173
13.1	Verwendete Geräte	173
13.2	Verwendete Chemikalien	175
13.3	Ansetzen von Lösungen	176
13.4	Packen der Trennsäulen	178
13.5	Kalibrationsdaten	180
	13.5.1 Kalibrationsdaten der Leitfähigkeitsdetektion für Ringversuch der EU (Kapitel 8)	180
	13.5.2 Kalibrationsdaten der Leitfähigkeitsdetektion der Methode 1 (Kapitel 9.1)	181
	13.5.3 Kalibrationsdaten der VIS-Detektion der Methode 1 (Kapitel 9.1)	185
	13.5.4 Kalibrationsdaten der VIS-Detektion der Methode 2 (Kapitel 9.2)	187
	13.5.5 Kalibrationsdaten der Leitfähigkeitsdetektion der Methode 3 (Kapitel 9.3)	189
	13.5.6 Kalibrationsdaten der VIS-Detektion der Methode 3 (Kapitel 9.3)	191
	13.5.7 Kalibrationsdaten der VIS-Detektion der Methode 4 (Kapitel 9.4)	192
	13.5.8 Kalibrationsdaten der VIS-Detektion der Methode 5 (Kapitel 9.5)	196
	13.5.9 Kalibrationsdaten der VIS-Detektion der Methode 6 (Kapitel 9.6)	198
	13.5.10 Kalibrationsdaten der On-Line-Kopplung IC-ICP-MS (Kapitel 10)	200
14	Allgemeines Literaturverzeichnis	201

Verwendete Abkürzungen

API-MS	Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry (Massenspektrometrie mit Atmosphärendruckionisation)
BBD	Box-Behnken-Design
CCD	Central Composite Design
CEM	Channel-Electron-Multiplier
CHP	Chlorpromazin
CMME	Chlormethylmethylether
CMOE	Chloromethyloctylether
CSS	Chlorsulfonsäure
DEMA	Diethanolmethylamin
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMEA	Dimethylethanolamin
DVB	Divinylbenzol
ESA	Elementspeziesanalyse
EU	Europäische Union
EVB	Ethylvinylbenzol
FIA	Fließinjektionsanalyse
FVP	Faktorenversuchsplan
HETP	Height Equivalent to a Theoretical Plate (Höhe eines theoretischen Bodens)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
i.d.	Innendurchmesser
IC	Ionenchromatographie
IC-ICP-MS	On-Line-Kopplung der Ionenchromatographie mit der ICP-MS
IC-MS/MS	On-Line-Kopplung der Ionenchromatographie mit der Tandem-MS
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ISO	International Organization for Standardization
ISO/DIS	International Organization for Standardization / Draft International Standard
K	Kelvin

k	Stufe
KHz	Kilohertz
LF-Detektion	Leitfähigkeitsdetektion
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
MAK-Wert	Wert der maximalen Arbeitsplatzkonzentration
MHz	Megahertz
MS	Massenspektrometrie
n	Faktor
NTI-IDMS	Negative Thermal Ionization Isotope Dilution Mass Spectrometry (Negative Thermoionisations-Massenspektrometrie mit Isotopen- Verdünnungsanalyse)
NWG	Nachweisgrenze
ODA	ortho-Dianisidin
Pa	Pascal
PC	Personal Computer
PCR	Post-Column-Reaction (Nachsäulenderivatisierung)
PEEK	Poly-Ether-Ether-Keton
PS	Polystyrol
PS/DVB	Polystyrol/Divinybenzol-Copolymer
QS	Qualitätssicherung
RP	Reversed Phase
RPIPC	Reversed Phase Ion Pair Chromatography
RV	Ringversuch
S/N	Signal/Noise (Signal/Rausch-Verhältnis)
SMT	Spuren-Matrix-Trennung
S _N 2	bimolekulare nucleophile Substitution
TEA	Triethanolamin
THM	Trihalogenmethan
TRGS	Technische Richtlinien für Gefahrstoffe
U.S. EPA	United States Environmental Protection Agency
UV/VIS	Spektralphotometrie im ultravioletten / sichtbaren Bereich
VIS-Detektion	spektralphotometrische Detektion im sichtbaren Bereich
W	Watt
WHO	World Health Organization (Weltgesundheitsorganisation)

1 Einleitung

1.1 Einleitung

Die Abgabe von Trinkwasser frei von jeglichen Krankheitserregern ist oberstes Gebot jedes Wasserwerkes. Gemäß der Trinkwasserverordnung darf Trinkwasser nur eine begrenzte Anzahl an gesundheitsgefährdenden Keimen enthalten [1]. Um den Anforderungen an die Trinkwasserqualität zu genügen, wird z.B. durch Uferfiltration gewonnenes Rohwasser mit Zusatzstoffen wie Flockungs-, Oxidations- und Desinfektionsmitteln versetzt. Allgemein wird zwischen chemischen und physikalischen Methoden unterschieden. Als chemische Methoden werden häufig die Ozonung und Chlorung eingesetzt, ein Beispiel für eine physikalische Methode ist die UV-Bestrahlung. Während der Wasseraufbereitung können Nebenprodukte entstehen, die zum Teil toxisch wirken oder im Verdacht stehen, ein gesundheitsgefährdendes Potential zu haben.

Im Rahmen dieser Arbeit stehen die chemischen Desinfektionsmethoden und deren anorganische Nebenprodukte im Mittelpunkt. Gängige Desinfektionsmittel für die Trinkwasseraufbereitung, aber auch für die Mineral- und Tafelwasserherstellung sowie in der Badewassertechnik sind die Chlorung, die Ozonung und die Behandlung mit Chlordioxid. In Kapitel 2 werden diese drei Methoden vergleichend dargestellt und die Entstehung der Nebenprodukte erläutert.

Ein Nachteil der Chlorung ist das Entstehen von zum Teil kanzerogenen Trihalogenmethanen. Der Grenzwert dieser Substanzklasse für Trinkwasser beträgt nach der Weltgesundheitsorganisation (WHO) 0,2 mg/L [2], in der deutschen Trinkwasserverordnung ist ein Grenzwert von 25 µg/L festgelegt [1]. In dieser Arbeit stehen aber die anorganischen Desinfektionsnebenprodukte im Vordergrund. So können bei Behandlung von Wässern mit Chlordioxid Chlorit und Chlorat entstehen, die eine hämolytische Anämie auslösen können [3]. Grenzwerte für Chlorit in Trinkwasser werden weltweit diskutiert. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) fordert einen Grenzwert von 0,2 mg/L [2] und die U.S. EPA gibt einen Summenwert für die Substanzen Chlordioxid, Chlorit und Chlorat von 1,0 mg/L vor [4]. In der deutschen Trinkwasserverordnung wird als Grenzwert für Chlorit 0,2 mg/L festgelegt [1].

Unter Anwendung von Ozon in der Wasseraufbereitung, als Desinfektions- aber auch Oxidationsmittel, kann im Wasser vorhandenes Bromid teilweise zu Bromat oxidiert werden. Auf den Bildungsmechanismus von Bromat wird in Kapitel 2 eingegangen. Kurokawa et al. haben durch Langzeitversuche an Nagetieren ein karzinogenes Potential von Bromat festgestellt [5,6]. Hierbei erkrankten die Versuchstiere nach mehrwöchiger oraler Einnahme von Bromat über das Trinkwasser an Nierenkrebs. Die karzinogene Schwelle liegt bei 50 µg/L [6]. Seit Veröffentlichung dieser Forschungsergebnisse ist die Ultraspurenanalytik von Bromat in Wässern, aber auch in weiteren Lebensmitteln (siehe Kapitel 2), von besonderer Bedeutung. Vergleichbar zum Chlorit werden auch für Bromat weltweit Grenzwerte für Trinkwasser diskutiert. Die Weltgesundheitsorganisation WHO fordert beispielsweise einen Grenzwert von 25 µg/L, die amerikanische Gesundheitsbehörde U.S. EPA legt einen niedrigeren Wert von 10 µg/L fest [7]. Die Europäische Kommission (EU) schlägt einen Grenzwert von 10 µg/L und eine Bestimmungsgrenze von 2,5 µg/L vor [8]. Innerhalb der deutschen Trinkwasserverordnung wird bislang kein Grenzwert für Bromat vorgegeben. Auf europäischer Ebene gibt es aber Bestrebungen, eine Methode zur Bromatbestimmung in einer ISO-Norm [9] zu etablieren, die zur Kontrolle eines Grenzwertes dienen soll.

In Europa haben sich die Menschen daran gewöhnt, daß das Trinkwasser trotz zunehmender Umweltbelastungen kontinuierlich und in konstant guter Qualität zur Verfügung steht. Um diese Eigenschaften gewährleisten zu können, ist die Aufbereitung notwendig und Grenzwerte müssen eingehalten werden. Zur Ermittlung der Inhaltsstoffe und zur Kontrolle der immer niedriger werdenden Grenzwerte benötigen Untersuchungsämter und Überwachungsbehörden analytische Methoden mit hoher Empfindlichkeit. Ziel dieser Arbeit ist es, solche Methoden zur Bromatbestimmung zu entwickeln und diese miteinander zu vergleichen.

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Methoden basieren auf der Ionenchromatographie (IC). Es werden verschiedene Detektionsarten angewendet und diese bezüglich der Empfindlichkeit und Praxistauglichkeit für die Routineanalytik einander gegenübergestellt.

Die Leitfähigkeitsdetektion ist die dominierende Detektionsart in der IC. Hierfür können überwiegend Ionenaustauscher geringer Kapazität eingesetzt werden. Aus diesem Grund ist hier für die Bromatanalytik oft eine aufwendige Spuren-Matrix-Trennung notwendig. Zum

Beispiel kann Chlorid in hohen Konzentrationen die Bestimmung von Bromat stören. Die Nachweisgrenzen für Bromat liegen im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich [10-13].

Bei Anwendung der UV-Detektion können Anionenaustauscher höherer Kapazität eingesetzt werden. Eine Probenaufarbeitung ist nur begrenzt notwendig (Abtrennung von Chlorid), da sonst Interferenzen bei der Detektion auftreten können [14,15]. Detektiert wird Bromat bei 216 nm. Die Nachweisgrenzen betragen $15 \mu\text{g/L}$ [14] oder $1,5 \mu\text{g/L}$ [15].

Zur Steigerung der Empfindlichkeit einer Bromatdetektion wurde in früheren Arbeiten bereits die On-Line-Kopplung der IC und der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) eingesetzt. Diese spezifische Detektionsart tritt im Vergleich zur Leitfähigkeits- oder photometrischen Detektion durch ihre Elementspezifität und hohe Empfindlichkeit hervor. Hierdurch konnten niedrige Nachweisgrenzen im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich bis zum oberen ng/L -Bereich erreicht werden [16-25].

Unter Anwendung der IC-ICP-MS arbeiteten Creed et al. für die Bromatbestimmung mit der Isotopenverdünnungsanalyse [26]. Für die Bestimmung von anorganischen und organischen Anionen setzten Buchberger et al. die On-Line-Kopplung der IC mit der Massenspektrometrie mit Atmosphärendruckionisation (API-MS) ein und erreichten für Bromat eine Nachweisgrenze von $0,5 \mu\text{g/L}$ [23].

Eine weitere Alternative für die Bromatanalytik bieten die Nachsäulenreaktionen, wodurch ebenfalls ein empfindlicher Nachweis ermöglicht wird. Ein Beispiel basiert auf der Umwandlung des Bromats in Tribromid, welches im UV-Bereich detektiert wird [27-30]. Die Bromatdetektion mittels ortho-Dianisidin als Nachsäulenreagenz wurde 1999 im Rahmen eines Ringversuches der U.S. EPA erprobt [31,32]. Als weiteres Nachsäulenreagenz ist das Chlorpromazin geeignet, welches nach der Oxidation durch Bromat bei 530 nm detektiert werden kann [33-35]. Weiterhin wurde Fuchsin als Nachsäulenreagenz eingesetzt [36]. Von Gahr et al. wurde eine Methode mit Nachsäulenreaktion und anschließender fluorimetrischer Detektion entwickelt und beschrieben [37]. Alle Methoden haben den Vorteil, daß die Kopplung der IC mit einer Nachsäulenreaktion eine selektive und zumeist auch sehr empfindliche Detektion zur Bromatbestimmung darstellt.

Fließinjektionsanalysen (FIA) ermöglichen in der Regel eine schnellere Bromatbestimmung, jedoch treten häufig Interferenzen durch die oxidierenden Eigenschaften von z.B. Nitrit und Chlorit auf. Als Reagenz für ein FIA-System mit photometrischer Detektion im visuellen Bereich wurde hier z.B. auch das Chlorpromazin verwendet [38,39], weiterhin Fuchsin [40], Pyrogallol Rot [41] und Sulfonaphtholazoresorcinol [42]. Ein wesentlicher Nachteil der FIA-Methoden liegt in den relativ hohen Nachweisgrenzen bis in den mittleren $\mu\text{g/L}$ -Bereich, mit denen der Forderung nach niedrigen Nachweisgrenzen nicht gerecht wird.

Neben der Bestimmung von Bromat sind auch weitere Desinfektionsnebenprodukte wie das bereits erwähnte Chlorit und Chlorat im Rahmen dieser Arbeit von besonderer Bedeutung. Für die simultane Bestimmung dieser drei Desinfektionsnebenprodukte wurden bereits von mehreren Arbeitsgruppen nachweisstarke Verfahren auf der Basis der IC-ICP-MS eingesetzt [43-46]. Bestimmungen der drei Desinfektionsnebenprodukte mittels Leitfähigkeitsdetektion [47,48] oder UV-Detektion [49] wurden von mehreren Autoren beschrieben.

Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit besteht in der Entwicklung und Optimierung von ionenchromatographischen Analysenverfahren zur Bestimmung von Bromat mittels Leitfähigkeitsdetektion, der On-Line-Kopplung IC-ICP-MS und der Nachsäulenderivatisierung auf der Basis von Chlorpromazin. Dies wurde anhand der Teilnahme eines Ringversuches der Europäischen Kommission durchgeführt, der zur Verfahrensstandardisierung für die ISO/DIS 15061 diente [9]. Hierbei sollen die Vorteile hochkapazitiver Anionenaustauscher, die im Arbeitskreis von Seubert entwickelt werden, dargestellt werden.

In Anknüpfung an die Trinkwasserverordnung besteht eine weitere Aufgabe dieser Arbeit in der Entwicklung einer Methode zur simultanen Bestimmung von Bromat, Chlorit, Chlorat und den sieben Standardanionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Nitrat, Sulfat, Bromid und Orthophosphat. Hierbei werden die Anionen über eine hochkapazitive Anionenaustauschersäule getrennt und die Standardanionen und Chlorat mittels Leitfähigkeitsdetektion quantifiziert. Mit Hilfe einer Nachsäulenderivatisierung basierend auf Chlorpromazin erfolgt die photometrische Detektion von Chlorit und Bromat. Diese Nachsäulenderivatisierung wurde mittels eines Faktorenversuchsplanes optimiert.

Die Ergebnisse des in dieser Arbeit überwiegend verwendeten Nachsäulenreaktionssystems auf der Basis von Chlorpromazin werden mit dem Tribromidsystem und ortho-Dianisidine verglichen. Dazu wurden Proben eines weiteren Ringversuches der U.S. EPA verwendet. Dieser Ringversuch diente zur Verfahrensstandardisierung einer ionenchromatographischen Bromatbestimmung nach einer Nachsäulenreaktion mit ortho-Dianisidin. Darüber hinaus wird eine selbstsynthetisierte Anionenaustauschersäule mit hoher Kapazität mit einer kommerziell für die Bromatanalytik erhältlichen Anionenaustauschersäule mittlerer Kapazität verglichen. Die Säulen werden mit den drei verschiedenen Nachsäulenderivatisierungen kombiniert.

Diese Arbeit zeigt den aktuellen Forschungsstand über die mittlerweile vorhandene Vielfalt an Analysemethoden zur Bromatbestimmung auf. Darüber hinaus werden eigens entwickelte Methoden, die den Forderungen nach niedrigen Grenzwerten gerecht werden, vorgestellt.

1.2 Literatur

- [1] Trinkwasserverordnung (TrinkwV), 5.12.1990, BGBl. I, 2612
- [2] WHO, „Guidelines for drinking water quality, Vol.1., World Health Organization, Genf, 1993
- [3] Condie L.W., J Am Water Works Assoc 78 (1986) 73 – 78
- [4] Gates D.J., „The Chlorine Dioxide Handbook – Water Disinfection Series“, American Water Works Association, Denver, CO,1998
- [5] Kurokawa Y.,Takayama S., Konishi Y., Hiasa Y., Environ Health Perspect 69 (1986) 221 – 235
- [6] Kurokawa Y., Maekawa A., Takahashi M., Hayashi Y., Environ Health Perspect 87 (1990) 309 – 335
- [7] Patel Y., „Review of Ozone and by-Products Criteria Document“, U.S. EPA, Washington D.C., 1992
- [8] Commission of the European Communities, „Proposal for a Council Directive Concerning the Quality of Water Intended for Human Consumption“, CEC, Brüssel, 1994
- [9] Proposal for ISO/DIS 15061, „Water Quality – Determination of dissolved bromate by liquid chromatography“, 1998
- [10] Sorrell R.K., Hautman D.P., Proceedings American Water Works Association WQTC, „A Simple concentration Technique for the Analysis of Bromate at Low Levels in Drinking water“ (1992)
- [11] Weinberg H., J Chromatogr A 671 (1994) 141 – 149
- [12] Joyce R. J., Dhillon H.S., J Chromatogr A 671 (1994) 165 – 171
- [13] DIONEX Application Note 101, „Trace level Determination of Bromate in Ozonated drinking Water Using Ion Chromatography“, DIONEX Corporation, Sunnyvale, CA (1995)
- [14] Köhler K., Nowak M., Seubert A., Fresenius J Anal Chem 358 (1997) 551 – 553
- [15] Böhme U., Schmidt W., Dietrich P.G., Matschi A., Sacher F., Brauch H.-J., Fresenius J Anal Chem 357 (1997) 629 - 634
- [16] Seubert A., Nowak M., Fresenius J Anal Chem 360 (1998) 777 – 780
- [17] Heitkemper D.T., Kaine L.A., Jackson D.S., Wolnik K.A., J Chromatogr A 671 (1994) 101 – 108

-
- [18] Charles L., Pepin D., Casette B., *Anal Chem* 68 (1996) 2554 – 2558
- [19] Creed J.T., Magnuson M.L., Pfaff J.D., Brockhoff C., *J Chromatogr* 753 (1996) 261 – 267
- [20] Yamanaka M., Sakai T., Kumagai H., Inoue Y., *J Chromatogr A* 789 (1997) 259 – 265
- [21] Heumann K.G., Diemer J., *Fresenius J Anal Chem* 357 (1997) 74 – 79
- [22] Ahrer W., Buchberger W., *J of Chromatogr A* 850 (1999) 99 – 106
- [23] Ahrer W., Buchberger W., *J of Chromatogr A* 854 (1999) 275 – 287
- [24] Divjak B., Novic M., Goessler W., *J of Chromatogr A* 862 (1999) 39 – 47
- [25] Seubert A., Schminke G., Nowak M., Ahrer W., Buchberger W., *J Chromatogr A*, im Druck
- [26] Creed J.T., Brockhoff C.A., *Anal Chem* 71 (1999) 722 726
- [27] Weinberg H.S., Yamada H., *Anal Chem* 70 (1998) 1-6
- [28] Weinberg H.S., Yamada H., Joyce R.J., *J Chromatogr A* 804 (1998) 137 – 142
- [29] Inoue Y., Sakai T., Kumagai H., Hanaoka Y., *Anal Chim Acta* 346 (1997) 299 – 305
- [30] Echigo S., Yamada H., Minear R.A., *Division Environ Chem* 39 (1) March 1999
- [31] Warner C.R., Daniels D.H., Joe F.L., Diachenko G.W., *Food Additives and Contaminants* 13 (6) (1996) 633 – 636
- [32] Wagner H.P., Pepich B.V., Hautman D.P., Munch D.J., *J Chromatogr A* 850 (1999) 119 – 129
- [33] Schminke G., Seubert A., *Fresenius J Anal Chem* 366 (2000) 387 – 391
- [34] Walters B.D., Gordon G., *Anal Chem* 69 (1997) 4275 – 4277
- [35] Gordon G., Bubnis B., *Ozone Science & Engineering* 17 (1995) 551 – 559
- [36] Achilli M., Romele L., *J Chromatogr A* 847 (1999) 271 – 277
- [37] Gahr A., Huber N., Niessner R., *Microchim Acta* 129 (1998) 281 – 290
- [38] Farrell S., Joa J.F. Pacey G.E., *Anal Chim Acta* 313 (1995) 121 – 129
- [39] Gordon G., Bubnis B., Sweetin D., Kuo C., *Ozone Science Engineering* 16 (1994) 79 – 87
- [40] Romele L., Achilli M., *Analyst* 123 (1998) 291 – 294
- [41] Medina-Escriche J., Sevillano-Cabeza A., Martin-Penella M., Liobat-Estelles M., *Analyst* 110 (1985) 1467 – 1471
- [42] Gladilovich D.B., *J Anal Chem* 48 (9) (1993) 1520 – 1525
- [43] Salov V.V., Yoshinaga J., Shibata Y., Morita M., *Anal Chem* 64 (1992) 2425 – 2428
- [44] Charles L., Pepin D., *Anal Chem* 70 (1998) 353 – 359

-
- [45] Pantsar-Kallio M., Manninen P.K.G., *Anal Chim Acta* 360 (1998) 161 – 166
- [46] Charles L., Pepin D., *J Chromatogr A* 804 (1998) 105 – 111
- [47] Paff J.D., Brockhoff C.A., *J Am Water Works Ass* 82 (4) (1990) 192 – 195
- [48] Jackson L.K., Joyce R.J., Laikhtman M., Jackson P.E., *J Chromatogr A* 829 (1998) 187 – 192
- [49] Hautman D.P., Bolyard M., *J Chromatogr* 602 (1992) 65 – 74

2 Einsatz von Desinfektionsmitteln und Entstehung von toxischen Nebenprodukten

Desinfektion ist die Bezeichnung für Entseuchung d.h. die Abtötung pathogener Erreger an Organismen und Gegenständen durch chemische oder physikalische Desinfektionsmittel [1]. Ein Beispiel für physikalische Desinfektionsmittel ist die UV-Bestrahlung. In diesem Kapitel werden die wichtigsten chemischen Desinfektionsmittel für die Aufbereitung von Wässern wie Mineral- und Tafelwässer, Badewasser und insbesondere Trinkwasser aufgeführt. Der Einsatz der oft verwendeten Desinfektionsmittel Chlor, Chlordioxid und Ozon wird beschrieben und deren Vor- und Nachteile hinsichtlich toxischer Desinfektionsnebenprodukte diskutiert.

Die desinfizierende Wirkung der genannten Substanzen beruht auf ihrer hohen Oxidationskraft. Die Zellmembran von Bakterien, Viren und Sporen wird durch das Desinfektionsmittel oxidativ zerstört und eine Vermehrung und Verbreitung dieser Mikroorganismen verhindert. Die Tabelle 2-1 zeigt die Redoxpotentiale der hier besprochenen Desinfektionsmittel.

Tabelle 2-1.

Redoxpotentiale der drei wichtigsten chemischen Desinfektionsmittel [2,7].

Desinfektionsmittel	Formel	Elektrochem. Potential [V] (in saurer Lösung)
Ozon	O ₃	2,07
Chlor	Cl ₂	1,36
Chlordioxid	ClO ₂	1,27

2.1 Einsatz von Chlor als Desinfektionsmittel

Chlor ist nach Fluor das reaktionsfähigste aller nichtmetallischen Elemente. Die Behandlung von Trink-, Bade-, Brauch- oder Abwasser zur Entkeimung oder Oxidation unerwünschter Beimengungen mit elementarem Chlor wird als **Chlorung** bezeichnet. Ein Nachteil beim Umgang mit Chlor liegt in dessen gesundheitsschädlichen Wirkung. Beim Einatmen von

Chlorgas werden die Atemwege bis hin zu den Alveolen (Lungenbläschen) verätzt. Hierbei können toxische Lungenödeme eintreten [3]. Der MAK-Wert für Chlorgas beträgt $1,5 \text{ mg/m}^3$ [1]. Die maximal zulässige Zugabemenge an Chlor für die Trinkwasseraufbereitung beträgt entsprechend der Trinkwasserverordnung $1,2 \text{ mg/L}$, nach der Aufbereitung dürfen maximal $0,3 \text{ mg/L}$ enthalten sein [4].

Ein wesentlicher Vorteil der Chlorung gegenüber anderen Desinfektionsmitteln wie z.B. Ozon besteht in der höheren Beständigkeit und folglich einer längeren Haltbarkeit im Wasser. Primär findet die Chlorung ihren Einsatz im Trinkwassernetzschutz, sowie in der Badewasserbehandlung. Um einen Verdünnungseffekt zu erreichen, wird das gasförmig eingesetzte Chlor in einen Teilwasserstrom geleitet, anschließend erfolgt die Mischung mit dem restlichen Wasser [5].

Bei der Chlorung können Nebenprodukte gebildet werden, welche die Qualität der zu desinfizierenden Wässer stark beeinträchtigen können. Die im Trinkwasser gelösten organischen Substanzen wie z.B. Huminsäuren reagieren mit dem Chlor zu organischen Desinfektionsnebenprodukten. Diese Substanzen sind biologisch schwer abbaubar und führen zu Störungen des biologischen Gleichgewichtes. Es können die kanzerogenen Trihalogenmethane (THM), wie das Chloroform (CHCl_3) entstehen. Der Grenzwert für THM's im Trinkwasser beträgt $0,01 \text{ mg/L}$ [4]. Desweiteren bilden sich Chlorphenole, die den Geschmack und den Geruch des Trinkwassers negativ beeinträchtigen. Von der Entstehung anorganischer Desinfektionsnebenprodukte ist bei den angewendeten Bedingungen nicht auszugehen. Aufgrund der organischen Desinfektionsnebenprodukte und den hohen Anforderungen der Trinkwasserverordnung mußten neue Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser entwickelt werden (siehe 2.3).

2.2 Einsatz von Chlordioxid als Desinfektionsmittel

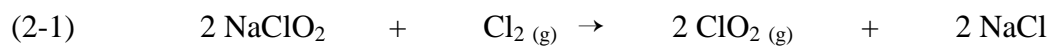
Eine weitere Möglichkeit zur Desinfektion von Wässern, aber insbesondere von Trinkwasser, besteht in der Behandlung mit Chlordioxid.

2.2.1 Eigenschaften des Desinfektionsmittels Chlordioxid

Chlordioxid (ClO_2) wird seit 1970 verstärkt zur Desinfektion von Trinkwasser eingesetzt und löst aufgrund vieler Vorteile die Chlorung durch elementaren Chlor ab [6]. Als wesentliche

Vorteile gegenüber der Chlorung sind der einfache Einsatz als Lösung, eine höhere bakterizide Wirkung und eine geringere Geschmacks- und Geruchsbelästigung hervorzuheben. In der deutschen Trinkwasserverordnung ist als maximal zulässige Zugabemenge an Chlordioxid im Trinkwasser 0,4 mg/L festgelegt und nach der Aufbereitung dürfen hiervon nur noch 0,2 mg/L enthalten sein [4].

Die Darstellung von Chlordioxid erfolgt über die Umsetzung von Natriumchlorit (NaClO_2) und Chlorgas. Hierbei wird das Chlorit (ClO_2^-) durch Chlor zum Chlordioxid oxidiert (2-1) [7].



Als weiteres Oxidationsmittel ist Peroxodisulfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) geeignet. Dieses Herstellungsverfahren für die Bildung von ClO_2 ist insbesondere für die private Schwimmbeckenwasserdesinfektion von Bedeutung [8]. Hierbei wird eine Natriumchloritlösung mit einer Peroxodisulfatlösung versetzt, wodurch das Chlorit zu Chlordioxid oxidiert wird. Das Peroxodisulfat wird zu Sulfat reduziert (2-2).



Im Rahmen dieser Arbeit wird die ionenchromatographische Bestimmung von Peroxodisulfat, Chlorit und Sulfat sowie der zeitliche Ablauf der Reaktion anhand von hochkapazitiven Anionenaustauschern im Kapitel 11 vorgestellt.

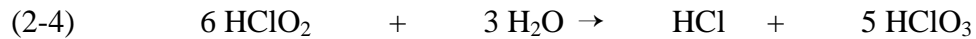
2.2.2 Entstehung von toxischen Desinfektionsnebenprodukten

Im Vergleich zur Chlorung entstehen bei der Wasseraufbereitung mit Chlordioxid weniger organische Desinfektionsnebenprodukte wie z.B. die bereits erwähnten Trihalogenmethane [9]. Jedoch können anorganische Desinfektionsnebenprodukte wie Chlorit (ClO_2^-) und Chlorat (ClO_3^-) gebildet werden, die ein toxisches Potential besitzen.

Chlordioxid ist in Wasser gut löslich, disproportioniert aber allmählich zur Chlorigen Säure (HClO_2) und Chlorsäure (HClO_3) (2-3).



Die Chlorige Säure zerfällt weiter unter Bildung von Salzsäure und Chlorsäure (2-4) [6]. Aufgrund der hohen Reaktivität von Chlorit ist für die Ermittlung des „tatsächlichen“ Chloritgehaltes einer Probe erforderlich, die analytische Bestimmung innerhalb von 24 Stunden durchzuführen.



2.2.3 Toxizität von Chlorit und Chlorat und deren Grenzwerte für Trinkwasser

Chlorit und Chlorat zeigen gleiche toxische Wirkungen, wobei das gesundheitliche Risiko bei der Einwirkung von Chlorit höher ist. Gelangen diese Desinfektionsnebenprodukte in die Blutbahn, wird die Zellmembran der Erythrocyten oxidativ zerstört und eine hämolytische Anämie kann die Folge sein. Bei Tieren im Entwicklungsstadium wurde nach oraler Zugabe von Chlorit im Trinkwasser darüber hinaus ein Antihydroider Effekt¹ festgestellt [10].

Wie bei der Bromatdiskussion existieren für das Chlorit weltweit unterschiedliche Grenzwerte. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) empfiehlt einen Grenzwert von 0,2 mg/L für Chlorit im Trinkwasser [6] und die U.S. EPA legt für die Substanzen Chlordioxid, Chlorit und Chlorat einen Summenwert von 1,0 mg/L an [6]. In der Trinkwasserverordnung ist zur Zeit ein Grenzwert für Chlorit von 0,2 mg/L angegeben [4].

¹ Antihydroider Effekt: Schilddrüsenfehlfunktion [30]

2.3 Einsatz von Ozon als Desinfektionsmittel

2.3.1 Geschichte des Desinfektionsmittels Ozon

Das an seinem spezifischem Geruch erkennbare Gas Ozon (O_3) war nach Überlieferungen schon im Altertum bekannt. 1772 berichtete Cavallo von der Fähigkeit des Gases, Bakterien zu töten. Als eigentlicher Entdecker des Ozons wird aber Schönbein genannt, der um 1840 den im Anodenraum bei der Wasserelektrolyse auftretenden Geruch für identisch hielt mit dem bei elektrischen Entladungen beobachteten und nannte ihn Ozon (griechisch = riechen). Wissenschaftliche Arbeiten mit dem Ziel, das Ozon in den Dienst der Hygiene zu stellen, blieben zunächst erfolglos. Ab 1890 begannen erste Versuche Ozon für gewerbliche Bereiche wie das Bleichen von Leinen zu nutzen. Die vermehrt notwendige Reinigung und Sterilisation von Trink-, Brauch- und Abwasser förderte den Bau von Pilotanlagen durch die Firma Siemens. Nach schweren Typhusepidemien um 1893 und 1898 in Deutschland folgte der Bau mehrerer Wasserwerke basierend auf der Ozonung von Oberflächenwässer. Ab 1920 erschloß die Ozonung alle Bereiche der Wasseraufbereitung, da man sich davon niedrigere Investitionskosten, preisgünstigere Desinfektion und einen höheren Wirkungsgrad versprach [2]. Die sich bereits um 1965 zeigenden Auswirkungen zunehmender Umweltverschmutzung durch chemische Stoffe und Probleme der Getränkeindustrie hinsichtlich der Tafelwasserverordnung [11] ließen den Einsatz des Ozons als Desinfektionsmittel aufblühen. Aber auch als Hilfsmittel bei der Wasseraufbereitung z.B. für die Enteisung und Entmanganung erlangte das Ozon vermehrt an Bedeutung. 1962 führte Kurzmann in der Getränkeindustrie das sogenannte „Rhenser-Verfahren“ ein [2]. Hierbei wird Ozon in mehreren Verfahrensschritten zur Entschwefelung, Enteisung, Entmanganung sowie zur Reduzierung organischer Substanzen eingesetzt. Durch den Erhalt an überschüssigem Ozon wird eine desinfizierende Wirkung bis zur Flaschenabfüllung erwirkt.

Seit 1960 hält die Ozonung auch Einzug in die Bädertechnik. Ein Desinfektionsverfahren für Schwimmbeckenwasser auf der Basis von Ozon und Aktivkohle wurde in der DIN 19643 [12] verankert. Die Tabelle 2-2 zeigt die Bedeutung der Ozonung für ihre verschiedenen Einsatzgebiete.

Tabelle 2-2.

Von deutschen Industrieunternehmen produzierte Anzahl von Ozonungsanlagen, aufgelistet nach Märkten und Einsatzgebieten, für 1954 bis 1990 [2].

Einsatz- gebiet	Trink- wasser	Prozeß- wasser	Schwimmbecken- wasser	Ab- wasser	Getränke- industrie	Sonstige	Gesamt
BRD	312	70	1384	46	231	101	2144
Ausland	119	58	825	42	111	49	1204
Summe	431	128	2209	88	342	150	3348
Anteil in %	12,9	3,8	66	2,6	10,2	4,5	100

Gründe der steigenden Anwendung des Ozons sind in der zunehmenden Zentralisierung der Trinkwasserversorgung, dem Zwang zur stärkeren Nutzung von immer höher belastetem Oberflächenwasser und in den Auswirkungen von in Grundwasserleitungen eingedrungener Schadstoffe zu sehen.

2.3.2 Eigenschaften von Ozon

Ozon gilt als zuverlässigstes und wirksamstes Desinfektionsmittel. Kein anderes Entkeimungsmittel weist eine höhere viruzide, bakterizide und fungizide Wirkung auf. Mit seinem Normalpotential von +2,08 V im sauren Milieu [7] wirkt es zusätzlich als starkes Oxidationsmittel.

Ozon wird nach der TRGS 900 als ein Stoff mit möglicher krebserzeugenden Wirkung eingestuft [13]. Auf Augen und Schleimhäute wirkt Ozon reizend. Die hohe Giftigkeit von Ozon wird durch den niedrigen MAK-Wert von 0,2 mg/m³ bzw 0,1 ppm dokumentiert [2,13]. Entsprechend der Trinkwasserverordnung darf maximal eine Ozondosis von 10 mg/L angewandt werden. Als Grenzwert für den Ozongehalt nach der Wasseraufbereitung hat der Gesetzgeber 0,05 mg/L festgelegt [4].

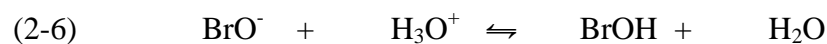
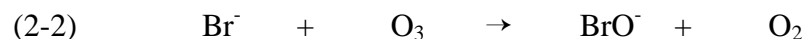
Für die Desinfektion von Trinkwasser wird Ozon in Form von konzentrierten Lösungen eingesetzt. Ein Nachteil gegenüber z.B. dem Chlor ist die geringere Löslichkeit und geringere Beständigkeit von Ozon in Wasser. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber chlorhaltigen Desinfektionsmitteln liegt darin, daß bei der Ozonung keine geruchs- und geschmacksintensiven Nebenprodukte entstehen. Bei der Anwendung des Ozons zur

Wasseraufbereitung können je nach Art der Wasserinhaltsstoffe und Ozonkonzentration jedoch bromorganische Verbindungen gebildet werden. Die bekanntesten organischen Desinfektionsnebenprodukte durch Ozonung sind Bromoform (CHBr_3), Monobromdichlormethan (CHBrCl_2) und das Dibrommonochlormethan (CHBr_2Cl) [14].

Wird bromidhaltiges Wasser ozonisiert kann Bromid teilweise zu Bromat oxidiert werden. Dieser Vorgang ist abhängig von der Ausgangskonzentration an Bromid, der Ozonkonzentration, dem pH-Wert, der Kontaktzeit und der Temperatur [15,16]. Bromid ist aufgrund natürlicher Auswaschung der Erdkruste und durch das Einleiten industrieller Abwässer in Flüsse in Rohwässern enthalten. In Trinkwasser, welches mittels Uferfiltration gewonnen wurde, konnten Bromidgehalte im 0,1 mg/L-Bereich festgestellt werden [16,17].

2.3.3 Entstehung von Bromat

Der Entstehungsmechanismus von Bromat (BrO_3^-) durch die Oxidation von Bromid (Br^-) durch Ozon (O_3) stützt sich im wesentlichen auf die Arbeiten von Gunten, Haag und Hoigné [18,19]. Ein beschriebener Reaktionsmechanismus ist der „molekulare Ozon-Mechanismus“ nach Haag und Hoigné [19]. Hierbei wird das Bromid zunächst zu Hypobromit oxidiert (2-5). In wässriger Lösung steht das Hypobromit im chemischen Gleichgewicht mit der Hypobromigen Säure (pks-Wert = 9) (2-6).



Hypobromige Säure (BrOH) reagiert nicht direkt mit Ozon zu Bromat, allerdings stellt sie eine wichtige Zwischenstufe bei der Bildung bromierter organischer Desinfektionsnebenprodukte dar (2-7). Mit natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen (NOM = Natural Organic Matter) kann BrOH oxidativ zu weiteren Bromverbindungen reagieren.



Je höher der pH-Wert bei der Ozonung ist, um so mehr Hypobromit (BrO^-) liegt vor und um so mehr Bromat kann entstehen. Bei niedrigen pH-Werten ist folglich die Bildung bromierter

organischer Nebenprodukte und bei höheren pH-Werten die Entstehung von Bromat begünstigt. Die folgende Abbildung 2-1 verdeutlicht die pH-Wert-Abhängigkeit bei der Bromatbildung.

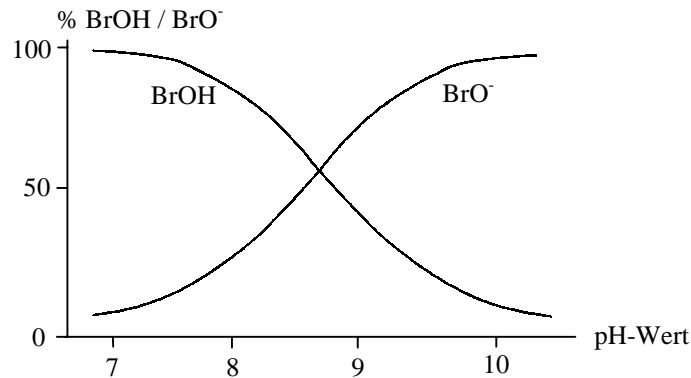
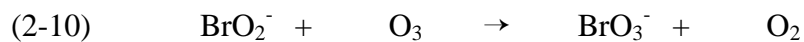
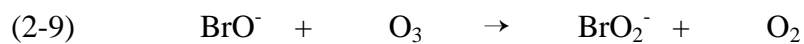
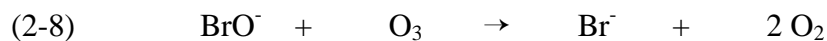


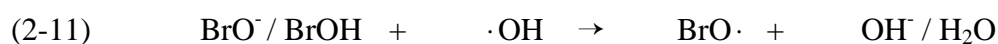
Abbildung 2-1.

Dissoziationsgleichgewicht der Hypobromigen Säure in wässriger Lösung [15].

Das entstandene Hypobromit kann in einer Folgereaktion mit Ozon zu Sauerstoff und Bromid (2-8) oder über die Zwischenstufe des Bromits (BrO_2^-) zu Bromat reagieren (2-9) (2-10).



Ein zweiter Mechanismus der Bromatbildung läuft über kurzlebige Hydroxylradikale ab, entsprechend wird dieser Mechanismus „OH-Radikal-Mechanismus“ genannt [20]. Dabei reagieren Hypobromit oder Hypobromige Säure mit Hydroxylradikalen (Zerfallsprodukt des Ozons in Wasser) zum Hypobromitradikal ($\text{BrO}\cdot$) (2-11).



In wässriger Lösung erfolgt die Disproportionierung der Hypobromitradikale (2-12).



Anschließend reagiert Bromit mit Hydroxylradikalen zum Bromitradikal, welches zu Bromat und Bromit disproportioniert (2-13).



2.3.4 Toxizität von Bromat und Grenzwerte für Trinkwasser

In dem Zeitraum von 1977 bis 1985 in Japan durchgeführte Langzeitstudien belegen, daß Bromat ein potentiell Karzinogen ist. Als Versuchstiere eingesetzte Hamster, Mäuse und Ratten erkrankten nach mehrwöchiger oraler Aufnahme von Bromat über das Trinkwasser an Nierenkrebs. Als Schwelle der karzinogenen Wirkung wurden 50 µg/L ermittelt [21-23]. Auf der Basis dieser toxikologischen Untersuchungen werden weltweit unterschiedliche Grenzwerte für Bromat im Trinkwasser diskutiert. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) schreibt einen Grenzwert von 25 µg/L vor [24]. Die amerikanische Gesundheitsbehörde U.S. EPA gibt einen Zielwert von 10 µg/L Bromat im Trinkwasser an, hierbei wird eine Bestimmungsgrenze von 2,5 µg/L gefordert [25]. Von der Europäische Union (EU) wird zur Zeit ein Grenzwert von 10 µg/L diskutiert. Dieser Wert müßte in einer überarbeiteten Trinkwasserverordnung übernommen werden [4].

Aber auch in anderen Lebensmitteln spielt Bromat eine Rolle. So wird es z.B. als Bleichmittel für Mehl in der Backindustrie eingesetzt [26-29]. Weiterhin wird es als Fixiermittel in der Dauerwellenbehandlung eingesetzt [1].

Die immer niedriger werdenden Grenzwerte erfordern selektive und nachweisstarke analytische Methoden. Auf eine Reihe von Methoden und ihren Nachweisgrenzen wurde in der Einleitung eingegangen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden empfindliche Analysenverfahren zur Bestimmung der Desinfektionsnebenprodukte Bromat, Chlorit und Chlorat entwickelt und an zahlreichen Realproben getestet.

2.4 Literatur

- [1] Römpp, „Lexikon der Chemie“, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995
- [2] Kurzmann G.E., „Ozonanwendung in der Wasseraufbereitung“, 2. Auflage, Expert Verlag, Ehningen, 1993
- [3] Bigalke H., Vorlesung „Toxikologie für Chemiker“, Universität Hannover, Sommersemester 1999
- [4] Dilly W., Welsch M., „Trinkwasserverordnung: Leitfaden zur Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe“, 2. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1992
- [5] Höll K., „Wasser: Untersuchung, Beurteilung, Aufbereitung, Chemie, Bakteriologie, Virologie, Biologie“, 7. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 1986
- [6] Gates D.J., „The Chlorine Dioxide Handbook – Water Disinfection Series“, American Water Works Association, Denver, CO 1998
- [7] Holleman A.F., Wiberg E., „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 1985
- [8] Küke F., „Chlordioxid in der Trink- und Prozesswasserbehandlung“, Nachrichten aus der Chemie, 04 (2000) 544 – 546
- [9] Grohmann A., „Bewertung chemischer Stoffe im Wasserkreislauf“, Erich Schmidt Verlag, Berlin 1981
- [10] Condie L.W., J Am Water Works Assoc, 78 (1986) 73 – 78
- [11] Verordnung über natürliches Mineralwasser, Quellwasser und Tafelwasser; (Mineral- und Tafelwasserverordnung - MTVVO), 01.08.1984, BGBl. 1036
- [12] DIN 19643, „Wasseraufbereitung für Schwimmbeckenwasser“, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag, Berlin, 1984
- [13] TRGS 900, Bundesarbeitsblatt, 10 (1996) 106 – 128
- [14] Glaze W.H., Weinberg H.S., „Identification and Occurrence of Ozonation By-Products in Drinking Water“, AWWA Research Foundation and American Water Works Association, Denver, 1993
- [15] Joyce R.J., Dhillon H.S., J Chromatogr A, 671 (1994) 165 – 171
- [16] Sacher, F., in „AWBR Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee – Rhein, Jahresbericht 1994“, Redaktion: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, 1994

-
- [17] Technischer Gemeindebetrieb Amsriswil, Schweiz, in „AWBR Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee – Rhein, Jahresbericht 1994“, Redaktion: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, 1994
- [18] v. Gunten U., Hoigné J., *Environ Sci Technol* 28 (1994) 1234 – 1242
- [19] Haag W.R., Hoigné J., *Environ Sci Technol* 17 (1983) 261 – 267
- [20] Sacher F., Schmidt W., Böhme U., Brauch H.-J., *GWF Wasser, Abwasser* 138 (1997) 4, 199 – 207
- [21] Kurokawa Y., Takayama S., Konishi Y., Hiasa Y., *Environ Health Perspect* 69 (1986) 221 – 135;
- [22] Kurokawa Y., *Environ Health Perspect* 87 (1990) 309
- [23] Umemura T., Takagi A., Sai K., Hasegawa R., Kurokawa Y., *Arch Toxicol* (1998) 264 – 269
- [24] WHO, „Revision der WHO-Richtlinien für Trinkwasserqualität“, WHO, Genf, 1991
- [25] Patel Y., „Review of Ozone and by-Products Criteria document“, U.S. EPA, Washington D.C., 1992
- [26] Ishidate M., Sofuni T., Yoshikawa K., Hayashi M., *Fd Chem Toxic*, 22 (1984) 8, 623 – 636
- [27] Sacher F.G., Diaz A.N., Navas M.S., *Analyst* 114 (1989) 743 – 745
- [28] Osborne B.G., *Analyst* 112 (1987) 137 – 139,
- [29] Haddad P.R., Jackson P.E., *Food technology in Australia* 37 (7) (1985) 305 - 317
- [30] Mutschler E., „Arzneimittelwirkungen – Lehrbuch der Pharmakologie und Toxikologie“, 5. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1986

3 Begriffe der Chromatographie

Unter dem Begriff „Chromatographie“ werden physikalische Methoden zusammengefaßt, bei denen eine Stofftrennung durch wiederholte Verteilung zwischen zwei Phasen erfolgt, von denen eine, die stationäre Phase, festliegt, während die andere, die mobile Phase, sich in einer bestimmten Richtung bewegt [1]. Dabei unterscheidet man zwischen Adsorptions- und Verteilungschromatographie. Unter Adsorption versteht man eine Grenzflächenreaktion zwischen einem gelösten (Adsorbat) und einem festen Stoff (Adsorbens), wobei als Folge dieser Reaktion eine Anreicherung des gelösten Stoffes an der Phasengrenzfläche eintritt [2]. Man unterscheidet dabei zwischen physikalischer Adsorption, bei der van-der-Waals-Kräfte zwischen Oberfläche des Adsorbens und dem Adsorbat wirken, und chemischer Adsorption, bei der selektive Bindungen zwischen beiden Stoffen ausgebildet werden. Bei der Verteilung beruht die chromatographische Trennung auf der unterschiedlichen Löslichkeit des zu trennenden Stoffgemisches in den beiden flüssigen Phasen (stationäre und mobile Phase). Wie in Tabelle 3-1 aufgeführt, erfolgt eine weitere Unterscheidung der chromatographischen Techniken über die Aggregatzustände der beiden Phasen.

Tabelle 3-1.

Zusammenhänge zwischen Phasenkombination und Aufbau der Trennstrecke [2]

Phasenkombination	Mobile Phase	Stationäre Phase
Liquid-Solid-Chromatography (LSC)	flüssig	fest
Liquid-Liquid-Chromatography (LLC)	flüssig	flüssig
Gas-Solid-Chromatography (GSC)	gasförmig	fest
Gas-Liquid-Chromatography (GLC)	gasförmig	flüssig

3.1 Charakteristische Größen eines Chromatogrammes

In diesem Abschnitt werden chromatographische Kenngrößen und Beziehungen erläutert.

Zwischen einer stationären und mobilen Phase stellt sich für jede in der Probe vorhandene Komponente ein Verteilungsgleichgewicht ein. Eine Stofftrennung ist dann erfolgreich, wenn sich die **Verteilungskoeffizienten D** für jede Komponente ausreichend voneinander unterscheiden. Der Verteilungskoeffizient ist für eine Komponente A definiert als:

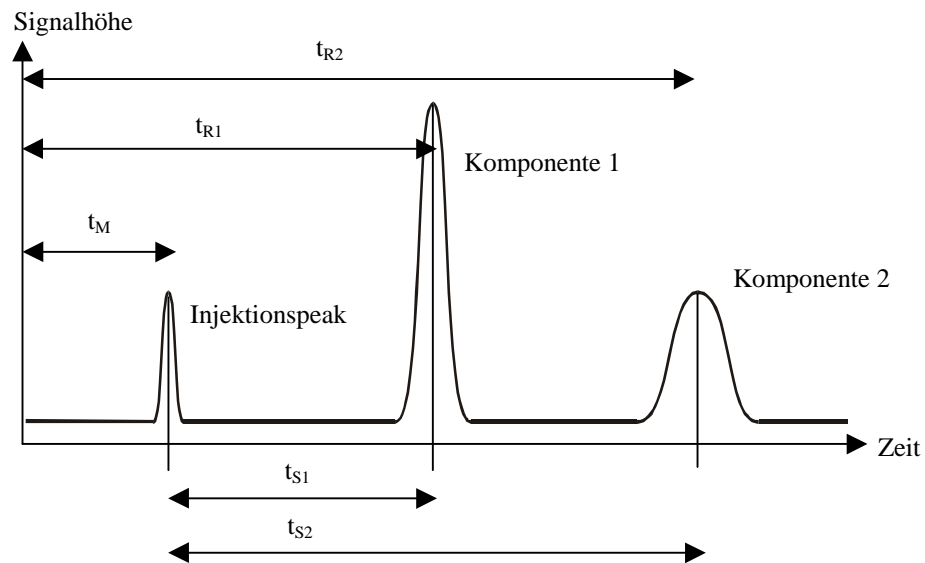
$$(3-1) \quad D_A = \frac{[A]_{\text{stationärePhase}}}{[A]_{\text{mobilePhase}}}$$

Die mobile Phase transportiert die zu trennende Substanz zur stationären Phase. Nachdem die verschiedenen Komponenten in Wechselwirkung mit der stationären Phase treten, werden sie durch die mobile Phase aus der stationären Phase eluiert. Dieser Trennvorgang kann in Form eines Chromatogrammes festgehalten werden.

Unter einem Chromatogramm versteht man also die Elutionskurve nach einer chromatographischen Trennung. Ein Beispielchromatogramm für die Trennung zweier Substanzen zeigt die Abbildung 3-1. Die Zeit zwischen der Aufgabe der Probe und ihrer Detektion bezeichnet man als Bruttoretentionszeit t_R . Die Totzeit t_M entspricht der Zeit, die eine Substanz zum Durchlaufen der Trennstrecke benötigt, ohne dabei mit ihr in Wechselwirkung zu treten. Die Differenz der Bruttoretentionszeit und Totzeit ist die Nettoretentionszeit t_S , die der Aufenthaltszeit der Substanz auf der Trennstrecke entspricht (Gleichung 3-2).

$$(3-2) \quad t_S = t_R - t_M$$

Aufgrund verschieden hoher Affinitäten zur stationären Phase werden die Komponenten eines Gemisches unterschiedlich lang auf der stationären Phase zurückgehalten. Somit haben Komponenten höherer Affinität längere Brutto- bzw. Nettoretentionszeiten.

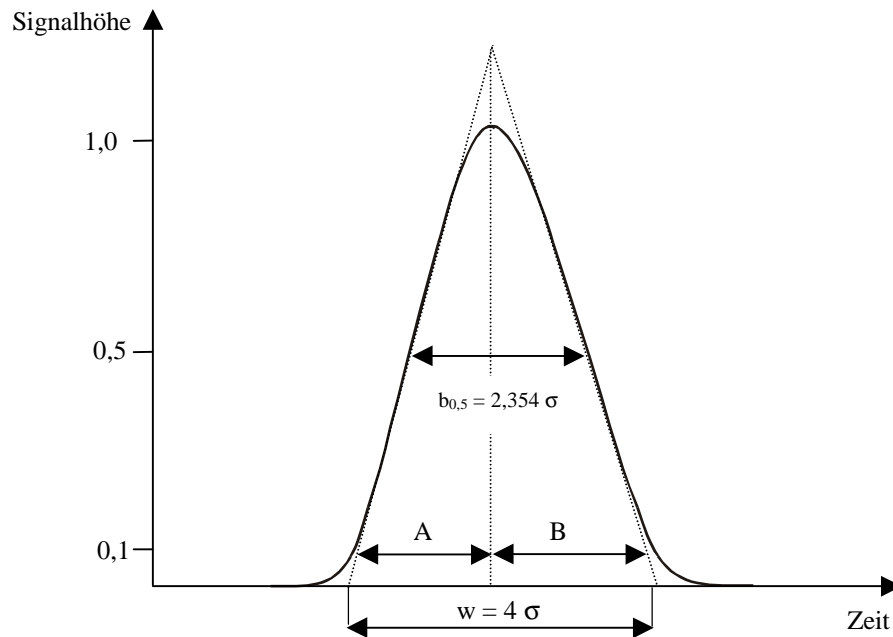
**Abbildung 3-1.**

Allgemeine Darstellung eines Chromatogrammes mit zwei Komponenten.

Ein Chromatogramm liefert quantitative und qualitative Informationen. Eine qualitative Auswertung erfolgt über den Vergleich der Retentionszeiten der Probe und bekannten Standards. Die quantitative Auswertung eines Chromatogrammes kann durch einen Vergleich der Peakhöhen oder durch Integration der Peakflächen der Proben- und Standardpeaks erfolgen.

Die chromatographischen Signale (Peaks oder auch Banden genannt) lassen sich mit ausreichender Näherung durch eine Gauß-Kurve beschreiben (Abbildung 3-2). Sie kommt durch Diffusionsprozesse und unvollständige Gleichgewichtseinstellungen zwischen stationärer und mobiler Phase zustande.

Die Breite bei halber Höhe wird als Halbwertsbreite $b_{0,5}$ bezeichnet und entspricht der 2,354-fachen Varianz σ der Verteilung. Die Basisbreite w der Gauß-Kurve wird definiert durch die Differenz der Schnittpunkte der Wendetangente mit der Abszisse, gleichbedeutend der vierfachen Varianz.

**Abbildung 3-2.**

Gauß-Kurve als ideale Form eines Peaks [3].

Die in der Praxis vorkommenden chromatographischen Signale erreichen nur selten eine symmetrische Form entsprechend der Gauß-Kurve. Steigt das Signal schnell an und fällt es langsam ab, handelt es sich um einen Tailing-Effekt, der durch Adsorptionskräfte an der stationären Phase hervorgerufen wird. Der Effekt des Frontings zeichnet sich durch ein langsames Ansteigen und ein schnelles Abfallen des Signals aus. Dieser Effekt tritt auf, wenn ein Teil der Probemoleküle mit der stationären Phase nicht in Wechselwirkung treten und somit vor dem eigentlichen Peakzentrum eluieren.

Die Symmetrie eines Peaks wird durch den **Tailing-Faktor T** (Symmetrie-Faktor genannt) definiert. Er ist definiert als das Verhältnis der Strecken A und B zwischen der Mittelsenkrechten des Gauß-Peaks und der ansteigenden bzw. abfallenden Flanke in 10 % der Peakhöhe. Gauß-Peaks besitzen einen Tailing-Wert von 1, tolerierbare Werte liegen zwischen 0,8 und 1,2.

3.2 Parameter der chromatographischen Trennung

Auflösung

Das Ziel einer chromatographischen Analyse ist die Auftrennung der Probenkomponenten in einzelne Signale. Die **Auflösung R** ist ein Maß für die Güte einer Trennung und wird wie folgt definiert (3-3):

$$(3-3) \quad R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\frac{w_1 + w_2}{2}} = \frac{2\Delta t_R}{w_1 + w_2}$$

t_{R1} ; t_{R2} : Bruttoretentionszeit der Signale 1 und 2

w_1 ; w_2 : Peakbreiten auf der Basislinie als Abschnitt der Wendetangenten

Bei einer Auflösung von $R = 0,5$ können zwei Maxima noch als getrennt erkannt werden. Für eine vollständige Trennung zweier Signale ist eine Auflösung von $R > 1,5$ ausreichend; größere Werte führen dagegen zu unnötiger Verlängerung der Analysenzeiten.

Selektivität

Um die Trennung zweier nacheinander eluierender Komponenten beschreiben zu können, wird neben der Auflösung R auch die Selektivität eingesetzt. Zwei Stoffe werden nur dann ausreichend getrennt, wenn sich ihre Retentionsfaktoren hinreichend unterscheiden. Der **Selektivitätsfaktor α** wird auch relativer Trennfaktor genannt und wird als Verhältnis der Nettoretentionszeiten zweier Signale definiert (3-4):

$$(3-4) \quad \alpha = \frac{t_{R2} - t_M}{t_{R1} - t_M} = \frac{t_{S2}}{t_{S1}}$$

Der **Kapazitätsfaktor k'** ist eine dimensionslose Größe. Er ist definiert als das Produkt aus dem Verteilungskoeffizient D und dem Phasenvolumenverhältnis von mobiler und stationärer Phase oder einfacher als Verhältnis von Nettoretentionszeit zu Totzeit:

$$(3-5) \quad k' = D \cdot \frac{V_{\text{stationärePhase}}}{V_{\text{mobilePhase}}} = \frac{t_S}{t_M}$$

Ist k' klein, bedeutet dies eine Elution nahe am Totvolumen und eine schlechte Auftrennung. Für große Werte von k' erhält man eine gute Trennung, die Verweilzeit der Analyten auf der Trennstrecke verlängert sich aber entsprechend, so daß es zur Peakverbreiterung kommt.

3.3 Theorien des chromatographischen Trennvorganges

3.3.1 Theoretisches Trennstufenmodell

Das theoretische Trennstufenmodell zerlegt die stationäre Phase einer chromatographischen Trennstrecke in einzelne Trennabschnitte (Böden), die mit dem Begriff „theoretische Trennstufe“ bezeichnet werden. Der gesamte Prozeß wird als eine Folge zahlreicher Adsorptions- und Verteilungsvorgänge (Wechselwirkungen zwischen Stoff und stationärer Phase) und Desorption- bzw. Elutionsschritte (Wechselwirkungen zwischen Stoff und mobiler Phase) aufgefaßt.

Der Trennvorgang ist mit einer Destillation vergleichbar. Dabei entspricht der Abschnitt einer Kolonne, in dem ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem Dampf in der unteren Grenzschicht und der Flüssigkeit in der oberen Grenzschicht herrscht, einem theoretischen Boden. Entsprechend dem Boden einer Destillationskolonne definiert man in der Chromatographie die theoretische Trennstufenhöhe als den Säulenabschnitt, dessen Trennleistung einem Boden entspricht [2]. Die Leistungsfähigkeit (Effizienz) einer chromatographischen Trennsäule wird durch die Anzahl der theoretischen Trennstufen charakterisiert. Je größer die **Trennstufenzahl N** ist, um so effizienter ist die Säule.

$$(3-6) \quad N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = 8 \ln 2 \left(\frac{t_R}{b_{0,5}} \right)^2$$

Die **Trennstufenhöhe H** (auch HETP), die als das Verhältnis von Peakbreite und Bruttoretentionszeit t_R definiert ist, kann nach Gleichung (3-7) aus den chromatographischen Daten berechnet werden:

$$(3-7) \quad H \equiv \text{HETP} = \frac{L}{N} = \frac{L}{8 \ln 2} \left(\frac{b_{0,5}}{t_R} \right)^2 = \frac{L}{16} \left(\frac{w}{t_R} \right)^2$$

HETP = „height equivalent to a theoretical plate
L = Länge der Säule in mm

3.3.2 Dynamische Theorie

Ein wesentlicher Nachteil der Chromatographie besteht in der Peakverbreiterung mit wachsender Retentionszeit. Um eine niedrige Trennstufenhöhe zu erreichen, sind Faktoren wie konstante Flußrate der mobilen Phase, konstante Temperatur im Bereich der stationären Phase, eine zu vernachlässigende Eigendiffusion der Probemoleküle, eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen den beiden Phasen und ein linearer Adsorptionsbereich bzw. eine lineare Verteilungsisotherme von Bedeutung. Die Verbreiterung der Peaks mit der Länge der Trennstrecke kann vor allem auf die Diffusion der Probemoleküle zurückgeführt werden. Deshalb wurde als Erweiterung des theoretischen Trennstufenmodells die dynamische Theorie von van Deemter, Zuiderweg und Klinkenberg aufgestellt [3]. Hierbei werden sowohl Diffusionseffekte als auch Nichtgleichgewichte berücksichtigt. Die van-Deemter-Gleichung (3-8) beschreibt den Zusammenhang zwischen der Höhe einer theoretischen Trennstufe und den genannten dynamischen Erscheinungen:

$$(3-8) \quad H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u$$

u = lineare Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase

Term A

Der A Term berücksichtigt die Streudiffusion der Teilchen (Eddy-Diffusion). Den Probemolekülen stehen unterschiedliche Wege durch die stationäre Phase zur Verfügung. Der Term A ist deshalb von der Packung des Säulenmaterials (Partikelgröße, Verteilung der unterschiedlich großen Partikel) abhängig und kann durch eine homogene Packung von möglichst kleinen Teilchen gering gehalten werden. Problematisch ist dabei aber der mit abnehmender Teilchengröße steigende Staudruck. Der A-Term ist von der Strömungsgeschwindigkeit u unabhängig.

Term B

Der B-Term berücksichtigt die Diffusion der Probemoleküle in Längsrichtung der Trennstrecke (Longitudinal-Diffusion). Sie wird auch Brown'sche Molekularbewegung genannt. Die Energieverteilung der Probemoleküle kann durch eine Gauß-Funktion dargestellt werden. Durch Stöße untereinander wird Energie ausgetauscht und somit besitzen die Probemoleküle unterschiedliche Geschwindigkeiten. Durch kleine Diffusionskoeffizienten bei optimaler Strömungsgeschwindigkeit, d.h. durch weite und unverzweigte Poren der stationären Phase, kann der B-Term klein gehalten werden.

Term C

Der C-Term charakterisiert die Stoffaustauschverzögerung, die häufig einen dominierenden Einfluß auf die Gesamtverbreiterung ausübt und die Effizienz einer Trennsäule wesentlich bestimmt. Jedes Probemolekül, das mit dem Säulenmaterial in Wechselwirkung tritt, diffundiert kontinuierlich zur stationären Phase und zurück in die mobile Phase. An der stationären Phase wird es jedoch zurückgehalten (tritt dort z.B. in die Poren des Packungsmaterials ein) und fällt somit hinter das eluierende Peakzentrum zurück. Pelliculare Säulenmaterialien (siehe 4.5.2) minimieren diesen Beitrag zur Peakverbreiterung, da die Probemoleküle nicht in das Innere, also in die Poren, des Packungsmaterials eindringen können.

In der mobilen Phase wandert das Probemolekül mit dem Elutionsmittel. Die Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationärer Phase nimmt mit zunehmender Fließgeschwindigkeit u ab. Der Stoffaustauscheffekt verursacht also eine Peakverbreiterung, da einige Probemoleküle vor und hinter dem Peakzentrum durch die Säule wandern [3].

Die Abbildung 3-3 zeigt die Abhängigkeit der Trennstufenhöhe H und der Fließgeschwindigkeit u der mobilen Phase. Das Minimum der Kurve gibt die optimale Fließgeschwindigkeit an, d.h. unter diesen Bedingungen ist die Bandenverbreiterung am geringsten.

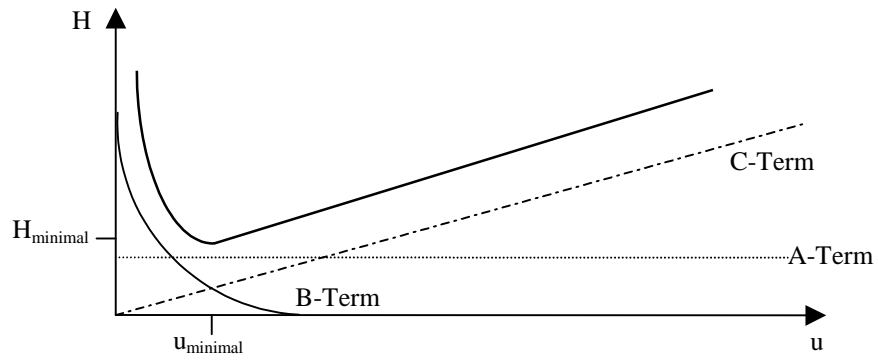


Abbildung 3-3.

Abhängigkeit der Trennstufenhöhe H von der Strömungsgeschwindigkeit u (van-Deemter-Gleichung) [2].

3.4 Literatur

- [1] Arbeitskreis Chromatographie, „Deutsche chromatographische Grundbegriffe zur IUPAC-Nomenklatur“, Fachgruppe der Analytischen Chemie, Gesellschaft Deutscher Chemiker
- [2] Schwedt G., „Chromatographische Trennmethoden“, 2.Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, 1986
- [3] Weiß J., „Ionenchromatographie“, 2. Auflage, VCH Verlag, Weinheim, 1991

4 Ionenchromatographie

4.1 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (**H**igh **P**erformance **L**iquid **C**hromatography) gehört zu den chromatographischen Analysemethoden. Der Begriff der HPLC wurde Anfang der siebziger Jahre eingeführt, um die moderne Säulenflüssig-Chromatographie von der klassischen Flüssigkeitschromatographie (LC), die um 1930 entwickelt wurde, zu unterscheiden [1].

Der Vorteil der HPLC gegenüber der LC beruht auf den Eigenschaften der stationäre Phase. Die Teilchendurchmesser der stationären Phasen in der HPLC sind mit einer Größe von 4-10 μm wesentlich kleiner und die Säulendurchmesser liegen deutlich unter denen der LC. In der HPLC wird die mobile Phase mittels Pumpen durch die stationäre Phase gefördert. Die Vorteile der HPLC gegenüber der klassischen Flüssigkeitschromatographie sind:

- höhere Trennleistung
- kürzere Analysenzeiten
- hohe Empfindlichkeit
- gute Reproduzierbarkeit
- Automatisierungsmöglichkeiten

Die typische HPLC-Apparatur besteht aus einer Pumpe (meistens Doppelkolbenpumpe) zur Förderung des Eluenten durch das komplette chromatographische System, einem Injektor zur reproduzierbaren Probenaufgabe, der Trennsäule und einem Detektor.

Die Trennmechanismen in der HPLC sind sehr vielfältig:

- Adsorption an polaren Phasen oder unpolaren Phasen (Reversed Phase RP)
- Verteilungschromatographie
- Bioaffinitätschromatographie
- Größenausschlußchromatographie
- Ionenchromatographie IC (Ionenaustausch, Ionenpaarbildung, Größenausschluß)

Zur Identifizierung der Analyten können folgende Detektoren eingesetzt werden:

Als selektive Detektoren:

- UV/VIS-Detektor (erfaßt Substanzen, die elektromagnetische Strahlung im Spektralbereich von 200 bis 800 nm absorbieren)
- Fluoreszenz-Detektor (für alle fluoreszierenden Substanzen)
- elektrochemische Detektoren (detektiert alle reduzierbaren und oxidierbaren Substanzen)

Als unselektive Detektoren:

- Leitfähigkeitsdetektor (mißt die Summe der Leitfähigkeit von mobiler Phase und Analyt)
- Differential-Refraktometer (registriert alle Substanzen, die einen anderen Brechungsindex die mobile Phase vorweisen)

Um eine Detektion überhaupt zu ermöglichen oder deren Selektivität und Empfindlichkeit zu erhöhen, werden Nachsäulenderivatisierungen eingesetzt. Im Anschluß nach einer solchen Reaktion werden häufig UV/VIS- oder Fluoreszenz-Detektoren eingesetzt.

Für besondere Anwendungen, z.B. in der Elementspeziesanalyse, bekommen die Kopplungstechniken eine immer größere Bedeutung. Hierbei werden die oben genannten Detektoren durch Spektrometer ersetzt (z.B. Massenspektrometer). Weitere Erläuterungen werden im Kapitel 5 aufgeführt.

4.2 Einführung in die Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie hat sich zu einem speziellen Teil der HPLC (High Performance Liquid Chromatography) entwickelt und ist in vielen Bereichen der Routineanalytik etabliert. Der Begriff der „Ionenchromatographie“ wurde 1975 durch Arbeiten von Small, Stevens und Baumann geprägt. Sie entwickelten eine Technik bestehend aus einer Ionenaustauschersäule als Trennsäule kombiniert mit einer zweiten Ionenaustauschersäule als sogenannten Suppressor, der den Elektrolyten aus dem Eluent entfernt, und einem Leitfähigkeitsdetektor [2].

1979 beschrieben Fritz et al. eine Trenn- und Detektionsmethode für Anionen ohne Suppression. Dafür war eine Anionenaustauschersäule niedriger Kapazität notwendig, um mit Eluenten geringer Leitfähigkeit arbeiten zu können [3].

Der Begriff der Ionenchromatographie umfaßt alle chromatographischen Verfahren, die ionische oder in Wasser leicht dissoziierende Stoffe voneinander trennt [4].

Die Ionenchromatographie unterscheidet drei Trennmechanismen:

- Ionenpaarbildung
- Ionenausschluß
- Ionenaustausch

Im Rahmen dieser Arbeit werden nur Anionenaustauschersäulen eingesetzt. Deshalb wird in diesem Kapitel die Ionenpaarbildung und der Ionenausschluß nur kurz erläutert und der Mechanismus des Ionenaustausches genauer betrachtet.

4.3 Ionenchromatographie als Bestandteil der HPLC und ihre Einsatzgebiete

Die Ionenchromatographie (IC) in ihrer jetzigen technisch weit entwickelten Form ist mit Sicherheit einer der bedeutendsten Beiträge zur instrumentellen Analytik von Ionen [5]. Sie bildet einen wesentlichen Bestandteil der HPLC. Der Begriff der IC umfaßt alle schnellen flüssigkeitschromatographischen Systeme zur Trennung von Anionen oder Kationen in On-Line-Kopplung mit Detektion und Quantifizierung mittels unterschiedlicher Durchflußdetektoren [2]. Die Ionenchromatographie ist nicht auf anorganische Ionen beschränkt, sondern läßt sich ebenso gut für die Analyse von organischen Substanzen, die in Wasser dissoziieren, verwenden. Während früher Ionen einzeln bestimmt werden mußten, ermöglicht heute die Ionenchromatographie die simultane Bestimmung mehrerer Ionen aus einer Probe. Diese Eigenschaft etablierte die Ionenchromatographie in der Routineanalytik. Somit kann heute bei der Gewässeranalytik nicht auf einen Ionenchromatographen verzichtet werden. In vielen Rechtsvorschriften wie ISO-Normen oder den Deutschen Einheitsverfahren wird die Ionenchromatographie als Analytische Methode vorgeschrieben. Die ISO 10304 beschreibt eine ionenchromatographische Trennung und Leitfähigkeitsdetektion zur Bestimmung der sieben Standardanionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Nitrat, Sulfat, Orthophosphat und Bromid in Wasser [6]. Aber auch für die Analyse von Ionen in weiteren Lebensmitteln kommt sie zum Einsatz, wie z.B. für die Bestimmung von Fruchtsäuren in Säften [7]. Im Klinischen und Pharmazeutischen Bereich dient sie zur Bestimmung ionischer Bestandteile in Blut- und Urinproben [8]. Die IC ist außerdem ein wichtiges Werkzeug zur Elementspeziesanalyse (ESA). Die ESA beschäftigt sich mit der Analytik der physikalischen und chemischen Zustandsformen von Elementen, besonders von Metallen, in ihrer Matrix Luft, Wasser, Boden oder Organismen [9]. Sie wird hierbei zur Trennung der Spezies eingesetzt und wird durch die Kopplung mit elementspezifischen Detektoren für die ESA unverzichtbar [10-13]. Weiterhin ist der Einsatz von Ionenaustauschern für die Spuren-Matrix-Trennung (SMT) zu nennen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Vorteile der ionenchromatographischen Analysen in der Schnelligkeit, Empfindlichkeit, Selektivität, Simultanität und in der Stabilität der Trennsäulen liegen [6].

4.4 Trennmechanismen der Ionenchromatographie

4.4.1 Ionenpaarchromatographie

Bei der Ionenpaarchromatographie wird dem zu trennenden Ion ein Gegen-Ion angeboten, mit dem es sich zu einem Ionenpaar zusammenschließt. Das Gegen-Ion ist dem Analyt-Ion entgegengesetzt geladen und trägt einen hydrophoben Rest. So werden als Gegen-Ionen für Anionen die leicht zugänglichen Ammoniumionen (NH_4^+) und Tetraalkylammoniumionen (NR_4^+) eingesetzt. Zur Trennung von Kationen werden als Gegen-Ionen Alkylsulfonate (R-SO_3^-), Monoalkylsulfate (ROSO_3^-) oder Perfluoralkancarbonsäureionen ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO}^-$) verwendet [14]. Durch geeignete Wahl des Restes R läßt sich die Retention in den gewünschten Bereich verschieben. Die zu untersuchenden Ionen werden mit umgekehrter Ladung an einer chemisch gebundenen Umkehrphase getrennt. Daher stammt der Name „Reversed Phase Ion Pair Chromatography **RPIPC**“. Die Ionenpaarchromatographie ermöglicht die gleichzeitige Trennung von kationischen, anionischen und neutralen Substanzen.

4.4.2 Ionenausschlußchromatographie

Die Ionenausschlußchromatographie dient zur Trennung von organischen Säuren geringer Säurestärke, Alkoholen und Aminosäuren. Der Trennmechanismus in der Ionenausschlußchromatographie beruht neben dem sterischen Ausschluß und der Adsorption auch auf dem Donnan-Effekt. Die stationäre Phase besteht zumeist aus einem sulfonierten organischen Polymerharz. Um diese stationäre Phase bildet sich aufgrund der Sulfonat-Gruppen ein negatives Potential (Donnan-Potential) aus. Undissoziierte Verbindungen oder positiv geladene Ionen können durch diese „Donnan-Membran“ dringen und werden dann an der stationären Phase adsorbiert. Vollständig dissoziierte Säuren werden aufgrund der negativen Ladung des Anions von der Donnan-Membran abgehalten (Abbildung 4-1).

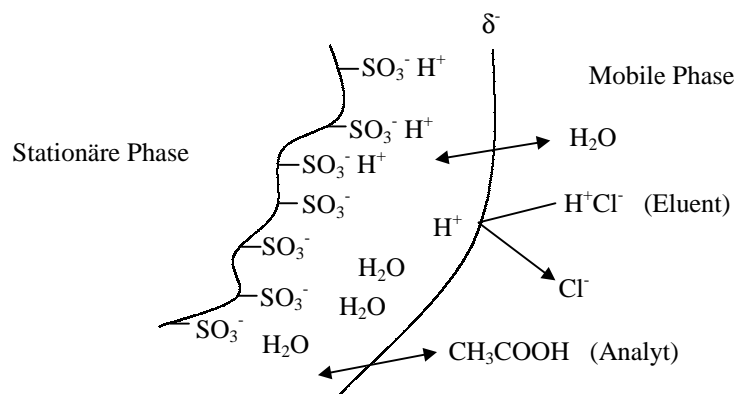


Abbildung 4-1.

Schematische Darstellung des Donnan-Effektes mit HCl als mobile Phase [6].

4.4.3 Ionenaustauschchromatographie

Der Ionenaustausch gehört zu den ältesten in der Literatur beschriebenen Trennprozesse, zählt zur Kategorie der Adsorptionschromatographie und stellt die wichtigste Trennmethode innerhalb der Ionenchromatographie dar [15]. In der Ionenaustauschchromatographie unterscheidet man zwischen Kationen- und Anionenchromatographie:

Anionenchromatographie

Die Anionenchromatographie benötigt als stationäre Phase Anionenaustauscher, deren Oberflächen basische Gruppen tragen, überwiegend sind dies Ammoniumgruppen ($-\text{NH}_4^+$ und $-\text{NR}_4^+$). An diesen funktionellen Gruppen (auch Austauscherplätze oder -gruppen genannt) befinden sich sogenannte „Gegen-Ionen“, sie resultieren aus der Zusammensetzung der mobilen Phase. Als Eluenten kommen häufig Natronlauge (NaOH), Natriumcarbonat (Na_2CO_3) und Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) vor. Entsprechend kommen die Anionen dieser Verbindungen als Gegen-Ionen vor (siehe auch Tabelle 4-1).

Die Trennung der Ionen erfolgt durch den reversiblen Austausch von Analyt- und Gegen-Ionen an den funktionellen Gruppen der stationären Phase. Es handelt sich dabei um eine Konkurrenzreaktion zwischen beiden Ionen um die Adsorption an die Austauschergruppen.

In Abbildung 4-2 ist eine solche Reaktion an den funktionellen Gruppen zwischen dem Analyt-Ion Chlorid (Cl^-) und dem Gegen-Ion Hydrogencarbonat (HCO_3^-) schematisch dargestellt.

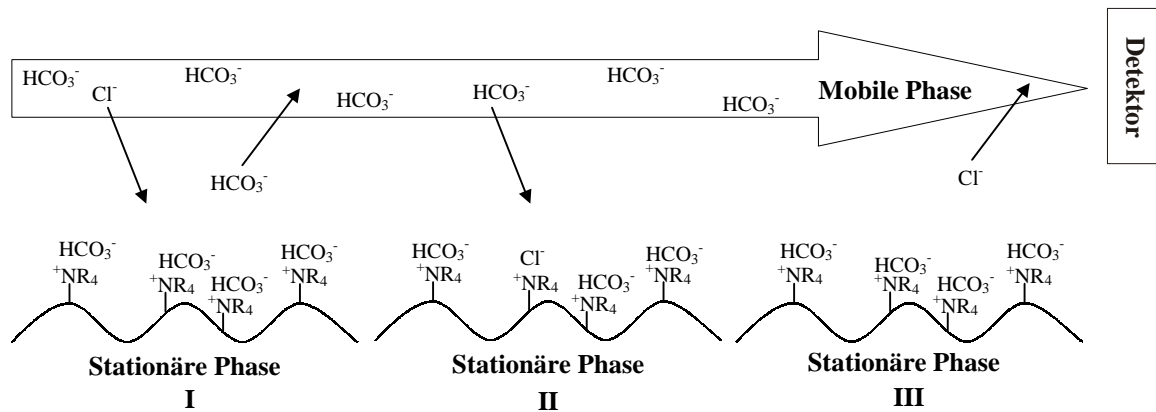


Abbildung 4-2.

Ionenaustauschprozess an einem Anionenaustauscher.

Während der Ausgangsphase I sind alle Austauscherplätze mit Gegen-Ionen aus der mobilen Phase besetzt. Ein Analyt-Ion Cl^- gelangt an eine Austauschergruppe heran. Es findet eine Konkurrenzreaktion statt. Das Gegen-Ion HCO_3^- wird ersetzt und wird mittels mobiler Phase fortgespült. In der Phase II sitzt das Analyt-Ion an der Austauschergruppe. Bei konstanter Flußrate und definierter Konzentration der mobilen Phase ist die Verweildauer und somit die Retentionszeit eines Analyt-Ions abhängig von dessen Affinität zur Austauschergruppe. Die Affinität hängt dabei von der Größe und der Ladung des Ions ab. Bei der folgenden Konkurrenzreaktion um die funktionelle Gruppe ersetzt ein neues Gegen-Ion aus der mobilen Phase das Chlorid (Phase III). Letzteres verläßt mit dem Eluent die stationäre Phase und gelangt in den Detektor.

Kationenchromatographie

In der Kationenchromatographie werden stationäre Phasen mit sauren Gruppen ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) eingesetzt. Als Gegen-Ion fungiert häufig das Natrium-Ion (Na^+). Der Trennprozess entspricht abgesehen umgekehrter Ladungen des Analyt- bzw. Gegen-Ions dem der Anionenchromatographie und muß deshalb nicht genauer erläutert werden.

Bei der Betrachtung der einzelnen Trennmechanismen ist zu bemerken, daß selten ein Trennmechanismus allein vorliegt. Im Realfall wird die Kombination mehrerer Trennprinzipien für die Auftrennung von Gemischen verantwortlich sein [16]. Dabei überwiegt aber der namensgebende Trennmechanismus die anderen. In der Ionenaustauschchromatographie liegen neben dem Ionenaustausch auch immer der Effekt der Adsorption und des Größenausschlusses vor.

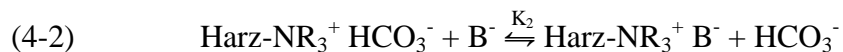
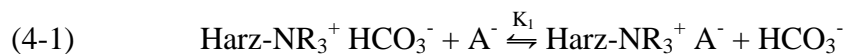
Da in dieser Arbeit für chromatographische Trennungen nur die Anionenchromatographie eingesetzt wurde, sollen weitere Aspekte zur Ionenaustauschchromatographie nur im Rahmen der Anionenchromatographie behandelt werden.

4.5 Ausführungen zur Ionenaustauschchromatographie

4.5.1 Thermodynamik des Ionenaustauschprozesses

In der Anionenchromatographie werden die stark basischen quartären Ammoniumgruppen ($-\text{NR}_4$) oder die schwach basischen primären ($-\text{NH}_3\text{R}$), sekundären ($-\text{NH}_2\text{R}_2$) oder tertiären ($-\text{NHR}_3$) Aminogruppen als funktionelle Gruppen eingesetzt. Die Basiszität der funktionellen Gruppen läßt sich über den Grad der Alkylierung beeinflussen, somit sind die quartären Ammoniumverbindungen am stärksten basisch.

Zu Beginn der Trennung sind alle funktionellen Gruppen der stationären Phase mit dem Gegen-Ion belegt. Im folgenden Beispiel wird ein Substanzgemisch der beiden Anionen A^- und B^- eingesetzt, die mit den Gegen-Ionen HCO_3^- um die Austauscherplätze konkurrieren. Der Eluent basiert auf Hydrogencarbonat (HCO_3^-).



Die Gleichgewichtsreaktionen lassen sich durch den Selektivitätskoeffizienten K charakterisieren, der wie folgt definiert ist

$$(4-3) \quad K = \frac{[\text{X}^-]_s [\text{HCO}_3^-]_m}{[\text{HCO}_3^-]_s [\text{X}^-]_m} = \frac{[\text{Harz} - \text{NR}_3^+ \text{X}^-] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{Harz} - \text{NR}_3^+ \text{HCO}_3^-] \cdot [\text{X}^-]}$$

$[\text{X}^-]_{m,s}$: Konzentration des Analyt-Ions A^- oder B^- in der mobilen bzw. stationären Phase

$[\text{HCO}_3^-]_{m,s}$: Konzentration des Gegen-Ions HCO_3^- in der mobilen bzw. stationären Phase

Der Selektivitätskoeffizient kann experimentell ermittelt werden, indem einer Lösung bekannter Konzentration an Analyt- und Gegen-Ionen eine definierte Menge Harzmaterial zugegeben wird und nach Einstellung des Gleichgewichtes die Konzentration der ausgetauschten Ionen in der mobilen und stationären Phase bestimmt werden. Für das ausgetauschte Ion X^- definiert man einen Verteilungskoeffizienten D :

$$(4-4) \quad D = \frac{[X^-]_s}{[X^-]_m}$$

4.5.2 Aufbau eines Ionenchromatographen

Der prinzipielle Aufbau eines Ionenchromatographen entspricht dem Aufbau einer HPLC-Anlage. Die einzelnen Komponenten kommen in der Reihenfolge Pumpe, Injektionsventil, Trennsäule, Detektor und Auswerteeinheit (PC) vor. Anhand von Abbildung 4-3 wird der Aufbau mit allen Komponenten und zusätzlichen Details wie z.B. den Vorratsgefäßen schematisch dargestellt. Es wird eine Apparatur mit Suppression gezeigt. Letztere gehört zur Detektionseinheit und wird im späteren Teil dieses Kapitels erläutert.

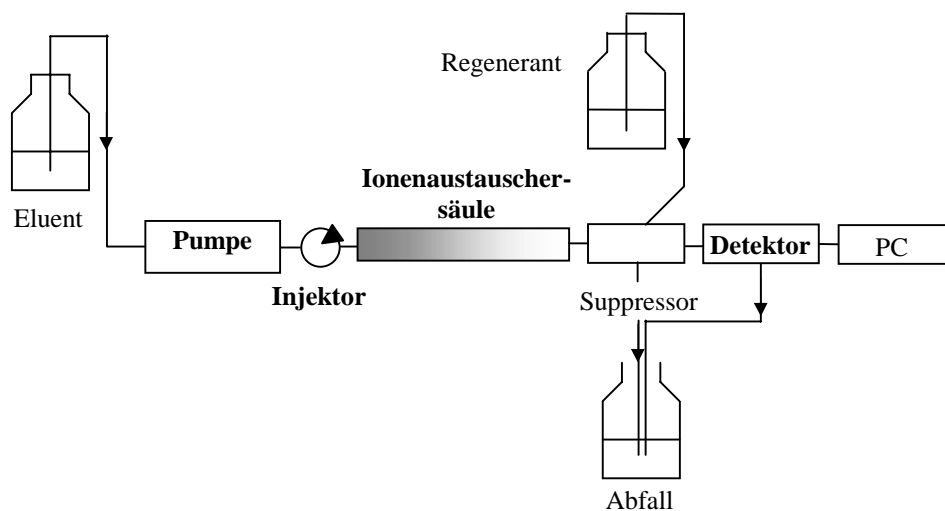


Abbildung 4-3.

Schematischer Aufbau eines Ionenchromatographen mit Suppression.

Pumpen

In der Ionenchromatographie und allgemein in der HPLC werden zur Förderung der mobilen Phase Doppelkolbenpumpen eingesetzt. Aufgabe der Pumpe ist, die mobile Phase möglichst pulsationsfrei und mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit durch die stationäre Phase in den Detektor zu pumpen. Aufgrund der kleinen Partikelgröße baut sich ein hoher Staudruck im System auf, der von der Pumpe überwunden werden muß.

Injektor

Der Injektor ist ein Mehrwegeventil, bestückt mit einer Probenschleife mit bekanntem Volumen und hat die Aufgabe, eine reproduzierbare Probemenge in den Ionenchromatographen zu injizieren. Das Befüllen der Probenschleife erfolgt über eine Injektionsspritze oder über das Einsaugen der Probe mittels eines leichten Unterdruckes. Nach dem Umstellen des Ventils wird die Probe mittels mobiler Phase aus der Probenschleife gespült und gelangt auf die stationäre Phase.

Stationäre Phasen

Der Säulenkörper einer Trennsäule für die Ionenchromatographie muß (analog der HPLC) druckstabil sein und besteht deshalb aus Edelstahl oder Kunststoff (z.B. Poly-Ether-Ether-Keton (PEEK)). Als Packungsmaterialien werden unterschiedliche Substanzen verwendet. In der Ionenchromatographie werden überwiegend organische Polymere als Trägermaterial eingesetzt. Sie zeichnen sich neben der Druckstabilität durch eine hohe pH-Wert-Stabilität aus. Weiterhin werden aber auch Austauscher auf der Basis von Silicagel eingesetzt. Die Abbildung 4-4 gibt einen Überblick über die heute in der Ionenchromatographie verwendeten stationären Phasen.

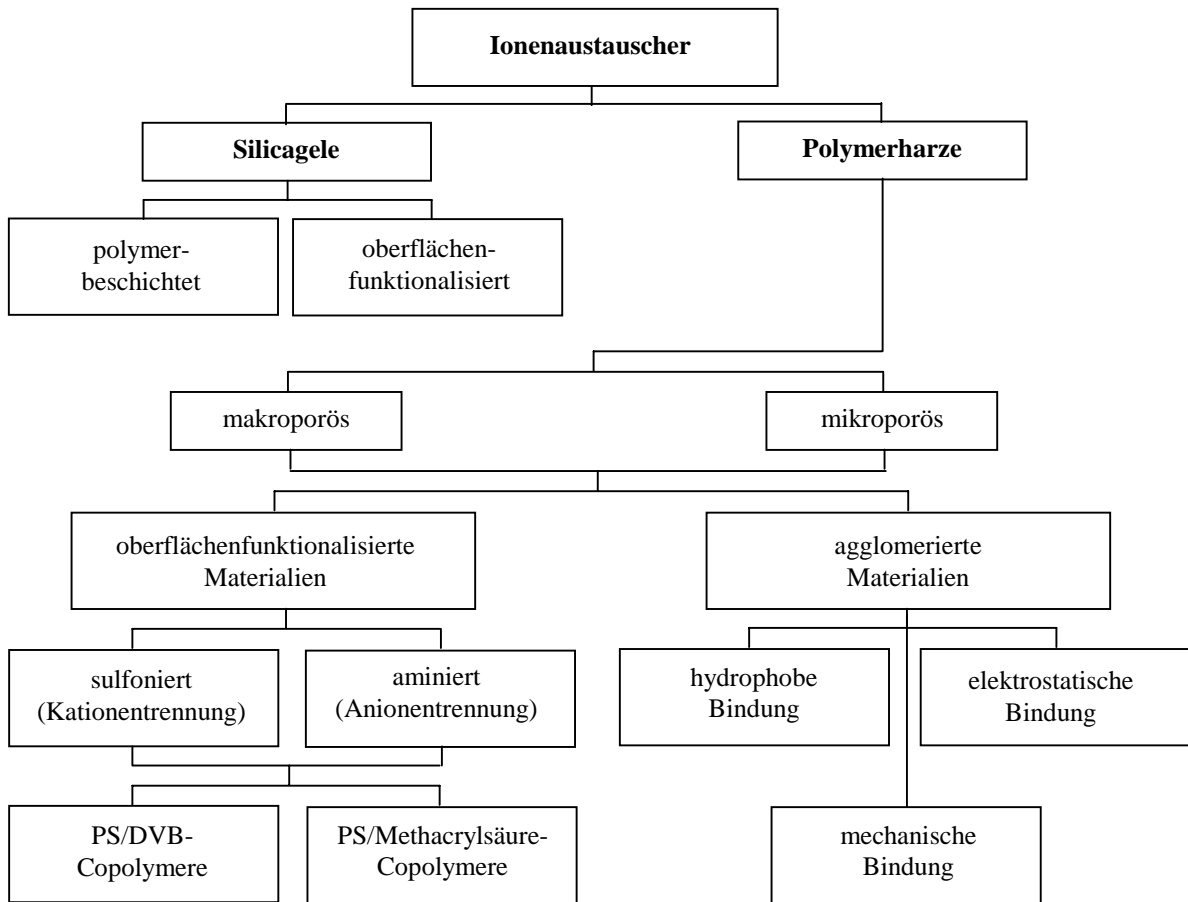


Abbildung 4-4.

Übersicht über die in der Ionenchromatographie gebräuchlichen stationären Phasen [4].

Ionenaustauscher basierend auf Styrol/Divinylbenzol-Harz

Austauscher aus Polystyrol/Divinylbenzol-Harz (PS/DVB-Harz) weisen durch die Polymerisierung von Styrol und Divinylbenzol eine hohe mechanische Beständigkeit auf. Zusätzlich sind sie extrem pH-Wert-stabil. Die Grundstruktur des Harzes wird anhand Abbildung 4-5 verdeutlicht.

Eine Unterteilung der PS/DVB-Polymere erfolgt über ihre Porenstruktur. Man unterscheidet zwischen mikroporösen (gelartigen) und makroporösen (netzförmigen) Harzen [8].

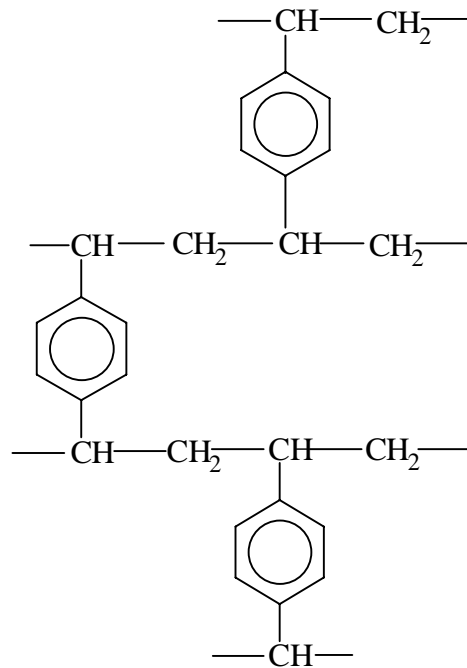


Abbildung 4-5.

Grundgerüst des PS/DVB-Copolymers [5].

Die mechanische Stabilität kommt durch die Quervernetzung zustande. Beim PS/DVB-Polymer sind die beiden funktionellen Gruppen des DVB mit zwei Polystyrolketten vernetzt. Der prozentuale Anteil des DVB am Gesamtpolymer wird als „Prozent Quervernetzung“ angegeben, unabhängig davon, ob das bei der Reaktion verwendete DVB vollständig quervernetzt wird oder nicht.

Mikroporöse PS/DVB-Copolymere

Mikroporöse Polymere werden durch Suspensionspolymerisation von Styrol und Divinylbenzol hergestellt. Sie weisen im allgemeinen einen Vernetzungsgrad von 1 bis 16 % auf [17]. Aufgrund des eher geringen Vernetzungsgrades besitzen die mikroporösen Harze keine ausgeprägte Porenstruktur und daher nur eine geringe spezifische Oberfläche.

Makroporöse PS/DVB-Copolymere

Bei den makroporösen Harzen liegt hingegen meistens ein Vernetzungsgrad von über 50 % vor. Deshalb haben die Teilchen eine große spezifische Oberfläche. Der Grad der Vernetzung hat einen Einfluß auf das Schwellen oder Schrumpfen des Packungsmaterials. Dieser Effekt wird bei PS/DVB-Harzen unter Verwendung von wässrigen Eluenten und speziell in Gegenwart organischer Lösungsmittel beobachtet [5]. Je höher der Vernetzungsgrad ist, um so geringer fällt dieser Effekt aus.

Latex-Anionenaustauscher

Neben den Austauschern mit oberflächenbeschichteten Polymeren sind in der Ionenchromatographie auch die Latex-Austauscher (pellikulare Austauscher) verbreitet. Sie wurden von Small et al. in ihrer einführenden Arbeit zur Ionenchromatographie vorgestellt [18]. Die Latex-Austauscher bestehen aus den drei folgenden, sich chemisch unterscheidenden, Komponenten:

- einem inerten, mechanisch stabilen Core (PS/DVB-Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 10 und 25 μm)
- einem Film von Sulfonsäuregruppen, mit dem das Core bezogen ist
- einer äußeren Schicht von Latex-Teilchen (mit einer Größe von 0,1 μm), die die Austauschfunktion tragen

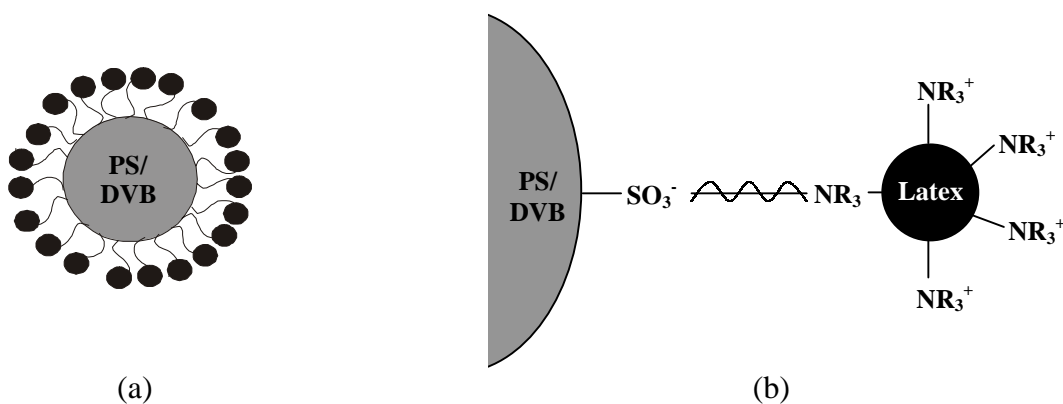


Abbildung 4-6.

Aufbau eines Latex-Anionenaustauschers [5]

(a) oberflächensulfoniertes Substrat, (b) Latex-Anionenaustauscher-Partikel.

Die Latex-Teilchen werden über elektrostatische und van-der-Waals-Kräfte zwischen den funktionellen Gruppen an der Substratoberfläche gebunden. Abbildung 4-6 zeigt den Aufbau von Latex-Austauschern für die Anionenchromatographie.

Folgende Vorteile gegenüber anderen Packungsmaterialien sind zu erwähnen:

- hohe mechanische Stabilität durch das inerte Substrat aus PS/DVB-Polymer
- die Oberflächensulfonierung verhindert aufgrund des Donnan-Effektes die Diffusion von Anionen in das Innere der stationären Phase
- schnelle Austauschprozesse
- hohe Trennleistung durch geringe Größe der Latex-Teilchen
- Schwell- und Schrumpfprozesse sind aufgrund der Oberflächensulfonierung der PS/DVB-Partikel stark reduziert

Ein Nachteil der pellicularen Anionenaustauscher ist ihre niedrige Kapazität von etwa 30 $\mu\text{Mol/g}$ Packungsmaterial. Somit sind sie nur begrenzt einsetzbar, z.B. für die Leitfähigkeitsdetektion und nur für Proben geringerer Ionenstärke [11].

Ionenaustauscher auf der Basis von Silicagel

Austauscher auf der Basis von Silicagel verfügen über eine extrem hohe mechanische Stabilität und sind im Vergleich zu anderen Austauschern wesentlich preiswerter. Zusätzlich sind Silicagele temperaturunempfindlicher als organische Substrate. Zudem sind Schwell- oder Schrumpfprozesse bei Änderung der Zusammensetzung der mobilen Phase eher unbekannt. Nachteilig ist die geringe pH-Stabilität bei pH 2 bis 7.

Die Ionenaustauscher auf der Basis von Silicagel sind oberflächenfunktionalisiert oder polymerbeschichtet. Während bei der ersten Gruppe die funktionellen Gruppen direkt an den OH-Gruppen (Silanolgruppen) gebunden sind, gibt es Silicagel-Austauscher, bei denen das Packungsmaterial mit einem Polymer beschichtet ist. Beide Materialien unterscheiden sich in der Teilchengröße. Die oberflächenfunktionalisierten Materialien haben eine Teilchendurchmesser von 3 bis 10 μm . Bei dem polymerbeschichteten Material beträgt die Teilchengröße 25 bis 40 μm . Durch die Beschichtung des Silicagels mit einem Polymer wird die pH-Wert-Stabilität verbessert. Weiterhin entsteht eine Verkürzung der Diffusionswege,

jedoch haben die polymerbeschichteten Austauscher eine geringere Kapazität als die oberflächenfunktionalisierten Austauscher.

Elutionsmittel und Suppression in der Anionenchromatographie

Die Auswahl eines geeigneten Eluenten richtet sich nach dem verwendeten Detektor, dem Säulenmaterial und den zu untersuchenden Ionen. Der pH-Wert und die Ionenstärke der mobilen Phase haben einen großen Einfluß auf die Trennung.

Die Tabelle 4-1 gibt einen Überblick über die in der Anionenchromatographie am häufigsten eingesetzten Eluenten.

Tabelle 4-1.

Elutionsmittel in der Anionenchromatographie [5].

Eluent	Eluierendes Ion	Elutionsstärke
Na ₂ B ₄ O ₇	B ₄ O ₇ ²⁻	sehr schwach
NaOH	OH ⁻	schwach
NaHCO ₃	HCO ₃ ⁻	schwach
NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	mittelstark
Na ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻	stark
NaNO ₃	NO ₃ ⁻	sehr stark

Köhler entwickelte für die Anwendung hochkapazitiver Austauscher, die im Arbeitskreis von Seubert synthetisiert werden, ternäre Eluenten auf der Basis von Natronlauge (NaOH), Natriumcarbonat (Na₂CO₃) und Perchlorsäure (HClO₄). Damit gelang die Trennung der sieben Standardanionen entsprechend der ISO 10304 [6] unter Anwendung von Anionenaustauschersäulen mit Kapazitäten von mehreren hundert µMol/Säule [19].

Beim Einsatz einer direkten Leitfähigkeitsdetektion, der am häufigsten verwendeten Detektionsmethode in der IC, ist das Elutionsmittel in Hinblick auf eine geringe Eigenleitfähigkeit auszuwählen, da das Meßsignal die Differenz der Leitfähigkeit von Eluent- und Analyt-Ionen darstellt. Die Leitfähigkeit eines Eluenten kann mit Hilfe eines Suppressors chemisch unterdrückt werden. Dies ist besonders unter Anwendung von höherkonzentrierten Eluenten im Zusammenhang mit hochkapazitiven Austauschern von Interesse. Wird ein

Suppressor in der Form einer Austauschersäule eingesetzt, spricht man von der Zwei-Säulen-Technik. Weiterhin werden Hohlfasermembran- oder Mikromembransuppressoren verwendet. Ziel einer Suppression ist die Verringerung der Grundleitfähigkeit eines Eluenten vor Eintritt in den Leitfähigkeitsdetektor. Aus diesem Grund werden die Suppressoren zur Detektoreinheit hinzugerechnet.

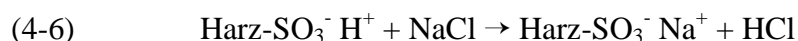
Im einfachsten Fall bestehen die Suppressoren in der Anionenchromatographie aus Kationenaustauschersäulen (Zwei-Säulen-Technik). Bei Hohlfasersuppressoren handelt es sich um eine in Schlauchform gearbeitete semipermeable Membran, die um einen Körper gewickelt ist. Die mobile Phase läuft durch das Innere der mit chemisch inerten Teilchen gepackten Hohlfasermembran. Die als Regenerierlösung (auch Regenerant genannt) eingesetzte verdünnte Schwefelsäure fließt in entgegengesetzter Richtung an der Außenwand der Membran entlang. Die Kationen des Eluenten, meistens sind dies Natrium-Ionen (Na^+), werden durch Protonen aus der Schwefelsäure ausgetauscht. Es entsteht Kohlensäure, die eine geringe Leitfähigkeit hat und nur schwach dissoziiert vorliegt.

Die folgenden Gleichungen zeigen einen Suppressionsablauf. Als Eluent wird Natriumhydrogencarbonatlösung (NaHCO_3) und als Analyt-Ion Chlorid (Cl^-) eingesetzt:

Suppression des Eluenten:



Überführung des Analyt-Ions in die entsprechende Mineralsäure



Die stark leitende anorganische Mineralsäure gelangt in Gegenwart der nur schwach leitenden Kohlensäure in den Leitfähigkeitsdetektor und kann somit sehr empfindlich nachgewiesen werden.

Der Mikromembransuppressor beruht auf der gleichen Arbeitsweise wie der Hohlfasermembransuppressor. Er unterscheidet sich vom letzteren durch seine Sandwich-Bauart, bei der mehrere Membrane übereinander liegen. Der Eluent und der Regenerant (verdünnte Schwefelsäure) fließen voneinander getrennt und in entgegengesetzter Richtung zwischen den Membranen entlang und es findet ein Austausch der Ionen nach den Gleichungen (4-5) und (4-6) statt.

Detektion

In der Ionenchromatographie werden die unter 4.1 aufgeführten Detektionsmethoden eingesetzt. Am häufigsten findet die Leitfähigkeitsdetektion, aber auch die UV/VIS-Detektion Einsatz. Im Kapitel 5 wird auf alternative Detektionsmethoden für die Bromatbestimmung eingegangen, da die dafür meistens eingesetzte Leitfähigkeitsdetektion bei Proben mit hoher Ionenstärke (bedingt durch hohe Gehalte an Chlorid, Sulfat etc.) nur nach einer Spuren-Matrix-Trennung (SMT) einsetzbar ist.

4.6 Theorie zur Herstellung hochkapazitiver Anionenaustauscher

Im Rahmen dieser Arbeit werden hochkapazitive Anionenaustauscher, die im Arbeitskreis von Seubert hergestellt wurden, zur Spurenanalytik von anorganischen Desinfektionsmitteln eingesetzt. In diesem Abschnitt wird die Theorie zur Herstellung des Grundgerüsts und zur Funktionalisierung, wie sie von Köhler [19,20] und Nowak [21,22] entwickelt wurden, erläutert. Weiterhin wird der Begriff der Kapazität erklärt.

4.6.1 Das Grundgerüst

Die Herstellung von PS/DVB-Polymeren ist ein komplexer Vorgang, welcher in jüngster Vergangenheit innerhalb des Arbeitskreises Seubert bearbeitet wurde. Es ist gelungen, aus einer Fülle möglicher Verfahren eine universelle Methode zur Herstellung hochquervernetzter Polymere für den Einsatz als Anionenaustauscher zu entwickeln. Die Herstellung von Grundgerüsten für Ionenaustauscher wurde nach 2 wesentlichen Schritten durchgeführt:

- Emulsions-Polymerisation des Monomeres zum Saat-Latex
- Zweischnitt-Quellverfahren zur Vergrößerung des Teilchendurchmessers mit Polymerisation zum Endprodukt

Unter Polymerisation versteht man die Bildung von Makromolekülen (Polymer) durch die Verbindung einfacher, kleiner Moleküle (Monomere) ohne Abspaltung von Nebenprodukten. Infolge ihrer hohen Molekülmasse besitzen die makromolekularen Stoffe charakteristische Eigenschaften, die sie von ihren niedermolekularen Ausgangsstoffen unterscheidet [23].

Die **Emulsions-Polymerisation** wurde mit anderen Polymerisationstypen in der Arbeit von Köhler verglichen und stellte sich als das am besten geeignete Verfahren für die Herstellung eines Vorproduktes (Saat-Latex) heraus. Die Emulsions-Polymerisation ist eine heterogene Reaktion, bei der ein ungesättigtes Monomer in der kontinuierlichen Phase (Wasser), meist mit Hilfe eines Emulgators, dispergiert wird und mit einem radikalischen Initiator polymerisiert wird. Das Reaktionsprodukt ist eine Polymer-Dispersion oder eine Polymer-Lösung, die Latex genannt wird [19].

Zur Herstellung von PS/DVB-Harzen setzte Köhler für die Polymerisation das Monomer (Styrol), Wasser, Radikalstarter und Emulgator ein. Die dabei enthaltenen Teilchen haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 2 μm .

Danach müssen diese Teilchen (Latex) zur gewünschten Größe quellen. Köhler verwendete dafür das **Zweischrittquellverfahren** ein. Im ersten Schritt werden die Teilchen (Latex) mit einer wasserunlöslichen Substanz vorgequollen. Diese Substanz wird als Emulsion zugegeben, um die Aufnahme zu erleichtern. Im zweiten Schritt erfolgt die Zugabe von Quellsubstanz (weitere Monomere). Hier müssen nicht zwangsläufig Monomere mit Monofunktionalität (Styrol) vorliegen, es können auch quervernetzende Komponenten eingesetzt werden (Divinylbenzol). Nach einer weiteren Polymerisation von einer Reaktionszeit von ca. 24 Stunden erhält man das Rohpolymer mit einem Teilchendurchmesser bis zu 5 μm .

4.6.2 Die Funktionalität

Die Funktionalisierung von Harzen zur Herstellung von Anionenaustauschern wurde schon in früheren Arbeiten beschrieben [19,21,22,24] und teilt sich in folgende Vorgänge auf:

- Einführung einer Chlormethylgruppe am aromatischen Grundgerüst des Polymers
- Aminierung des chloromethylierten Harzes

Die Einführung der Chloromethylgruppe für die in dieser Arbeit verwendeten hochkapazitiven Anionenaustauschersäulen erfolgte über das sogenannte CSS-Verfahren. Es handelt sich dabei um eine Friedel-Crafts-Alkylierung, bei der ein ω -Chloralkan an das aromatische System des Harzes geknüpft wird. Ausgangssubstanzen für die Alkylierung mittels CSS-Verfahren sind Dimethoxymethan, Sulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure. Der Mechanismus der Chloromethylierung läuft nach dem folgenden Schema ab.

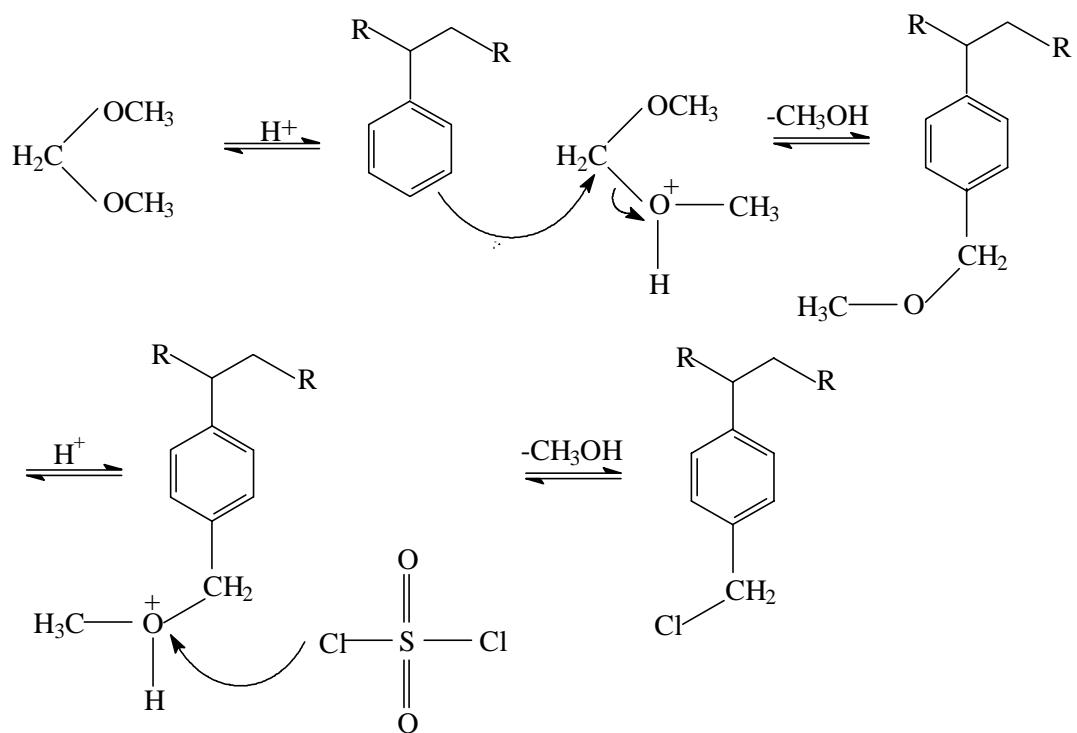


Abbildung 4-7.

Möglicher Reaktionsweg der Chloromethylierung nach dem CSS-Verfahren [19].

Allerdings ist dieser Reaktionsverlauf noch nicht vollständig geklärt. Die Chlorsulfonsäure protoniert zunächst eine Methoxygruppe des Dimethoxymethans, die dadurch zu einer guten Abgangsgruppe wird. Es folgt eine Art S_N2-Reaktion, bei der eine π-Bindung eines aromatischen Ringes das positivierte C-Atom attackiert. Ein Molekül Methanol wird abgegeben. Anschließend wird die zweite Methoxygruppe des Dimethoxymethans protoniert und gegen ein Cl-Atom vom Sulfurylchlorid ausgetauscht. Dabei wird ein zweites Molekül Methanol abgegeben.

Zur Chloromethylierung von PS/DVB-Harzen wurden in der Vergangenheit aber auch andere Alkylierungsmittel eingesetzt. So kann man die Reaktion auch mit Chlormethylmethylether (CMME-Verfahren) oder Chloromethyloctylether (CMOE-Verfahren) durchführen [21].

Die chloromethylierten Harze werden nun der Aminierung unterzogen. Dabei wird das Cl-Atom der Chloromethylgruppe in einer S_N2-Reaktion gegen die gewünschte Aminogruppe ausgetauscht. Tertiäre Amine ergeben stark basische Anionenaustauscher mit quartären

Ammoniumfunktionen. Ihre Austauschfunktion (Ladung) ist bei jedem pH-Wert vorhanden. Bei Aminen mit geringerem Alkylierungsgrad entstehen schwach basische Anionenaustauscher, deren Ladung pH-abhängig ist.

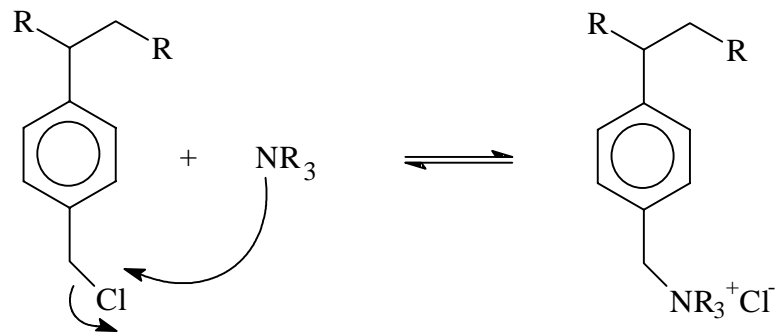


Abbildung 4-8.

Aminierung des chloromethylierten Harzes [19].

Für die in dieser Arbeit verwendeten selbstsynthetisierten hochkapazitiven Anionenaustauscher werden ausschließlich Dimethylethanolamin (DMEA), Diethanolmethylamin (DEMA) und Triethanolamin (TEA) als funktionelle Gruppen eingesetzt, die in der folgenden Abbildung zu sehen sind.

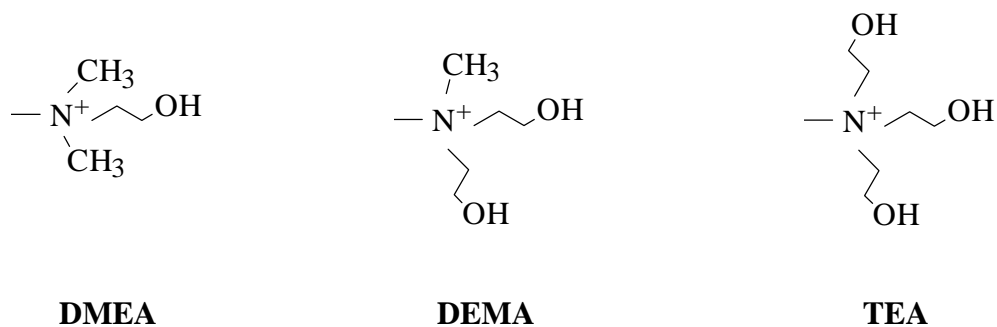


Abbildung 4-9.

Funktionelle Gruppen der verwendeten hochkapazitiven Anionenaustauscher.

4.6.3 Begriff der Kapazität

Die Kapazität eines Ionenaustauschers kann als die Zahl der austauschfähigen Gruppen pro Gewichtseinheit des Packungsmaterials definiert werden. Sie wird üblicherweise in Milliäquivalenten oder Millimolen pro Gramm des trockenen Austauscherharzes angegeben [5]. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Kapazität der verwendeten Anionenaustauscher in $\mu\text{Mol/Säule}$ angegeben. Zum Packen der Säulen werden hauptsächlich PEEK-Säulenkörper der Größe 120 x 4 mm eingesetzt, in die ca. 1,2 g Packungsmaterial gepackt werden.

Bis zu einer Kapazität von etwa 200 $\mu\text{Mol/g}$ Packungsmaterial spricht man von niederkapazitiven, darüber von hochkapazitiven Austauschern [22].

Je größer die Kapazität eines Austauschers ist, um so länger werden die Retentionszeiten der Analyten. Um geringere Retentionszeiten zu erhalten, kann die Konzentration des Eluenten erhöht werden. Dieser Vorgang ist z.B. bei der Anwendung einer Leitfähigkeitsdetektion nur begrenzt möglich. Mit der Erhöhung der Eluentenkonzentration steigt die Grundleitfähigkeit an und chemische Suppressoren können nur bis zu einer bestimmten Konzentration ihre Austauschfunktion vollziehen. Dieser Effekt ist speziell für die Bestimmung spät eluierender Analyten wie z.B. in der Anionenchromatographie das Hydrogenphosphat (HPO_4^{2-}) oder das Chlorat (ClO_3^-) von Nachteil.

Die Bestimmung der Kapazität beruht auf einem Austauschprozess von Anionen an den funktionellen Gruppen einer Anionenaustauschersäule. Zunächst werden die Austauschergruppen mit leicht zu analysierenden Anionen (z.B. Chlorid) vollständig belegt. Es folgt ein Spülschritt mit Reinstwasser um frei vorliegende Chlorid-Ionen aus dem Austauscher zu eliminieren. Dann werden die Chlorid-Ionen an den funktionellen Gruppen durch Nitrat-Ionen (NO_3^-) verdrängt und aus der Säule gespült und aufgefangen. Mittels einer potentiometrischen Titration mit Silbernitratlösung (0,05 Mol/L AgNO_3) und einer Ag- und Ag/AgCl-Elektrode werden die Chlorid-Ionen quantitativ bestimmt und somit ein Rückschluß auf die Menge der Austauschergruppen der Säule ermöglicht.

4.7 Literatur

- [1] Unger K.K., Weber E., „Handbuch der HPLC“, GIT Verlag GmbH, Weinheim, 1995
- [2] Schwedt G., „Ionen-Chromatographie anorganischer Anionen und Kationen“, Analytiker Taschenbuch Band 7, Springer Verlag, Heidelberg, 1990
- [3] Gjerde D.T., Fritz J.S., J Chromatogr A 186 (1979) 509
- [4] Seubert A., Vorlesung „Chromatographische Methoden“, Universität Hannover, Sommersemester 1998.
- [5] Weiß J., „Ionenchromatographie“, 2. Auflage, VCH Verlag, Weinheim, 1991
- [6] ISO 10304-1, „Water quality – Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate and sulfate ions, using liquid chromatography of ions Part 1, International Organization for Standardization, Genf, 1992
- [7] Koswig S., Hofsommer H.-J., Weiß J., Jensen D., in: „Spurenanalytische Bestimmung von Ionen“, Editoren: Kettrup A., Weiß J., Jensen D., Ecomed Verlag, München, 1996
- [8] Haddad P.R., Jackson P.E., „Ion chromatography: principles and applications“, J. Chromatogr. Library Vol. 46, Elsevier Verlag, Amsterdam, 1990
- [9] Schwedt G., „Taschenatlas der Analytik“, 1. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992
- [10] Schminke G., Seubert A., Fresenius J Anal Chem 366 (2000) 387 - 391
- [11] Seubert A., Habilitationsschrift, Universität Hannover 1995
- [12] Borrmann G., Dissertation, Universität Hannover, 1997
- [13] Busch M., Seubert A., Anal Chim Acta 399 (1999) 223 – 235
- [14] Aced G., Möckel H.J., „Liquid-chromatographie“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991
- [15] Gjerde D.T., Fritz J.S., „Ion Chromatography“, 2. Auflage, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1987
- [16] Schwedt G., „Chromatographische Trennmethode“, 2.Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, 1986
- [17] BIORAD Katalog S, „Produkte für die Bioanalytik“, BIORAD München 1993
- [18] Small H., Stevens T.S., Bauman W.C., Anal Chem 47 (1975) 1801
- [19] Köhler K., Dissertation, Universität Hannover, 1998
- [20] Köhler K., Diplomarbeit, Universität Hannover, 1995
- [21] Nowak M., Diplomarbeit, Universität Hannover, 1996

- [22] Nowak M., Dissertation, Universität Hannover, 1999
- [23] Rink G., Schwahn M., „Einführung in die Kunststoffchemie“, Verlag Moritz
Diesterweg, Frankfurt a.M., 1983
- [24] Schminke G., Diplomarbeit, Universität Hannover, 1997

5 Alternative Detektionsmöglichkeiten für die Bromatbestimmung

Die Leitfähigkeitsdetektion ist die meist verwendete Detektionsart in der Ionenchromatographie. Bereits in der Einleitung wurden die Einsatzmöglichkeiten bezüglich der Bromatbestimmung anhand von Literaturstellen belegt. Ein wesentlicher Nachteil von Analysenverfahren mit Leitfähigkeitsdetektion bezüglich der Bromatbestimmung besteht in deren Unempfindlichkeit und Unselektivität. Aufgrund des kanzerogen Potentials von Bromat und den niedrigen gesetzlich vorgegebenen Grenzwerten werden Analysemethoden benötigt, welche die Bestimmung von Bromatspuren im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich ermöglichen. Hierbei ist von Wasserproben mit verschiedensten Matrices wie z.B. Trink- oder Badewasser auszugehen. Zur Übersicht sind in Tabelle 5-1 die Grenzwerte von Bromat aufgeführt.

Tabelle 5-1.

Grenzwerte für Bromat [1-3].

Organisation	Grenzwert ($\mu\text{g/L}$)	Geforderte Bestimmungsgrenze ($\mu\text{g/L}$)
WHO	25	keine Angaben
U.S. EPA	10	2,5
EU	10	keine Angaben

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene Detektionsmöglichkeiten für die ionenchromatographische Bromatbestimmung entwickelt, optimiert und die Ergebnisse mit bestehenden Detektionsarten verglichen. Die alternativen Detektionsmöglichkeiten sollen in Verbindung mit hochkapazitiven Anionenaustauschern die Bromatbestimmung durch

- höhere Empfindlichkeit und somit niedrigeren Nachweisgrenzen
- Selektivität
- Verzicht auf zeitaufwendige Probenaufarbeitung

wesentlich verbessern, den Forderungen nach niedrigeren Nachweisgrenzen gerecht werden und zusätzlich den Einsatz im Routinebetrieb ermöglichen.

Lösungsansätze bieten hier die On-Line-Kopplung der IC mit der massenspektrometrischen Detektion und Nachsäulenderivatisierungen mit anschließender photometrischer Detektion.

5.1 On-Line-Kopplung der Ionenchromatographie und der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma zur Bromatbestimmung

In der Einleitung wurden Veröffentlichungen zur Bromatbestimmung mittels der On-Line-Kopplung von Ionenchromatographie und Massenspektrometrie vorgestellt. Anhand der folgenden Tabelle werden die Analysenverfahren mit den jeweils erreichten Nachweisgrenzen zur Übersicht aufgelistet.

Tabelle 5-2.

Veröffentlichungen zur Bromatbestimmung unter Anwendung der Ionenchromatographie und Massenspektrometrie.

Methodenart	NWG BrO_3^- / $\mu\text{g/L}$	Probenart	Literatur
IC-ICP-MS	0,6	Bestimmung in Backwaren	[4]
IC-MS/MS mit Elektrospray	0,1	Gewässerproben	[5]
IC-ICP-MS	0,1 – 0,2	Trinkwasser	[6]
IC-ICP-MS / IC-NTI-IDMS	0,03 – 0,09	Trink- und Mineralwasser	[7]
IC-ICP-MS	0,45	ozonierte Wasserproben	[8]
IC-ICP-MS	0,05 – 0,065	Trink- und Mineralwässer	[9,10]
IC-API-MS	0,03 – 0,06	Trinkwasser,	[11]
	0,5	ozonisierte Proben	[12]
IC-ICP-MS	0,67	Wasserproben	[13]
IC-ICP-MS	0,3	Ozonisiertes Trinkwasser	[14]
IC-ICP-MS	0,06	Wasserproben	[15]

5.1.1 Grundlagen zur Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)

Die Plasma-Massenspektrometrie unter Verwendung eines induktiv gekoppelten Argon-Plasmas (ICP-MS) ist eine leistungsstarke Methode auf dem Gebiet der Elementanalytik. Diese Stellung beruht auf den folgenden Merkmalen [16]:

- Multielementmethode, mit wenigen Ausnahmen wie z.B. S, P, Se, Te, Cl und I können sämtliche Elemente des Periodensystems bestimmt werden.
- Sehr niedrige Nachweisgrenzen, Spurenanalytik im ng/L-Bereich.
- Ein dynamischer Bereich über 6 Größenordnungen.
- Bestimmung von Isotopenverhältnissen und Anwendung von Isotopenverdünnungsanalyse.
- Es lassen sich feste, flüssige und gasförmige Proben analysieren.

Die Bestimmung der Elementzusammensetzung einer Probe erfolgt mit dem ICP-MS, indem die Probe im Plasma getrocknet, atomisiert und ionisiert wird. Die Proben werden mittels Zerstäuber als Aerosol in das induktiv gekoppelte Argon-Plasma (ICP) eingebracht. Dort findet die thermische Anregung der Probemoleküle statt. Als Reaktion darauf kommt es zur Atomisierung und Ionisierung der Probe. Die Detektion erfolgt in einem Massenspektrometer (MS) nach der Extraktion der Ionen aus dem ICP mittels einem Interface. Mit dem MS lassen sich die Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) auftrennen und mittels eines Elektronenvervielfachers detektieren. Die Abbildung 5-1 zeigt den schematischen Aufbau eines ICP-MS mit den Komponenten

- Probenzufuhr
- Ionenquelle
- Interface
- Ionenoptik
- Massenspektrometer mit Detektor
- Datenerfassung mittels PC

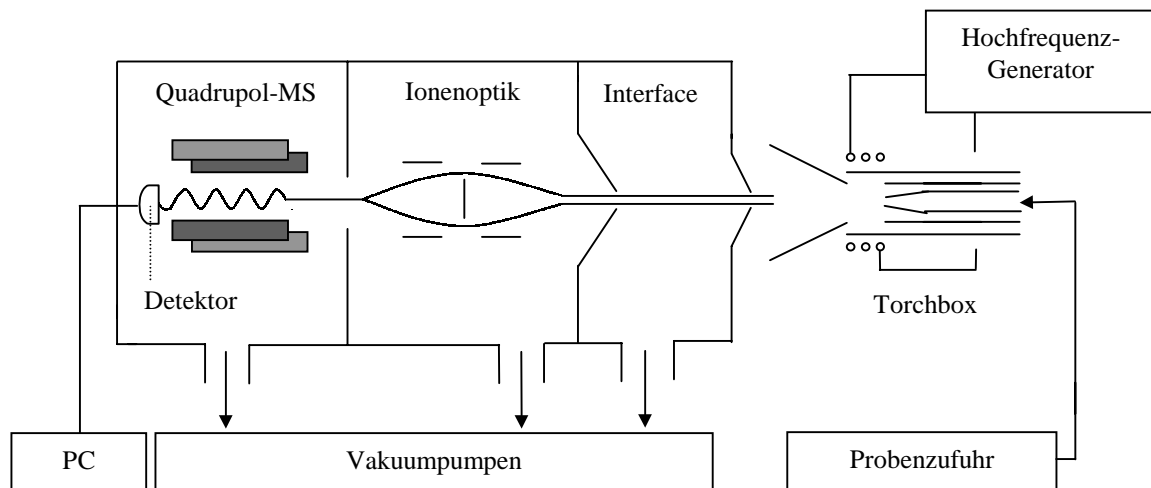


Abbildung 5-1.

Blockschema eines ICP-MS mit Quadrupol-Massenspektrometer [16].

Probenezufuhr

Für die Analyse von Lösungen sind pneumatische Zerstäuber wie der V-Spalt- oder der Meinhard-Zerstäuber am weitesten verbreitet. Über eine peristaltische Pumpe wird die Probelösung dem Zerstäuber zugeführt und mit einem Argonstrom zu einem feinen Nebel versprüht. Als weitere Probenezufuhrsysteme für wässrige Lösungen werden auch die Fließinjektion und die elektrothermale Verdampfung eingesetzt. Die Fließinjektion bietet den Vorteil auch kleine Probenmengen untersuchen zu können. Mit Hilfe der elektrothermalen Verdampfung werden niedrigere Nachweisgrenzen erreicht, da trockene Aerosole erzeugt werden. Eine weitere Möglichkeit bietet die Verwendung von Ultraschallzerstäubern. Dabei wird die Probelösung auf einem Schwingkreis zwischen 100 kHz und 1 MHz zu Tröpfchen mit Durchmessern im unteren μm -Bereich gebildet. Wegen der niedrigen Tröpfchengröße ist die Zerstäuberausbeute höher als im Falle des pneumatischen Zerstäubers [17].

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Messungen per On-Line-Kopplung der Ionenchromatographie mit dem ICP-MS durchgeführt. Die Probenezufuhr erfolgt über das Injektionsventil des Ionenchromatographen. Nach der chromatographischen Trennung werden die Analyten mit der mobilen Phase mittels der HPLC-Pumpe in die Zerstäuberchamber des ICP-MS gespült.

Die Ionenquelle

Von dem Probenzufuhrsystem gelangt die Probe in die Ionenquelle, d.h. das Plasma. Während der kurzen Verweilzeit im Plasma laufen sowohl die thermische Anregung als auch die chemisch-physikalische Reaktion der Probe in Form von Atomisierung und Ionisierung ab. Für die massenspektrometrische Elementanalytik ist das ICP eine ideale Ionenquelle, da bei den im ICP herrschenden Temperaturen von ca. 7000 K praktisch sämtliche chemische Bindungen aufgebrochen werden, d.h. die Probe wird nahezu vollständig atomisiert und die gebildeten Atome ionisieren zu einem großen Prozentsatz. Folglich ist ein Plasma ein elektrisch leitendes gasförmiges System bestehend aus Atomen, Ionen und Elektronen.

Das Probenaerosol aus dem Zerstäuber wird durch die zentrale Glasröhre der Torch in das Zentrum des Plasmas gebracht. Um die Torch befindet sich eine Kupferspule, an der eine Hochfrequenz-Wechselspannung anliegt. Das Plasma wird mit Argon betrieben, das mit einer Flußrate von 12-18 L/min durch die äußere Glasröhre der Torch strömt. Es wird durch einen Funken gezündet, der in das Plasmagas induziert wird. Eine weitere Aufgabe des Plasmagases (Coolgas) ist die Kühlung der Torch. Über die mittlere Röhre wird weiteres Argon (Hilfs-Gas /Auxilliary-Gas) mit einer Flußrate von 0,5-1,0 mL/min zugeführt. Hiermit kann die Form und Position des Plasmas beeinflusst werden [18].

Ein Hochfrequenzgenerator liefert die notwendige Energie zur Aufrechterhaltung der Wechselspannung an der Spule, die bis zu 2000 W beträgt.

Das Interface

Zwischen dem Plasma und dem Massenspektrometer befindet sich das Interface, das die Aufgabe hat, die Ionen aus dem Plasma in das MS zu überführen. Die Schwierigkeit dieser Überführung besteht in den stark unterschiedlichen physikalischen Bedingungen zwischen diesen beiden Komponenten: das Plasma ist ca. 7000 K heiß und wird bei Normaldruck betrieben, das MS arbeitet bei Raumtemperatur und der Druck liegt unterhalb 10^{-3} Pa. Bei der Mehrzahl der Geräte erfolgt die Erniedrigung des Druckes in drei Schritten. In der Abbildung 5-1 ist ein Massenspektrometer mit drei Pumpen dargestellt.

Auf der Vorder- und Rückseite des Interfaces befinden sich die sogenannten Sampler- und Skimmer-Cones. Sie sind kegelförmig und bestehen aus Nickel, Kupfer oder Platin und haben in der Mitte ein ca. 1 mm kleines Loch, durch welches aufgrund des Druckunterschiedes das

Probegas angesaugt wird. Hinter dem Sampler kommt es durch den Druckabfall zu einer starken Expansion des Gases, welches sich kegelförmig verbreitet. Die Öffnung des Skimmers weist genau in die Spitze des Ionenstrahls und läßt nur einen kleinen Teil des Ionenstrahls in die zweite Kammer eindringen.

Die Ionenoptik

In der zweiten Kammer, in der ein Vakuum von weniger als 10 Pa herrscht, befindet sich die Ionenoptik und abhängig von der Geräteausstattung ein oder zwei Photonenstops. Diese Photonenstops befinden sich direkt im Ionenstrahl und verhindern, daß ungeladene Teilchen wie z.B. Photonen aus dem ICP bis zum Detektor gelangen. Bei der Ionenoptik handelt es sich um eine Reihe von Zylindern und Scheiben, an die elektrische Potentiale angelegt werden. Hierdurch können die Ionen, die aufgrund des Druckabfalles eine divergierende Flugbahn haben, gezielt auf den Eingang des Massenspektrometers gerichtet werden. Der fokussierte Ionenstrahl tritt durch eine Blende in das Massenspektrometer ein.

Das Quadrupol

Im Massenspektrometer werden die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z -Verhältnis) separiert. Im Vergleich zu hochauflösenden Massenspektrometern werden bei routinemäßigen Anwendungen in der Regel kostengünstigere Quadrupol-Massenspektrometer eingesetzt. Der Quadrupol besteht aus vier Stäben, wobei jeweils die beiden diagonal zueinander stehenden Stäbe das gleiche elektrische Potential aufweisen. Zwischen den beiden Paaren wird eine Gleichspannung angelegt, welche von einer hochfrequenten Wechsellspannung überlagert wird. Diese beiden Spannungen können so angelegt werden, daß nur Ionen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis eine stabile Flugbahn entlang dem Quadrupol haben. Alle anderen Ionen verlassen diese Bahn und erreichen den Detektor nicht.

Der Detektor

Für die Detektion werden Elektronenvervielfacher verwendet. Häufig werden sogenannte Channel-Electron-Multiplier (CEM) eingesetzt. Die hier eintreffenden Ionen erzeugen beim Auftreffen auf die Halbleiterschicht Sekundärelektronen. Diese Elektronen werden aufgrund

der am CEM angelegten Spannung weiter ins Innere des CEM gelenkt. Jedesmal, wenn ein Elektron auf die Oberfläche trifft, werden 2-3 neue Elektronen emittiert, so dass am Ende des Detektors ein Impuls aus bis zu 10^8 Elektronen pro Ion entsteht.

Die Auflösung

Die Auflösung R eines Massenspektrometers leitet sich aus der minimalen Massendifferenz ab, um die sich zwei Ionen unterscheiden müssen, damit sie noch voneinander unterschieden werden können, und wird durch die folgende Gleichung berechnet (5-1):

$$(5-1) \quad R = \frac{m}{\Delta m}$$

m : Masse

Δm : Massenunterschied, der noch aufgelöst werden kann.

Die Auflösung für Quadrupol-Massenspektrometer liegt im Bereich von $R = 300$, mit hochauflösenden Geräte sind Auflösungen bis zu $R = 10000$ möglich [16].

5.2 Nachsäulenderivatisierungen für die Bromatbestimmung

Nachsäulenderivatisierungen (**Post-Column-Reaction PCR**) werden in der Chromatographie durchgeführt um z.B. eine Detektion überhaupt zu ermöglichen oder um die Selektivität und Empfindlichkeit eines Analysenverfahrens zu steigern. Hierfür kommen Derivatisierungen in Frage, bei denen durch Einführung von Chromophoren die funktionellen Gruppen des Analyten selektiv umgesetzt werden. So kann der molare Extinktionskoeffizient ϵ für die UV/VIS-Detektion erhöht werden oder der Analyt wird in eine fluoreszierende Substanz verändert, die mittels Fluoreszenzdetektor bestimmt werden kann [19]. Ein wesentlicher Vorteil einer Nachsäulenderivatisierung gegenüber einer Probenaufarbeitung oder Vorsäulenderivatisierung besteht darin, dass die Derivate erst nach der chromatographischen Trennung entstehen. Derivate, die sich aufgrund sehr ähnlicher Strukturen bzw. Eigenschaften chromatographisch nur schlecht trennen lassen, können aber in Hinblick auf die Detektion vorteilhaft sein: Lassen sich Substanzen mit relativ niedrigen Molekulargewichten, sehr unterschiedlichen Absorptionsspektren und ähnlich reaktiven Gruppen mit einem Reagenz hohen Molekulargewichtes und hohem Extinktionskoeffizienten bzw. Fluoreszenzeigenschaften umsetzen, so wird die spektrometrische Eigenschaft im wesentlichen vom Reagenz bestimmt. Auf diese Weise lassen sich bei konstanter Einstellung des Detektors Detektionsmöglichkeiten schaffen, die zu empfindlichen Nachweisen für eine Gruppe von Substanzen führen.

In diesem Kapitels wird die Theorie für ein PCR-System auf der Basis von Chlorpromazin erläutert. Das System wurde in der Diplomarbeit von Schminke angewendet und wird in der vorliegenden Arbeit optimiert [19]. Die Eigenschaften des Reagenzes Chlorpromazin und die chemischen Hintergründe werden hier eingehend erläutert. Darüber hinaus werden zwei weitere Nachsäulenderivatisierungen für die Bromatbestimmung vorgestellt. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die Leistungsfähigkeit von Nachsäulenderivatisierungen mit der von Leitfähigkeitsdetektion zu vergleichen und weiterhin soll das selbst entwickelte Chlorpromazin-System mit den zwei weiteren Derivatisierungen, basierend auf o-Dianisidin und Tribromid, verglichen werden.

5.2.1 Nachsäulenderivatisierung auf der Basis von Chlorpromazin

Das Chlorpromazin (CHP) gehört zu der Gruppe der Phenothiazine. Hierunter versteht man dibenzokondensierte 1,4-Thiazine mit folgender Struktur:

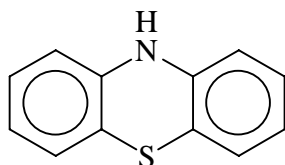


Abbildung 5-2.

Phenothiazin, Grundgerüst der Phenothiazine [20].

Die Phenothiazine werden in der Analytischen Chemie in Form von Indikatoren oder als Reagenzien für spektrometrische Bestimmungen zahlreicher Metallionen eingesetzt. Das bekannteste Derivat hiervon ist das Metylen Blau. Es dient als Farbstoff für Seide und besitzt Eigenschaften, welche bei der Behandlung von Malaria genutzt werden. Wegen der leichten Reduzierbarkeit dient Metylen Blau als Wasserstoffakzeptor für biochemische Redoxprozesse. Die Phenothiazine haben in der Medizin eine große Bedeutung als Neuroleptika und werden als krebshemmende Mittel eingesetzt.

Die Abbildung 5-3 zeigt die Struktur des Chlorpromazins, welches im Rahmen dieser Untersuchungen als Redoxreagenz für die Bromatbestimmung fungiert.

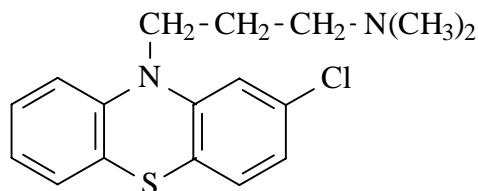


Abbildung 5-3.

Struktur des Chlorpromazins; (2-Chloro-10-[3-dimethylaminopropyl]phenothiazin) [21].

Die entscheidenden Kriterien für die Auswahl für CHP als Redoxreagenz bei der Bromatbestimmung sind:

- das Redoxverhältnis beträgt 1 : 6 (Bromat : CHP)
- der Molare Extinktionskoeffizient der oxidierten Form beträgt $\epsilon = 1,5 \cdot 10^4$ [L mol⁻¹ cm⁻¹] bei $\lambda = 530$ nm [19]
- das CHP wird zu einem stabilen Radikalkation oxidiert
- die Reaktion verläuft im wässrigen, sauren Medium
- CHP ist gut wasserlöslich
- es ist kommerziell leicht erhältlich

Die Abbildung 5-4 zeigt die Redoxreaktion des Chlorpromazins. Die Oxidation durch Bromat im stark salzsauren Milieu führt in einem reversiblen Ein-Elektronen-Transfer zum farbigen Reaktionsprodukt in Form eines Radikalkations. Hierbei liegen die positive Ladung und das Radikal delokalisiert vor. Das Oxidationsprodukt hat bei 530 nm sein Absorptionsmaximum und bleibt für ca. fünf Stunden stabil. Die Reaktionstemperatur hat keinen Einfluß, somit wird die Derivatisierung bei Raumtemperatur durchgeführt [19].

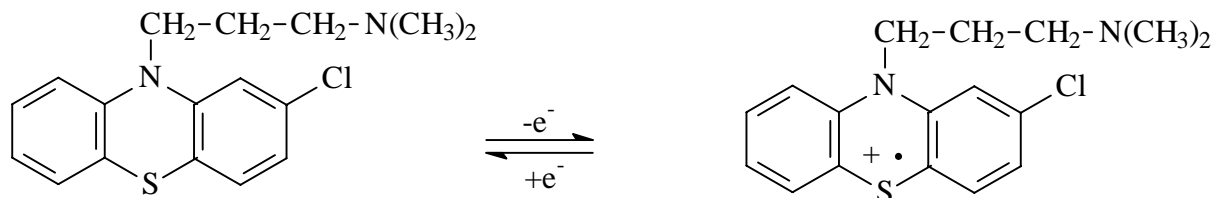


Abbildung 5-4.

Reversible Oxidation des Chlorpromazins zum farbigen Radikalkation [21].

Chlorpromazin wurde von Gordon und Bubnis als Reagenz in einer Fließinjektionsanalyse (FIA) für die Bromatbestimmung verwendet [22,23]. Bei diesem Verfahren treten Interferenzen durch die ebenfalls oxidierend wirkenden Anionen Chlorit (ClO₂⁻) und Nitrit (NO₂⁻) auf. Diese Störungen können durch eine chromatographische Trennung verhindert werden. Farrell et al. nutzten ebenfalls das Chlorpromazin, aber auch weitere Phenothiazine wie z.B. das Trifluoperazin als Reagenzien für die spektrometrische Bromatbestimmung [24]. Von Walters und Gordon wurde 1997 die chromatographische Bromatbestimmung mittels

Nachsäulenderivatisierung auf der Basis von Chlorpromazin veröffentlicht [25]. Hierbei handelt es sich um eine Einzelbestimmung, d.h. weitere Anionen werden nicht untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das CHP als Reagenz für die Nachsäulenderivatisierung von Bromat eingesetzt und die Reaktionsbedingungen, ausgehend von den Erfahrungen und Ergebnissen der Diplomarbeit von Schminke aus dem Jahr 1997, optimiert. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber den Arbeiten von Walters und Gordon stellt die Bestimmung weiterer Anionen, z.B. den für Trinkwasser relevanten Standardanionen, mit Hilfe einer Leitfähigkeitsdetektion und der Nachsäulenderivatisierung mit anschließender photometrischer Detektion, dar. Mit dem Einsatz einer hochkapazitiven Anionenaustauschersäule soll eine Steigerung der Leistungsfähigkeit des Analysenverfahrens erzielt werden.

5.2.2 Nachsäulenderivatisierung auf der Basis von ortho-Dianisidin

Die Anwendung von ortho-Dianisidin (o-Dianisidin, kurz ODA) als Nachsäulenreagenz für die Bromatbestimmung wurde von Wagner, Pepich, Hautman und Munch beschrieben [26]. Das o-Dianisidin gehört zu der Gruppe der Benzidine und hat die in Abbildung 5-5 dargestellte Struktur.

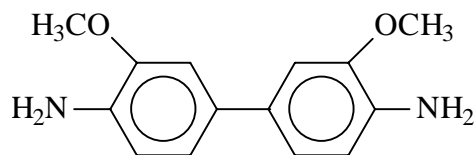


Abbildung 5-5.

Struktur von ortho-Dianisidin [3,3- Dimethoxybenzidin] [27].

Das ODA wird durch Bromat zu Diphenochinon oxidiert. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 5-6 beschrieben.

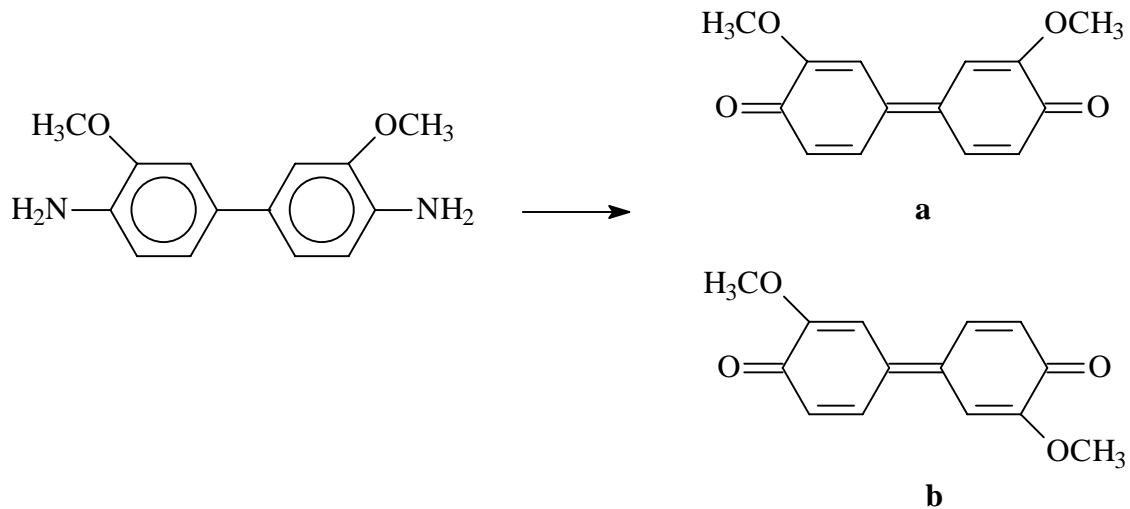


Abbildung5-6.

Oxidation des o-Dianisidin in **a** cis-dimethoxy-diphenochinon oder **b** trans-dimethoxy-diphenochinon [27].

Im Rahmen eines Ringversuches wurde diese Substanz als Reagenz für die Bromatbestimmung eingesetzt. Bei dem Verfahren handelt es sich um die Weiterentwicklung einer Vorschrift der US EPA mit der Nummer 300.1 [28]. Diese wiederum ist eine Verbesserung der US EPA-Norm 300.0 aus dem Jahre 1993 [29]. Es handelt sich bei beiden Versionen um eine ionenchromatographische Bestimmung der Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Orthophosphat, Sulfat, Bromat, Chlorit und Chlorat. Diese zehn Anionen werden aber nicht über eine Säule bestimmt. Die Standardanionen werden mittels der Anionenaustauschersäule AS4 der Firma DIONEX und die Oxohalogenide Bromat, Chlorit und Chlorat werden mit Hilfe der Säule AS9 (DIONEX) bestimmt. Für beide Bestimmungen wird die Leitfähigkeitsdetektion eingesetzt. Die Nachweisgrenze für Bromat beträgt hier 1,4 µg/L und wurde somit gegenüber der überarbeiteten US EPA Vorschrift 300.0 mit einer Nachweisgrenze für Bromat von 20 µg/L wesentlich verbessert.

Ziel des Ringversuches ist es, eine neue Methode, die auf den beiden älteren Methoden aufbaut, zu standardisieren. Der Unterschied der neuen Methode liegt in der Anwendung einer Säule der Firma Dionex, nämlich der AS9HC und einer Nachsäulenreaktion mit anschließender photometrischer Detektion speziell für die Bromatbestimmung. Die Gehalte der Anionen Bromid, Chlorit und Chlorat werden zuvor mittels Leitfähigkeitsdetektion ermittelt. Die Bestimmung weiterer Anionen ist in diesem Analysenverfahren nicht

vorgesehen. Diese neue Vorschrift wird den Titel „US EPA 317.0 – Determination of inorganic oxyhalide disinfection by-products in drinking water using ion chromatography with the addition of a postcolumn reagent for trace bromate analysis“ tragen [30]. Die Vorschrift selber, die Messung der Proben und deren Ergebnisse werden später in Kapitel 9 eingehend erläutert.

Laut Wagner, Pepich, Hautman und Munch ist ein Vorteil des o-Dianisidins, dass es als Einzel-Reagenz in der Nachsäulenreaktion eingesetzt wird [31]. Hierzu müssen keine weiteren Reagenzien in das System hineingefördert werden und somit werden weitere Faktoren, die ein Ansteigen des Grundlinienrauschens bedeuten, ausgeschaltet. Darüber hinaus vereinfacht ein Einzel-Reagenz auch die Handhabung der Methode.

Das Oxidationsprodukt des o-Dianisidin ist rosafarben und das Absorptionsmaximum liegt bei 450 nm. Weitere Eigenschaften des o-Dianisidins und der Nachsäulenreaktion sind:

- ODA ist in Methanol löslich
- Das Redoxverhältnis beträgt 1 : 1
- Reaktionstemperatur 60 °C
- die Reagenzlösung ist einen Monat lang bei normaler Aufbewahrung (Raumtemperatur, Lichteinfluß) stabil
- die Ausgangssubstanz ODA ist kommerziell erhältlich, aber teuer

5.2.3 Nachsäulenderivatisierung auf der Basis von Tribromid

Die Nachsäulenderivatisierung von Bromat zum Tribromid wurde von verschiedenen Autoren beschrieben und soll in diesem Abschnitt erläutert werden. Die erste Applikation zur ionenchromatographischen Bromatbestimmung auf der Basis von Tribromid wurde 1997 von Inoue, Sakai, Kumagai und Hanaoka veröffentlicht [32]. Sie entwickelten eine Methode zur simultanen Bestimmung der Standardanionen mittels Leitfähigkeitsdetektion, wobei das Bromat über eine anschließende Nachsäulenderivatisierung bestimmt wird. Für die PCR wurde ein Generator verwendet, bestehend aus einem chemisch inerten „Schlauch“, welcher in der Innenseiten mit einem dünneren „Schlauch“ aus einer Kationenaustauschermembran bestückt ist. In den Schlauch wird eine Lösung aus Natriumbromid und Natriumnitrit (5 mg/L NaNO_2 in 0,5 Mol/L NaBr) gepumpt. Durch den äußeren Hohlraum wird in entgegengesetzter

Flußrichtung verdünnte Schwefelsäure gefördert. Es findet ein Austausch zwischen den Kationen statt, genauer gesagt die Natriumionen diffundieren nach außen und die Protonen der Schwefelsäure gelangen in das Innere des Generators. Unter dem Einfluß von Natriumbromid und Natriumnitrit entsteht dann Bromwasserstoffsäure (HBr) und Salpetrige Säure (HNO_2). Die chromatographisch getrennten Analyten werden mittels Leitfähigkeitsdetektion bestimmt. Das Eluat wird hinter dem Generator zugeführt und mit dem frisch synthetisierten Reagenz vermischt. Das Bromat reagiert mit der Hypobromigen Säure unter Bildung von Brom (5-2) und weiter zum Tribromid (5-3):



Diese PCR wird bei 40 °C durchgeführt. Das Reaktionsprodukt wird photometrisch bei 267 nm detektiert und die Nachweisgrenze nach Inoue et al. beträgt für das Bromat 0,35 µg/L bei einer Injektion von 100 µL Probelösung.

Basierend auf diesem Reaktionsystem veröffentlichten Weinberg, Yamada und Joyce [33] eine Applikation zur Bromatbestimmung und erweiterten in einer weiteren Veröffentlichung diese auf andere Oxohalogenide [34]. Sie verwendeten keinen Generator wie zuvor beschrieben, sondern stellten die Hypobromige Säure mittels Mikromembransuppressoren her. Hierbei wird eine Lösung bestehend aus Natriumnitrit und Natriumbromid durch den Membransuppressor geleitet und verdünnte Schwefelsäure durchläuft auf anderer Seite und in entgegengesetzter Flußrichtung den Suppressor. Analog zum Generator nach Inoue et al. entsteht Hypobromige Säure, Salpetrige Säure und entsprechend Gleichung (5-2) und (5-3) entsteht das Tribromid. Bei beiden Applikationen findet die Nachsäulenderivatisierung bei 60 °C statt. Die Nachweisgrenze für Bromat beträgt nach Weinberg, Yamada und Joyce 0,2 µg/L und für die Oxohalogenide Iodat (IO_3^-) und Chlorit (ClO_2^-) wurden durch Weinberg und Yamada [35] Nachweisgrenzen von 0,1 und 0,4 µg/L erreicht.

5.3 Literatur

- [1] WHO, „Guidelines for drinking water quality, Vol.1., World Health Organization, Genf, 1993
- [2] Patel Y., „Review of Ozone and by-Products Criteria Document“, U.S. EPA, Washington D.C., 1992
- [3] Commission of the European Communities, „Proposal for a Council Directive Concerning the Quality of Water Intended for Human Consumption“, CEC, Brüssel, 1994
- [4] Heitkemper D.T., Kaine L.A., Jackson D.S., Wolnik K.A., J Chromatogr 671 (1994) 101 – 108
- [5] Charles L., Pepin D., Casetta B., Anal Chem 68 (1996) 2554 – 2558
- [6] Creed J.T., Magnuson M.L., Pfaff J.D., Brockhoff C., J of Chromatogr A 753 (1996) 261 – 267
- [7] Diemer J., Heumann K.G., Fres J Anal Chem 357 (1997) 74 – 79
- [8] Yamanaka M., Sakai T., Kumagai H., Inoue Y., J Chromatogr A 789 (1997) 259 – 265
- [9] Nowak M., Seubert A., Fresenius J Anal Chem 360 (1998) 777 – 780
- [10] Nowak M., Seubert A., Anal Chim Acta 359 (1998) 193 – 204
- [11] Ahrer W., Buchberger W., J Chromatogr A 850 (1999) 99 – 106
- [12] Ahrer W., Buchberger W., J Chromatogr A 854 (1999) 275 – 287
- [13] Divjak B., Novic M., Goessler W., J Chromatogr A 862 (1999) 39 – 47
- [14] Creed J.T., Brockhoff C.A., Anal Chem 71 (1999) 722 – 726
- [15] Schminke G., Seubert A., Fresenius J Anal Chem 366 (2000) 387 - 391
- [16] Kläntschli N., Lienemann P., Richner P., Vonmont H., „Elementanalytik“, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1996
- [17] J.A.C. Broekaert, „ICP-Massenspektrometrie“, Analytiker Taschenbuch, Band 9, Springer Verlag, Berlin, 1990
- [18] Wollenweber D., Dissertation, Universität Hannover, 1999
- [19] Schminke G., Diplomarbeit, Universität Kassel, 1997
- [20] Beyer, Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, 22. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1991
- [21] Gupta R.R., „Bioactive Molecules Volume 4: Phenothiazines and 1,4-Benzothiazines, Chemical and Biochemical Aspects“, 1. Auflage, Elsevier Verlag, Amsterdam, 1988.

-
- [22] G. Gordon, B. Bubnis, *Ozone Science & Engineering* Vol. 17 (1995) 551-559
- [23] Gordon G., B. Bubnis, Sweetin D., Kuo C., *Ozone Science & Engineering* Vol 16 (1994) 79-87
- [24] Farrell S., Joa J.F., Pacey G.E., *Anal Chim Acta* 313 (1995) 121
- [25] Walters B.D., Gordon G., *Anal Chem* 69 (1997) 4275 - 4277
- [26] Wagner H.P., Pepich B.V., Hautman D.P., Munch D.J., *J Chromatogr A* 850 (1999) 119 – 129
- [27] Jonnalagadda S.B., Munkombwe N.M., Hensman P., Mushinga T., *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol 23 (1991) 113-125
- [28] Pfaff J.D., „Method 300.1 – Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography“, US EPA, Cincinnati, Ohio, 1997
- [29] Pfaff J.D., „Method 300.0 – Determination of inorganic anions by ion chromatography“, US EPA, Cincinnati, Ohio, 1993
- [30] persönliche Mitteilung Dan Hautman, US EPA, Cincinnati, OHIO, 2000
- [31] Wagner H.P., Pepich B.V. , Hautman D.P., Munch D.J., *J Chromatogr A* 850 (1999) 119 - 129
- [32] Inoue Y., Sakai T., Kumagai H., Hanaoka Y., *Anal Chim Acta* 346 (1997) 299 – 305
- [33] Weinberg H.S., Yamada H., Joyce R.J., *J Chromatogr A* 804 (1998) 137 – 142
- [34] Weinberg H.S., Yamada H., *Anal Chem* 70 (1998) 1-6

6 Faktorenversuchspläne zur Methodenoptimierung

6.1 Allgemeine Grundlagen der Faktorenversuchspläne

Bei der Optimierung eines Verfahrens müssen oft eine Vielzahl von Parametern, die das Ergebnis beeinflussen, berücksichtigt werden. Wurde ein Verfahren entwickelt, möchte man dies optimieren. Diese Parameter müssen so eingestellt werden bis sie ein optimales Versuchsergebnis liefern. Die Zielgröße ist das Ergebnis der Parametereinstellungen.

Bei der Entwicklung einer Analysenmethode innerhalb der Analytischen Chemie müssen viele Parameter wie z.B. die Reaktionstemperatur und -zeit, der pH-Wert etc. beachtet werden. Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Nachsäulenderivatisierung auf der Basis des Redoxreagenzes Chlorpromazin für die Bromatdetektion optimiert werden. Ziel ist hierbei, das Rauschen des Detektors möglichst gering zu halten und gleichzeitig ein möglichst großes Meßsignal zu erhalten. Die Zielgröße ist also ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis (S/N).

Die klassische Optimierung einer Methode wird durch aufeinanderfolgendes Verstellen der einzelnen Parameter durchgeführt. Hierbei wird also ein Parameter variiert während die anderen konstant bleiben. Dies ist sehr zeitraubend und der Einfluß der einzelnen Parameter untereinander bleibt dabei unberücksichtigt. Eine systematische Untersuchung der Parametereinflüsse auf die Zielgröße wird mittels der Durchführung von sogenannten Faktorenversuchsplänen (FVP) ermöglicht. Die Parameter, die verändert werden, nennt man Faktoren (n). Die Einstellung des Faktors bezeichnet man als Stufe oder Niveau (k). Ein Faktorenversuchsplan wird durch die Anzahl der Stufen und Faktoren als k^n – Faktorenversuchsplan benannt. Der Faktor k muß mindestens 2 betragen, bei $k = 2$ werden allerdings keine Nichtlinearitäten erfaßt. Allen Faktorenversuchsplänen gemeinsam ist ihre Orthogonalität, das heißt, die Versuche müssen so angeordnet sein, daß man anhand der Versuchsergebnisse Effekte bestimmen kann, die unabhängig voneinander sind, also nur den Einfluß eines Parameters bzw. einer Wechselwirkung wiedergeben [1].

Wiederholmessungen ergeben oft nicht identische Ergebnisse. Ein weiteres Ziel der Versuchsplanung ist es, eine Versuchsreihe so durchzuführen, daß der Einfluß der Störungen möglichst gering ist. Dies kann durch Mittelwertbildung, Blockbildung und Zufalls-Zuordnung geschehen. Ein Mittelwert mehrerer Messungen kommt dem richtigen Ergebnis

näher als einzelne Messungen. Hierfür gilt, je mehr Wiederholmessungen durchgeführt werden, um so näher liegt der Mittelwert am wahren Wert.

Der Mittelwert m ist definiert als die Summe aller Meßergebnisse dividiert durch die Anzahl der Wiederholmessungen [2]:

$$(6-1) \quad m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

n: Anzahl der Wiederholmessungen

x: Meßwerte

Durch eine Blockbildung können vermutete, aber unkontrollierbare Faktoren berücksichtigt werden. Man teilt den Versuchsplan in Blöcke ein und geht davon aus, daß innerhalb eines Blockes nur eine minimale Streuung auftritt. Bei geeigneter Auswertung der Daten können Block-zu-Block-Effekte erkannt und die Wirkung der Faktoren diesbezüglich korrigiert werden [3].

Eine Zufalls-Zuordnung bedeutet eine zufällige Anordnung der Experimente (Random-Prinzip). Dadurch können systematische Fehler erkannt werden. Systematische Fehler können durch einen Fehler in der analytischen Methode, durch ein fehlerhaft funktionierendes Meßgerät oder durch fehlerhaftes Arbeiten des Analytikers verursacht werden [4]. Systematische Fehler treten also während der kompletten Versuchsreihe auf und sind deshalb schwer identifizierbar. Insbesondere bei Versuchsplänen mit vielen Faktoren ist eine Randomisierung der Experimente notwendig, damit die gewonnenen Werte statistisch unabhängige Zufallsdaten sind [2].

6.2 Zweistufige Faktorenversuchspläne

Zweistufige Faktorenversuchspläne sind die einfachsten und anschaulichsten. Ein 2^n – Faktorenversuchsplan ist so aufgebaut, daß für jedes Niveau eines Faktors beide Niveaus der anderen Faktoren untersucht werden. Dadurch erhält man Versuchsergebnisse bei allen möglichen Kombinationen der untersuchten Faktorstufen. Einen solchen Versuchsplan nennt man einen vollständigen k^n – Faktorenversuchsplan (k^n – FVP) [1].

Die Tabelle 6-1 verdeutlicht den Aufbau eines 2^2 – FVP.

Tabelle 6-1.

Aufbau eines 2^2 – Faktorenversuchsplanes [2].

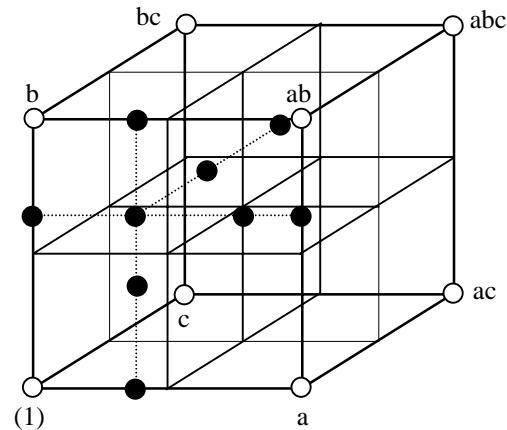
Experiment	Faktor A	Faktor B
(1)	-	-
a	+	-
b	-	+
ab	+	+

-: niedrige Einstellung des Faktors

+: hohe Einstellung des Faktors

Bei Experiment (1) liegen alle Faktoren in der niedrigeren Stufe vor. Bei a liegt der Faktor A in der höheren Stufe vor und Faktor B bleibt unverändert. Hieran erkennt man die Orthogonalität des Versuchsplanes. Der Unterschied der Meßwerte für Experiment (1) und a beruht auf der Einstellung von Faktor A und ist von B unabhängig.

Bei klassischen Versuchsplänen wird nur ein Parameter variiert und die restlichen Parameter bleiben konstant in der Mitte ihres Untersuchungsbereiches. Bei einem Faktorenversuchsplan hingegen liegen alle Einstellungen der Faktoren an den Grenzen des zu untersuchenden Bereiches. Die Meßpunkte unterscheiden sich zwischen beiden Plänen, dies wird in der folgenden Graphik (Abbildung 6-1) verdeutlicht.

**Abbildung 6-1.**

Vergleich der Verteilung der Meßpunkte bei einem klassischen Versuchsplan und einem Faktorenversuchsplan mit 3 Faktoren.

- Einstellungen für den klassischen Versuchsplan
- Einstellungen für einen 2^3 -Faktorenversuchsplan

Ein vollständiger 2^3 -Faktorenversuchsplan besteht demnach aus $2^3 = 8$ Experimenten.

Tabelle 6-2.

Versuchsaufbau eines 2^3 -FVP [3].

Experiment	Faktor A	Faktor B	Faktor C	Zielgröße
1	-1	-1	-1	y_1
2*	+1	-1	-1	y_2
3	+1	+1	-1	y_3
4*	-1	+1	-1	y_4
5*	-1	-1	+1	y_5
6	+1	-1	+1	y_6
7*	+1	+1	+1	y_7
8	-1	+1	+1	y_8

Die mit einem Sternchen markierten Experimente entsprechen einem verkürzten FVP. Vollständige FVP lassen sich nur solange anwenden, wie die Zahl der Faktoren n klein bleibt. Der experimentelle Aufwand wächst potentiell mit n an. So wären bei $n = 7$ schon $2^7 = 128$ Experimente nötig [3].

Die verkürzten FVP werden auch Teil-Faktorenversuchspläne genannt. Die Aussageschärfe dieser FVP ist gegenüber vollständigen FVP reduziert.

6.3 Auswertung von zweistufigen Faktorenversuchsplänen

Die Auswertung eines zweiwertigen FVP soll an einem 2^3 -FVP erläutert werden. Die Wirkung W eines Faktors auf die Zielgröße läßt sich durch Ergebnispaare ermitteln. Am Beispiel Faktor A lauten die vier möglichen Ergebnispaare:

$$(6-2) \quad W_A = 1 - 2$$

$$(6-3) \quad W_A = 4 - 3$$

$$(6-4) \quad W_A = 5 - 6$$

$$(6-5) \quad W_A = 8 - 7$$

Die Ziffern entsprechen den Experimentnummern aus Tabelle 6-2. Es können nur Ergebnispaare gebildet werden, die sich nur in einer Einstellung eines Faktors (in diesem Fall ist dies der Faktor A) unterscheiden. Die Änderung der Zielgröße ist dann nur auf den einen Faktor zurückzuführen. Die graphische Auftragung dieser Ergebnispaare ergibt eine Gerade, deren Steigung eine Aussage über die Wirkung ermöglicht. Effekte werden als die der Mittelwertes der Unterschiede der einzelnen Ergebnispaare bezeichnet, entsprechend berechnet sich für Faktor A der Effekt E_A :

$$(6-6) \quad E_A = \frac{(2-1)+(4-3)+(6-5)+(7-8)}{4}$$

Die Wechselwirkung WW der Faktoren untereinander entsteht durch die Wechselwirkung eines Faktors durch die Einstellung eines weiteren Faktors. Eine Wechselwirkung AB wird durch den Unterschied in der A-Wirkung bei B = hoch und B = niedrig gemessen.

Die Wechselwirkungen für die Beispiele WW_{AB} und WW_{ABC} berechnen sich nach:

$$(6-7) \quad WW_{AB} = \frac{[(3-4+7-8)-(2-1+6-5)]}{4}$$

$$(6-8) \quad WW_{ABC} = \frac{[(2+4+5+7)-(1+3+6+8)]}{4}$$

Eine Wirkung oder ein Effekt ist nur als signifikant nachzuweisen, wenn er sich mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit P von der Versuchsstreuung abhebt, die üblicherweise durch mehrfache Wiederholung eines Meßpunktes des FVP bestimmt wird. Die klassische Definition der Wahrscheinlichkeit P lautet: Die Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses ist der Quotient aus der Zahl der günstigen und der Anzahl aller möglichen Ereignisse eines Versuchs [2]. Der Schätzwert der Varianz s^2 ist das Quadrat der Standardabweichung s [5].

$$(6-9) \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (6-10) \quad s^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

\bar{x} : Mittelwert aller x_i
 x_i : einzelne Meßwerte
 n : Anzahl aller Messungen

Die Varianz der Meßgröße s_o^2 erhält man aus dem Mittelwert der Varianzen der Einzelmessungen (6-11) und die Varianz eines Effektes wird nach (6-12) berechnet. Die Ziffern in den Klammern entsprechen den einzelnen Experimenten (siehe Tabelle 6-2).

$$(6-11) \quad s_o^2 = \frac{1}{2^n} \cdot [s^2_{(1)} + s^2_{(2)} + \dots] \quad (6-12) \quad s^2_{\text{Effekt}} = \frac{1}{2^n} \cdot s_o^2$$

Die Signifikanz eines Effektes wird durch einen F-Test bestimmt. Die formale Varianz s_A^2 des Faktors A ist bei $2^n - \text{FVP}$ gleich dem Quadrat des Effektes A. Hier wird für den F-Test die formale Varianz in Relation zur gesamten Varianz $s_{\text{Ges.}}^2$ gesetzt.

$$(6-13) \quad s^2_A = A^2$$

$$(6-14) \quad F = \frac{s^2_A}{s^2_{\text{Ges.}}}$$

Ist der Prüfwert größer als der tabellarische Wert, ist der Test positiv und der Effekt kann als signifikant nachgewiesen werden, beruht also nicht auf der Versuchsstreuung [3].

Wird ein Meßpunkt des FVP zweimal wiederholt, so läßt sich bei einem 2^n – FVP die Varianz für einen Meßpunkt berechnen, woraus dann die Varianz für die Meßgröße abgeleitet werden kann (am Beispiel Punkt 5 aus Tabelle 6-2):

$$(6-15) \quad s^2_{(5)} = \frac{[(5)_1 - (5)_2]^2}{2}$$

Wenn ein Effekt nicht signifikant ist, ist das Quadrat des Effektes eine Schätzung der Versuchsstreuung des Effektes um seinen Mittelwert Null. Das 2^n – fache dieses Effektquadrates ist dann eine Schätzung für die Varianz der Meßgröße, wenn der Effekt nicht existiert. Dazu muß theoretisch überlegt werden, welche Effekte nicht auftreten. Dies sind häufig Dreifachwechselwirkungen, deren Effekte oft Null betragen.

Als Endergebnis eines Faktorenversuchsplanes kann eine Modellgleichung aufgestellt werden, die anhand der signifikanten Effekte einen Zusammenhang zwischen den variierten Faktoren und der Zielgröße herstellt. Für einen 2^3 – FVP lautet die Modellgleichung:

$$(6-16) \quad y_{(A,B,C)} = \beta_0 + \beta_A A + \beta_B B + \beta_C C + \beta_{AB} AB + \beta_{AC} AC + \beta_{BC} BC + \beta_{ABC} ABC$$

y: Zielgröße

A,B,C: Faktoren

β : Koeffizienten, bestimmbar aus den acht Experimenten

Die Koeffizienten sind ein Maß für den Einfluß der zugehörigen Parameter, und sie können dementsprechend direkt miteinander verglichen werden

In der „unkodierten“ Gleichung mit den aktuellen Werten gehen die absoluten Niveaus und die tatsächlichen Niveauunterschiede in die Berechnung der Koeffizienten mit ein, so dass man nicht unmittelbar von der Größe eines Koeffizienten auf die Stärke des Einflusses des zugehörigen Faktors bzw. der zugehörigen Wechselwirkung schließen kann. In der

uncodierten Form lassen sich aber leicht andere Werte der Zielgröße y berechnen. Beide Formen der Modellgleichung lassen sich ineinander überführen [1].

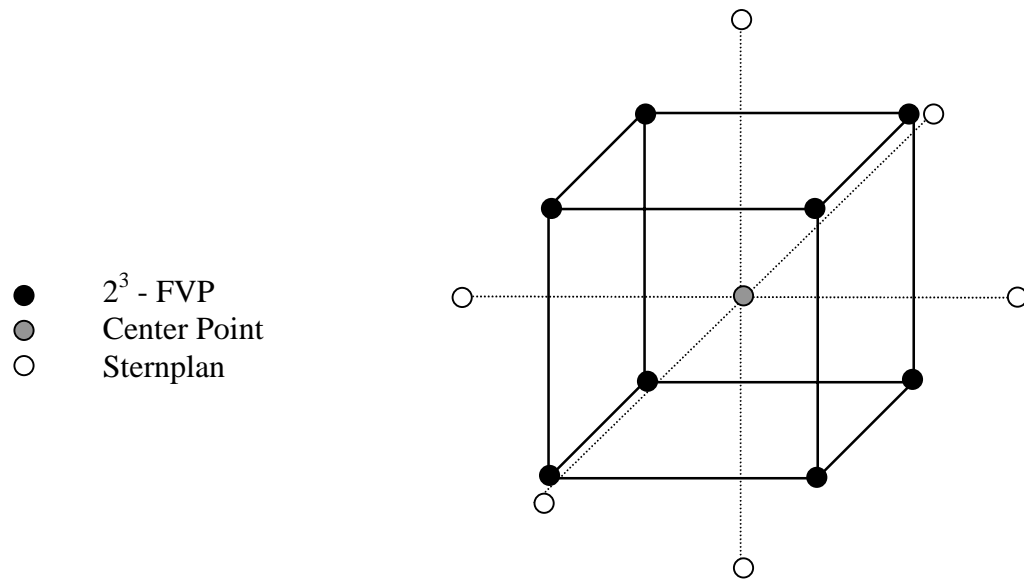
6.4 Dreistufige Faktorenversuchspläne

2^n – Faktorenversuchspläne können eine Nichtlinearität der Effekte nicht erfassen. Dafür sind FVP mit mindestens $k = 3$ Stufen notwendig. Diese dreistufigen Versuchspläne bezeichnet man auch als „Response Surface Designs“, da man den Zusammenhang zwischen der Veränderung der Zielgröße und den Faktoreinstellungen graphisch als Fläche darstellen kann.

Die Auswertung eines dreistufigen FVP erfolgt nach dem Prinzip der Auswertung für zweistufige Versuchspläne, erscheint aber wesentlich komplizierter. Entsprechende Software ermöglicht die schnelle Berechnung dreistufiger FVP. Versuchspläne mit noch mehr Stufen kommen in der Praxis eher selten vor.

6.4.1 Central Composite Design (CCD)

Diese Klasse von Versuchsplänen wurde von Box und Wilson entwickelt. Ein CCD setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Der erste Teil besteht aus einem vollständigen oder verkürzten zweistufigen FVP, der die linearen Beziehungen und Wechselwirkungen bestimmt. Im zweiten Teil wird ein sogenannter Sternplan eingesetzt, bei dem $(2n+1)$ Versuche durchgeführt werden, vorausgesetzt der Center Point (Parameterzentrum) wird nur einmal gemessen. Durch die Sternpunkte, wie in Abbildung 6-2 dargestellt, werden Nichtlinearitäten erfasst.

**Abbildung 6-2.**

Beispiel eines CCD für drei Faktoren.

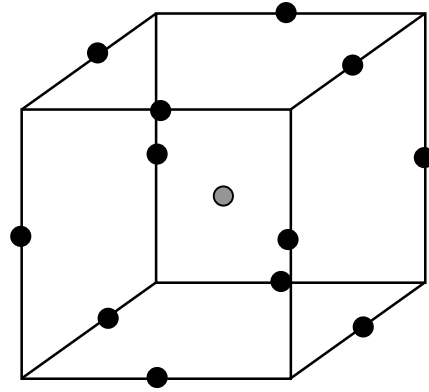
Die Anzahl r der notwendigen Experimente berechnet sich für n Faktoren nach:

$$(6-17) \quad r = 2^n + 2n + k_0$$

Die drei Terme in Gleichung (6-17) verteilen sich wie folgt: 2^n auf FVP (in diesem Fall $2^3 = 8$), $2n$ auf den Sternplan (2×3 Faktoren = 6) und k_0 entspricht der Anzahl an Wiederholmessungen des Center Points.

6.4.2 Box-Behnken-Design

Der von Box und Behnken entwickelte Versuchsplan stellt einen verkürzten 3-Stufen-Faktorenversuchsplan dar. Hierbei liegen alle Faktorkombinationen im gleichen Abstand vom Zentrum des Planes auf einer Hyperkugel. Abbildung 6-3 zeigt die Verteilung der Meßpunkte für ein Box-Behnken-Design (BBD) bei drei Faktoren auf drei Stufen.

**Abbildung 6-3.**

Versuchsplan nach Box und Behnken für einen FVP mit 3 Faktoren auf 3 Stufen.

Verglichen mit den Central Composite Designs sind für die Versuchspläne nach Box und Behnken weniger Experimente notwendig. Die Zahl der durchzuführenden Experimente in Abhängigkeit von der Anzahl der Faktoren ist in Tabelle 6-3 aufgeführt. Auch in diesem Fall wächst der experimentelle Aufwand sehr stark mit der Anzahl der Faktoren. Daher ist auch bei verkürzten Versuchsplänen eine Eingrenzung der Zahl der Faktoren notwendig.

Tabelle 6-3.

Anzahl der durchzuführenden Experimente bei einem BBC in Abhängigkeit von der Anzahl der Faktoren. Hierbei wird der Mittelpunkt im Zentrum jeweils dreifach bestimmt.

Anzahl der Faktoren	Anzahl der notwendigen Experimente
3	15
4	27
5	46
6	54
7	62

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Durchführung von Faktorenversuchsplänen sich für eine erste Untersuchung der Wirkung vieler Faktoren innerhalb eines begrenzten Gebietes anbietet. Mit Hilfe eines FVP kann getestet werden, ob ein Faktor eine starke oder eher schwache Wirkung auf die Zielgröße hat und wie stark die Wechselwirkungen zwischen den Faktoren, also zwischen den zu verändernden Parameter einer analytischen Methode, sind. Weiterhin können Vorversuche durchgeführt werden, um festzustellen, welche Faktoren mit Aussicht auf Erfolg genauer untersucht werden sollten.

6.4 Literatur

- [1] Müller S., Diplomarbeit, Universität Hannover, 1997
- [2] Retzlaff G., Rust G., Waibel J., „Statistische Versuchsplanung“, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1978
- [3] Nowak M., Dissertation, Universität Hannover, 1999
- [4] Fritz J.S., Schenk G.H., „Quantitative Analytische Chemie“, 4. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig, 1989
- [5] Doerffel K., „Statistik in der analytischen Chemie“, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1984

7 Ringversuche zur Verfahrensstandardisierung

In der heutigen Gesellschaft spielt die Qualität von Erzeugnissen, Dienstleistungen und Waren eine wichtige Rolle. Mangelhafte Qualität kann zu wirtschaftlichen Verlusten führen. Um den Forderungen des Verbrauchers nach konstant bleibender und guter Qualität gerecht zu werden, bedienen sich Firmen, Behörden und auch die Forschung der Qualitätssicherung. Ein wichtiges Werkzeug hierfür sind die Ringversuche.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde an zwei internationalen Ringversuchen teilgenommen, die beide zur Verfahrensstandardisierung von ionenchromatographischen Analysenverfahren zur Bromatbestimmung dienen. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Begriffe zur Qualitätssicherung beschrieben. Weiterhin werden Ringversuche, sowie deren Einsatzmöglichkeiten und die Auswertung vorgestellt.

7.1 Begriffe der Qualitätssicherung

In diesem Abschnitt werden wichtige Grundbegriffe der Qualitätssicherung definiert, die zur Erläuterung von Ringversuchen notwendig sind bzw. sich allgemein auf die Belange der Analytischen Chemie beziehen.

Qualität ist die Gesamtheit von Eigenschaften und Merkmalen eines Produktes oder einer Tätigkeit, die sich auf die Eignung zur Erfüllung gegebener Erfordernisse beziehen. In der Analytischen Chemie werden Eigenschaften und Merkmale, genauer gesagt die Zusammensetzung, von Proben untersucht. Das Produkt der Arbeit sind Analyseergebnisse, die Informationen über die untersuchten Proben geben. Die Güte der Analyseergebnisse ist in diesem Sinne ihre Qualität [1]. Die **Zuverlässigkeit** ist die Qualität unter vorgegebenen Anwendungsbedingungen während einer bestimmten Zeit. Die Güte von Analysenverfahren kann in Abhängigkeit von der Zeit schwanken. Bei einer geringen Schwankung liegt eine hohe Zuverlässigkeit vor.

Unter **Qualitätssicherung QS** versteht man alle Maßnahmen um die geforderte Qualität zu erzielen. In der Analytischen Chemie kommt es darauf an, möglichst richtige und präzise Meßwerte zu erhalten.

Die Qualitätssicherung besteht aus den vier Komponenten [2]:

- Qualitätsplanung
- Qualitätsprüfung
- Qualitätslenkung
- Qualitätsmanagement

Die **Qualitätsplanung** beinhaltet die Auswahl, das Klassifizieren und Gewichten der Qualitätsmerkmale sowie schrittweises Konkretisieren aller Einzelforderungen an die Beschaffenheit zu Realisierungsspezifikationen [3].

Mittels der **Qualitätsprüfung** kann festgestellt werden, inwieweit Produkte oder Tätigkeiten (Analysenwerte und analytische Tätigkeiten) die an sie gestellten Qualitätsanforderungen erfüllen. Die Ergebnisse der Qualitätsprüfung sind Grundlage für eine effiziente **Qualitätslenkung**. Deren Aufgabe besteht in der Planung, Überwachung und Korrektur der Ausführung analytischer Arbeiten. Falls unzulässige Meßwerte erzielt werden, bedarf es korrigierender, d.h. lenkender Maßnahmen auf den betreffenden Analysenvorgang.

Das **Qualitätsmanagement** umfaßt alle Tätigkeiten der Gesamtführungsaufgabe, welche die Qualitätspolitik, Ziele und Verantwortungen festlegen sowie diese durch Mittel wie Qualitätsplanung, Qualitätssicherung und Qualitätsverbesserung im Rahmen des Qualitätsmanagement-Systems verwirklichen [3]. Ein **Qualitätssicherungs-System** ist die festgelegte Aufbau- und Ablauforganisation zur Durchführung der Qualitätssicherung.

Bei der Qualitätssicherung unterscheidet man zwischen interner und externer QS. Die **interne Qualitätssicherung** dient zur Überprüfung der eingesetzten Qualitätssicherungsmaßnahmen durch den Prüfleiter eines Laboratoriums. Im Rahmen dieser Tätigkeit sind arbeitstägliche QS-Maßnahmen durchzuführen, die dazu dienen, Fehler zu erkennen, zu beseitigen und sie zu verhindern. In der Routine werden hierfür unter Anwendung von Standardlösungen, zertifizierten Referenzmaterialien und Realproben Kenngrößen wie Mittelwert, Standardabweichung und Blindwerte kontrolliert. Für die Durchführung solcher Kontrollen werden sogenannte Qualitätsregelkarten eingesetzt, zu deren genaueren Erläuterung auf die Literatur verwiesen werden soll [1-4]. Zur **externen Qualitätssicherung** gehört die Teilnahme an Ringversuchen. Für Behörden sind diese Ringversuche zwingend. Auf

freiwilliger Basis fallen sie z.B. in den Tätigkeitsbereich der DIN-Arbeitskreise. Weitere Erläuterungen zu den Ringversuchen werden im Abschnitt 7.2 aufgeführt.

Ein **Merkmal** ist eine Eigenschaft, die qualitativ oder quantitativ bewertet werden kann. Ein Merkmal eines Analysenverfahrens ist z.B. die Empfindlichkeit oder die Nachweisgrenze.

Folgende „Werte“ sind zu definieren:

Nennwert: Wert zur Gliederung des Anwendungsbereiches

Sollwert: Wert, von dem die Beobachtungswerte so wenig wie möglich abweichen sollen

Richtwert: Wert, dessen Einhaltung empfohlen, aber nicht vorgeschrieben ist

Grenzwert: Wert, der nicht überschritten werden darf

Istwert: Der Istwert ist der einzelne gefundene Analysenwert einer Probe

Wahrer Wert: tatsächlicher Merkmalswert zum Zeitpunkt der Messung unter den gegebenen Bedingungen.

Unter der **Genauigkeit** versteht man das Maß der Annäherung von Istwerten an wahre Werte. Die Genauigkeit kann durch die Richtigkeit und die Präzision beschrieben werden. Die **Richtigkeit** ist ein Maß für die Übereinstimmung vom wahren Wert und dem Mittelwert aus Wiederholmessungen eines vorgegebenen Analysenverfahrens. Die **Präzision** dagegen quantifiziert die Übereinstimmung zwischen Ergebnissen, die bei wiederholter Anwendung eines Analysenverfahrens ermittelt werden.

Im Sinne der Präzision unterscheidet man weiter zwischen der **Wiederholbarkeit**, die ein Ausmaß der Übereinstimmung von Meßwerten bei wiederholter Anwendung einer festgelegten Analysenvorschrift unter denselben Bedingungen ist und der **Vergleichbarkeit**, die ein Maß für die Übereinstimmung von Meßwerten bei ebenfalls wiederholter Anwendung einer festgelegten Analysenvorschrift unter verschiedenen Bedingungen darstellt. Zu den verschiedenen Bedingungen gehören der Bediener, unterschiedliche Geräte und Laboratorien sowie der Einsatz unterschiedlicher Reagenzien.

7.2 Ringversuche

Um die Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen sicherzustellen, führt man Ringversuche durch. Sie gehören zu den wichtigsten Instrumentarien der externen QS. Es gibt unterschiedliche Zielsetzungen für Ringversuche [5]:

- Die Überwachung der Analysen in einem Labor
- Die Erstellung von zertifizierten Referenzmaterialien
- Die Standardisierung von Analyseverfahren

Entsprechend dieser Ziele gibt es unterschiedliche Definitionen für den Begriff Ringversuch:

1. Ein Ringversuch ist eine Untersuchung, in der verschiedene Laboratorien eine Größe in einer oder mehreren identischen Proben eines homogenen Materials unter dokumentierten Bedingungen messen, wobei die Resultate in einem gemeinsamen Bericht zusammengestellt werden [3].
2. Ein Ringversuch ist eine Studie zur Zertifizierung eines Materials, bei dem einer Größe (Konzentration oder Eigenschaft) eines Testmaterials ein Referenzwert („wahrer Wert“) zugewiesen wird, in der Regel mit einer angegebenen Sicherheit [3].
3. Ein Ringversuch ist eine Studie über die Leistungsfähigkeit einer Methode, bei dem sich alle teilnehmenden Laboratorien an dasselbe Protokoll halten und die gleiche Methode verwenden. Die Ergebnisse werden herangezogen, um die Leistungsmerkmale der Methode abzuschätzen [3].

Eine allgemeinere Definition nach Wunsch lautet: Vorausgesetzt ein Analyseverfahren ist gut, dann finden alle teilnehmenden Laboratorien eines Ringversuches gleiche Meßwerte. Jedes der Labore führt mehrere Wiederholmessungen durch. So gibt es die Wiederholstreuung S_w^2 . Die Streuung der Ergebnisse aller Labore nennt sich die Vergleichsstreuung S_v^2 . Hierbei sollte die Vergleichsstreuung größer, dies aber möglichst gering, als die Wiederholstreuung sein [6].

Analysenergebnisse sollen richtig sein, genau und vergleichbar sein. Hierzu standardisiert man Analyseverfahren. Diese standardisierten Analyseverfahren werden in der

Routineanalytik eingesetzt. Dies ist auch das Ziel für die Bromatanalytik. Die Europäische Kommission schlägt für Bromat einen Grenzwert von 10 µg/L und eine Bestimmungsgrenze von 2,5 µg/L vor [7]. Innerhalb eines Ringversuches wurde Ende 1998 ein ionenchromatographisches Verfahren auf der Basis einer Leitfähigkeitsdetektion getestet. Diese Methode wird in der ISO/DIS 15061 vorgeschrieben [8]. Genauere Erläuterungen zur Durchführung werden im praktischen Teil dieser Arbeit (Kapitel 8) gegeben. Ein weiterer internationaler Ringversuch zur Verfahrensstandardisierung für eine Vorschrift der US Environmental Protection Agency (US EPA) wurde im Jahre 1999 durchgeführt [9]. Dieses vorgeschriebene Verfahren wurde anhand des Ringversuches getestet, um eine Nachsäulenderivatisierung auf der Basis von ortho-Dianisidin (siehe Kapitel 5) für die ionenchromatographische Bestimmung von Chlorit und Bromat zu etablieren. Auch auf dieses Verfahren wird später genauer eingegangen (Kapitel 9).

Die im Rahmen von Ringversuchen gewonnenen Daten werden nach einem standardisierten Verfahren, z.B. der DIN 38402 Teil 41 und 42 statistisch ausgewertet [10, 11]. Die DIN 38402 entstand in weitgehender Anlehnung an DIN ISO 5725 [12], berücksichtigt darüber hinaus die Belange der Wasser-, Abwasser-, Schlamm- und Sedimentanalytik. Mittels bestimmter Kriterien wie dem Grubbs-Test oder dem F-Test läßt sich überprüfen, ob Werte außerhalb vorgegebener Grenzen liegen und als Ausreißer deklariert und entfernt werden müssen. Es werden drei Typen von Ausreißern unterschieden.

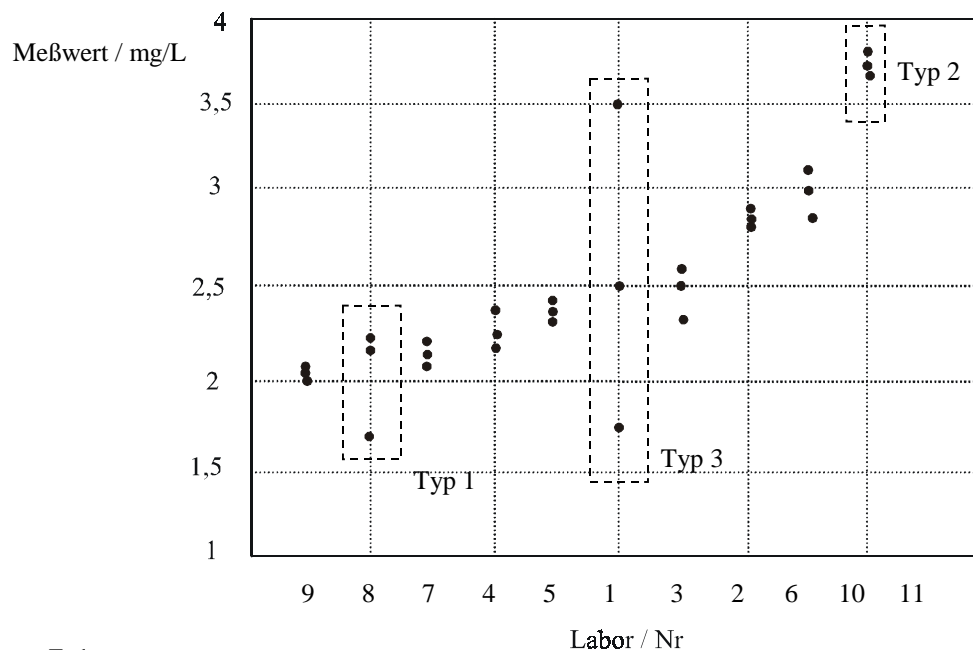


Abbildung 7-1.

Schema einer Ergebnisdarstellung eines Ringversuches.

Ausreißer-Typ 1

Bei dem Typ 1 vergrößert ein Einzelwert die Laborstandardabweichung S_1 und verschiebt die Lage des Mittelwertes \bar{x}_1 eines Laboratoriums 1 zu einem höheren oder niedrigeren Mittelwert \bar{x}_1^* .

Die Daten jedes Laboratoriums werden nach dem Grubbs-Test (Signifikanzniveau $\alpha = 10\%$) auf Ausreißerwerte des Typs 1 hin untersucht. Hierzu wird aus den Analysenwerten des Laboratoriums derjenige Wert x_{1k} mit der größten Differenz zum Labormittelwert \bar{x}_1 gesucht und nach der folgenden Bedingungsgleichung getestet:

$$(7-1) \quad PG(rM) = \frac{|x_{1k} - \bar{x}_1|}{S_1}$$

x_{1k} : einzelner Analysenwert (k-ter Wert des Labors 1)

\bar{x}_1 : Labormittelwert

S_1 : Laborstandardabweichung

Die Prüfgröße $PG(rM)$ wird mit dem Grubbs-Tabellenwert rM verglichen [11]. Ist dieser Prüfwert größer als rM , so wird der untersuchte Analysenwert als Ausreißerwert x_{1kA} aus dem Datensatz eliminiert.

Ausreißer-Typ 2

Bei Typ 2 unterscheidet sich der Labormittelwert \bar{x}_1 stark von den übrigen Labormittelwerten. Die Einzelwerte dieses Laboratoriums werden eliminiert, da sie die Endkenndaten entscheidend beeinflussen. Der Labormittelwert wird als Ausreißermittelwert \bar{x}_{1A} und das zugehörige Laboratorium als „Ausreißerlaboratorium“ deklariert. Die Aufdeckung solcher Ausreißermittelwerte erfolgt analog zum Ausreißer-Typ 1 nach dem Grubbs-Test bei den Labormittelwerten \bar{x}_1 .

Die Prüfgröße wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$(7-2) \quad PG(rM) = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_L|}{\bar{S}_{x_L}}$$

\bar{x}_1 : Labormittelwert

\bar{x}_L : Mittelwert der Labormittelwerte

\bar{S}_{x_L} : Standardabweichung der Labormittelwerte

Ausreißer-Typ 3

Hierbei ist die Laborstandardabweichung S_1 deutlich größer als die Standardabweichung aus den Einzeldaten aller Labors, d.h. mehrere Analysenergebnisse eines Teilnehmers streuen übermäßig stark.

Die vorläufigen Laborstandardabweichungen S_1 jedes Laboratoriums werden nach dem F-Test (Signifikanzniveau $\alpha = 1\%$) [11] auf Ausreißerwerte vom Typ 3 hin untersucht, falls $S_1^2 > S_R^2$. Die Prüfgröße $PG(F)$ wird mit dem Tabellenwert der F-Verteilung verglichen [11]. Ist $PG(F)$ größer als F , so werden die Analysenwerte des Labors eliminiert.

$$(7-3) \quad PG(F) = \frac{(S_1)^2}{(S_R)^2}$$

S_1 : Laborstandardabweichung

S_R : Vergleichsstandardabweichung

Nach der Eliminierung der Ausreißer können statistische Kenngrößen berechnet werden, die Informationen über das benutzte Verfahren geben. Als laborinterne Daten werden für jedes Labor die Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet. Sogenannte Qualitätsdaten eines analytischen Verfahrens sind die Präzision und die Richtigkeit, der Anteil an Ausreißerwerten und die Anzahl der verbliebenen Laboratorien. Sie ermöglichen eine objektive Beurteilung eines Analyseverfahrens.

7.3 Literatur

- [1] Neitzel V., Middeke K., „Praktische Qualitätssicherung in der Analytik“, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994
- [2] Funk W., Dammann V., Donnevert G., „Quality Assurance in Analytical Chemistry“, First edition, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995
- [3] Günzler H., „Akkreditierung und Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie“, 1. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1994
- [4] Otto M., „Chemometrie“, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997
- [5] Otto M., „Analytische Chemie“, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995
- [6] Wünsch G., Vorlesung „Chemometrie“, Sommersemester 1998, Universität Hannover
- [7] Commission of the European Communities, „Proposal for a Council Directive Concerning the Quality of Water Intended for Human Consumption“, CEC, Brüssel, 1994
- [8] ISO DIS 15061, „Water quality – Determination of dissolved bromate – Method by liquid chromatography of ions“, International Organization for Standardization, 1999
- [9] U.S. EPA Method 317, „Determination of inorganic oxyhalide disinfection by-products in drinking water using ion chromatography with the addition of a postcolumn reagent for trace bromate analysis“, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio 45268, October 1999
- [10] DIN 38402 Teil 41, „Allgemeine Angaben – Ringversuche, Planung und Organisation, Beuth Verlag, Berlin, Mai 1984
- [11] DIN 38402 Teil 42, „Allgemeine Angaben – Ringversuche, Auswertung, Beuth Verlag, Berlin, Mai 1984
- [12] DIN-ISO 5725, „Bestimmung von Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit durch Ringversuche, November 1981

8 Ionenchromatographische Bromatbestimmung mit Leitfähigkeitsdetektion

Die ionenchromatographische Bestimmung von Bromat mit Hilfe der Leitfähigkeitsdetektion stellt im Rahmen dieser Arbeit die Ausgangssituation für einen Methodenvergleich dar. Wie in der Einleitung beschrieben, betragen die Grenzwerte für Bromat im Trinkwasser 25 µg/L [1] bzw. 10 µg/L [2,3]. Um diese Grenzwerte kontrollieren zu können sind empfindliche Analysenverfahren notwendig. Nach dem momentanen Stand wird in der USA die routinemäßige Bestimmung von Bromat im Trinkwasser nach einer Vorschrift der U.S. EPA durchgeführt. Diese Vorschrift gibt die ionenchromatographische Bestimmung von Bromat mit Leitfähigkeitsdetektion vor und erreicht eine Nachweisgrenze von 1,4 µg/L [4]. Auf europäischer Ebene gibt es Bestrebungen, einen Grenzwert von 10 µg/L einzuführen. Dieser Wert würde auch in die für das Jahr 2000 zu erwartende neue Trinkwasserverordnung in Deutschland übernommen werden. Im Jahr 1998 wurde innerhalb von Europa ein Ringversuch (RV der EU) durchgeführt. Dieser Ringversuch dient zur Standardisierung einer ISO-Norm für die Bromatbestimmung, die den Titel „ISO/DIS 15061: Water quality – Determination of dissolved bromate using liquid chromatography“ trägt. Sie schreibt die ionenchromatographische Bromatbestimmung nach einer Probenaufarbeitung mit Leitfähigkeitsdetektion vor [5]. Die Leitfähigkeitsdetektion (LF-Detektion) ist, wie in dieser Arbeit deutlich gezeigt wird, im Vergleich zu anderen Detektionsmöglichkeiten (On-Line-Kopplung der Ionenchromatographie (IC) mit der Massenspektrometrie oder Nachsäulenderivatisierungen) unempfindlicher und außerdem unselektiv. Trotz dieser Nachteile ist sie die gängige Methode für die Bromatdetektion innerhalb der IC und wird auch im Rahmen der ISO/DIS 15061 vorgeschrieben. Als Vorteil der LF-Detektion sind die leichte Handhabung und die Einsatzmöglichkeit für alle gängigen kommerziell erhältlichen Ionenaustauschersäulen zu nennen. Als die „klassische“ Detektionsart belegt sie innerhalb der Routineanalytik die dominierende Rolle.

Die bisher erschienenen Veröffentlichungen zur Bromatanalytik mittels LF-Detektion zeigen, dass eine Spuren-Matrix-Trennung notwendig ist [6-8]. Die Eliminierung von störenden Chlorid-Ionen (Cl⁻) erfolgt über Kationenaustauschersäulen mit Ag⁺-Gruppen oder Einweg-Ag⁺-Kartuschen. Weiterhin führten die Autoren Aufkonzentrierung unterschiedlicher Probemengen durch.

Tabelle 8-1.

Probenaufarbeitung und Nachweisgrenzen durchgeführter Untersuchungen zur Bromatbestimmung mit der LF-Detektion.

Probemenge	Probenaufarbeitung	NWG / $\mu\text{g/L}$	Literatur
5 mL	Cl ⁻ -Eliminierung Probenaufkonzentrierung ¹⁾	1	[6]
4 mL	Cl ⁻ -Eliminierung Probenaufkonzentrierung ¹⁾	0,5	[7]
1000 mL	Probenaufkonzentrierung ²⁾ Cl ⁻ -Eliminierung	0,1	[8]

¹⁾ Die Aufkonzentrierung der Wasserprobe erfolgt nach der Cl⁻-Eliminierung und mittels Anionenaustauschersäulen.

²⁾ Die Aufkonzentrierung erfolgt über Einrotieren der Wasserprobe, aus dem Konzentrat wird anschließend das Chlorid entfernt.

Die ionenchromatographische Bromatbestimmung mittels Leitfähigkeitsdetektion erfordert also eine zeit- und kostenaufwendige Probenaufarbeitung. Im Rahmen dieser Dissertation wurde an einem Ringversuch teilgenommen, der zur Verfahrensstandardisierung dient. Anhand von fünf Proben unterschiedlicher Matrix wird eine Methode mit Probenaufarbeitung und LF-Detektion getestet. Die erlangten Ergebnisse sollen darüber Aufschluß geben, ob die Methode routinetauglich ist und ob die Vorschrift der ISO/DIS 15061 korrekt ist oder überarbeitet werden muß.

8.1 Ringversuch der EU zur ISO/DIS 15061

Innerhalb dieses Kapitels wird die Durchführung des Ringversuches erläutert, die dafür eingesetzten Proben beschrieben und Beispiele für die Leitfähigkeitsdetektion in Form von Chromatogrammen dargestellt.

8.1.1 Proben

Alle teilnehmenden Laboratorien eines Ringversuches erhalten identische und die gleiche Menge an Proben. Bei dem internationalen Ringversuch der EU zur

Verfahrensstandardisierung der ISO/DIS 15061 wurden fünf Proben an jedes Labor vergeben, deren Inhalt unbekannt war. Die Art der Probe wurde wie folgt angegeben:

Probe 1	Bromatstandard (mit BrO_3^- angereichertes, deionisiertes Wasser)
Probe 2	Wasserprobe mit hoher Ionenstärke (angereichert mit BrO_3^-)
Probe 3	Wasserprobe mit niedriger Ionenstärke (angereichert mit BrO_3^-)
Probe 4	ozonisierte Wasserprobe
Probe 5	Flußwasser (angereichert mit BrO_3^-)

8.1.2 Methodenprinzip und Durchführung der Messungen

Methodenprinzip

Laut ISO/DIS 15061 wird die ionenchromatographische Bromatbestimmung mit Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression durch einen Mikromembransuppressor vorgeschrieben. Weiterhin wird in der Vorschrift eine Probenaufarbeitung, die Kalibration, die Anzahl der Wiederholmessungen etc. angegeben.

Probenaufarbeitung

Die Wasserproben müssen vor der Injektion in den Ionenchromatographen einer Probenaufbereitung unterzogen werden. Hierfür wird 7 mL der Probe tropfenweise über eine Ag^+ -Kartusche und Na^+ -Kartusche, die ineinander gesteckt werden, gedrückt und injiziert. Die Na^+ -Kartuschen erhält man durch Spülen einer H^+ -Kartusche mit verdünnter Natronlauge (0,1 Mol/L NaOH). Mittels der Ag^+ -Kartusche wird das Chlorid aus der Wasserprobe eliminiert. Ag^+ -Ionen, die aus der Kartusche herausgespült werden, gelangen in die Na^+ -Kartusche und somit nicht in das chromatographische System.

Chromatographische Bedingungen

Es wurden drei Anionenaustauschersäulen in Reihe geschaltet. Die Kapazität beträgt 40 $\mu\text{Mol/Säule}$. Durch die Verwendung der drei Säulen wurde die Trennung von Bromat und Chlorid ermöglicht.

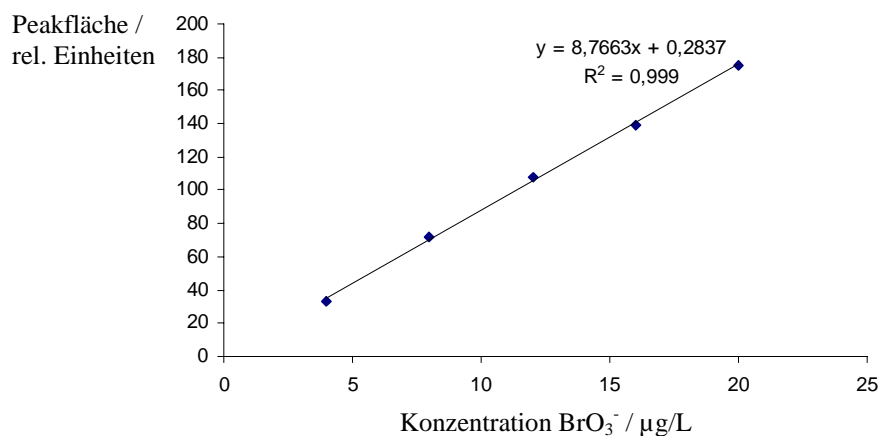
Tabelle 8-2.

Chromatographische Bedingungen zur Bromatbestimmung mittels LF-Detektion nach ISO/DIS 15061.

Parameter	Bedingung
Trennsäule	3 Phenomenex Star-Ion A 300; 100 x 4 mm i.d.
Eluent	4 mMol/L Na ₂ CO ₃ + 4 mMol/L NaHCO ₃
Flußrate Eluent	1 mL/min
Detektion	LF-Detektion nach chem. Suppression
Regenerant	0,025 Mol/L H ₂ SO ₄
Range	50 µS/cm
Full Scale	5 µS/cm
Injektionsvolumen	585 µL

Messung der Ringversuchsproben

Zunächst wird die Kalibration unter den genannten chromatographischen Bedingungen durchgeführt. Laut Meßplan werden alle Proben an zwei Tagen vermessen. Dazu gehören pro Probe fünf Wiederholmessungen und täglich eine Kalibration. Die Meßpunkte zwischen 4 und 20 µg/L sind nach der Ringversuchsvorschrift einzuhalten. Abbildung 8-1 zeigt die Kalibrationsgerade für Bromat.

**Abbildung 8-1.**

Kalibrationsgerade für Bromatbestimmung mittels LF-Detektion.

8.1.3 Ergebnisse und Chromatogramme der Ringversuchsproben

Die Auswertung der Proben erfolgt über die Peakflächen der Bromatsignale und mittels der Geradengleichung aus Abbildung 8-1.

Tabelle 8-3.

Bromatgehalte in Ringversuchsproben der EU [9,13].

Probe	Probenart	Bromat / $\mu\text{g/L}$
1	Bromatstandard	5,7
2	Wasserprobe (hohe Ionenstärke)	2,7
3	Wasserprobe (niedrige Ionenstärke)	8,6
4	Ozonisierte Wasserprobe	8,2
5	Flußwasser	4,0

Die folgenden Abbildungen zeigen Beispielchromatogramme für Standards der Kalibration, und der Ringversuchsproben.

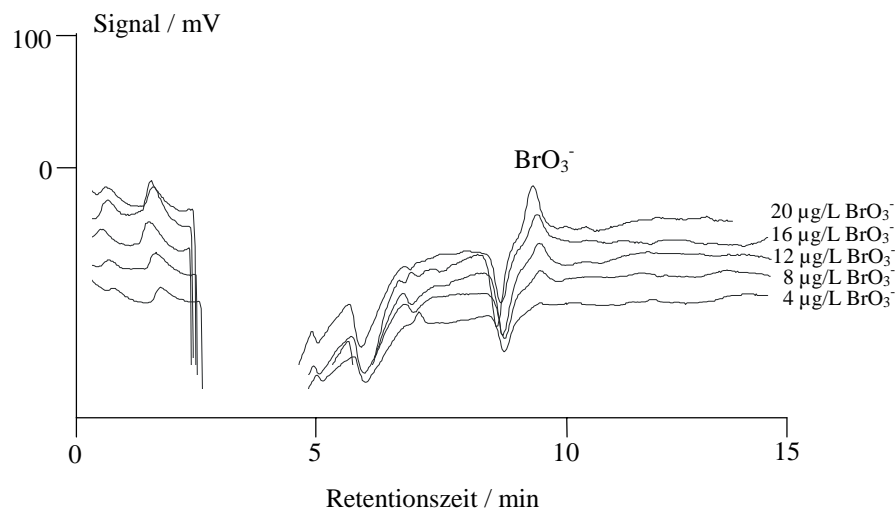
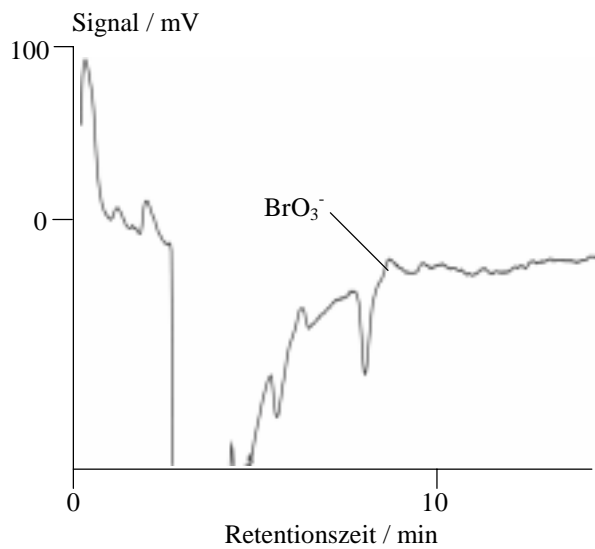
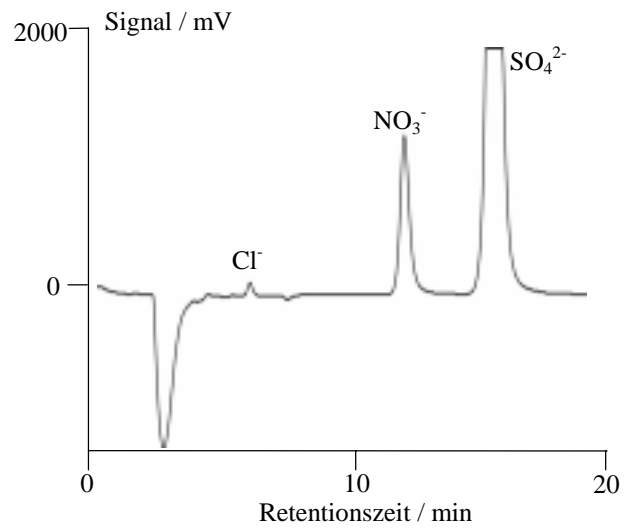


Abbildung 8-2.

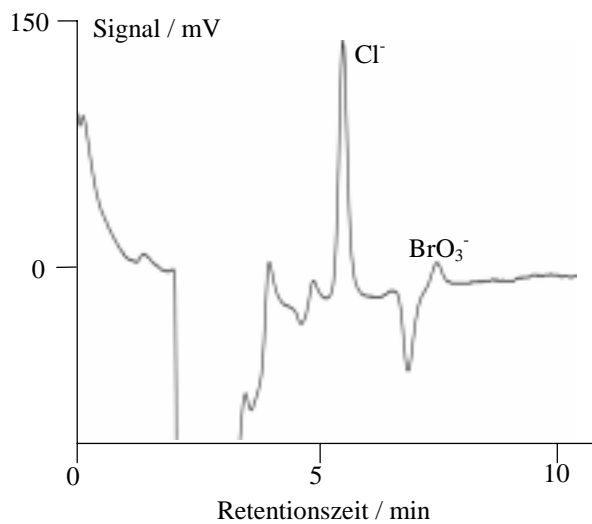
Chromatogramme der LF-Detektion der Standards für die Kalibration.

**Abbildung 8-3.**

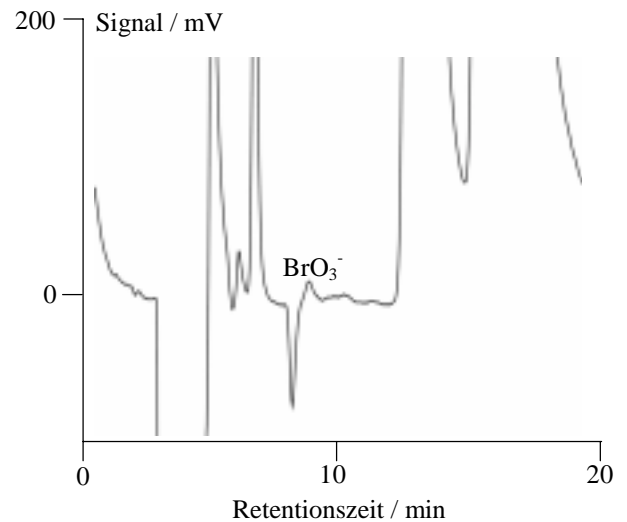
Chromatogramm der LF-Detektion
 Probe 1 (RV der EU): 5,7 µg/L Bromat

**Abbildung 8-4.**

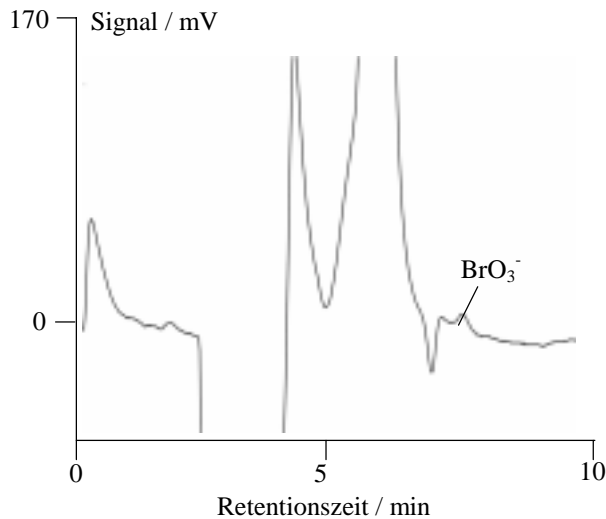
Chromatogramm der LF-Detektion
 Probe 2 (RV der EU): 2,7 µg/L Bromat

**Abbildung 8-5.**

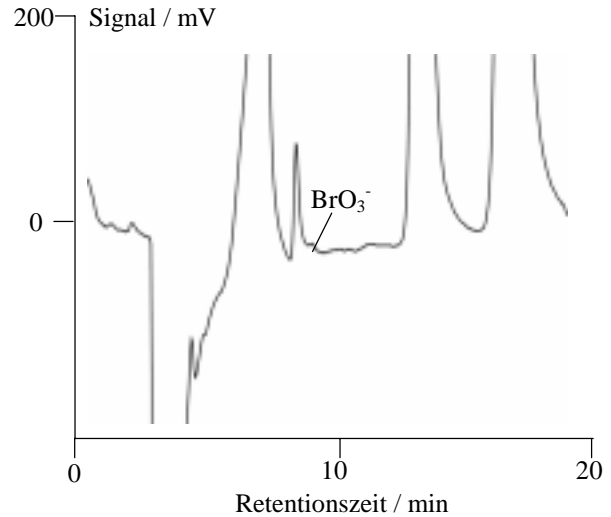
Vergrößerung der Abbildung 8-4.

**Abbildung 8-6.**

Chromatogramm der LF-Detektion
 der Probe 3 (RV der EU):
 Oberflächenwasser mit 8,6 µg/L Bromat.

**Abbildung 8-7.**

Chromatogramm der LF-Detektion der Probe 4 (RV der EU): ozonisierte Wasserprobe mit 8,2 µg/L Bromat

**Abbildung 8-8.**

Chromatogramm der LF-Detektion der Probe 5 (RV der EU): Flußwasser mit 4,0 µg/L Bromat

In Abbildung 8-4 ist deutlich zu erkennen, dass Chlorid aus der Probe eliminiert wurde. Der Chloridpeak erscheint im Vergleich zum Nitrat- und Sulfatpeak wesentlich kleiner. Die Abbildung 8-5 zeigt eine Vergrößerung des Chromatogrammes. Bromat eluiert nach einem kleinen Systempeak, was die Integration des Bromatpeaks erschwert. In den Proben 3 und 4 erscheint vor dem Chloridpeak ein Signal für Fluorid (F).

Der Retentionsunterschied von Chlorid und Bromat beträgt 2 Minuten. Bei hohen Chloridkonzentrationen würde ohne eine Probenaufarbeitung die Bestimmung von Bromat nicht möglich sein, der Chloridpeak würde das Bromatsignal überlagern. Eine Eliminierung von Chlorid ist demnach unverzichtbar. Die Dauer einer Messung beträgt 20 Minuten. Mit Probenvorbereitung, zu der die Konditionierung der H⁺-Kartusche zur Na⁺-Kartusche dazu gehört, beträgt die Zeit der Analyse 30 Minuten. Dem entsprechend können an einem Arbeitstag maximal 15-16 Wasserproben auf ihren Bromatgehalt hin untersucht werden.

8.1.4 Bestimmung der Reproduzierbarkeit

Von allen Proben wurden fünf Parallelmessungen, aufgeteilt auf zwei hintereinander folgende Tage, durchgeführt. Für jede Probe wird die Standardabweichungen berechnet.

Tabelle 8-4.

Standardabweichungen der Wiederholmessungen aller Ringversuchsproben.

Probe	Bromatgehalt / $\mu\text{g/L}$	Standardabweichung / $\mu\text{g/L}$	Relative Standardabweichung / %
1	5,7	0,75	13
2	2,7	0,38	14
3	8,6	2,30	27
4	8,2	1,19	15
5	4,0	2,22	55

8.1.5 Bestimmung der Nachweisgrenze

Neben den Analysenzeiten, der Handhabung der Methode und der Routinetauglichkeit ist die Nachweisgrenze von großem Interesse.

Aus den Kalibrierdaten (aufgeführt in Kapitel 13.5) wird die Nachweisgrenze (NWG) nach DIN 32645 berechnet [14]. Für die Nachweisgrenze gilt:

$$(8-1) \quad x_{\text{NWG}} = s_{x0} \cdot t_{(P\%,f)} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}}$$

m: Anzahl der Parallelbestimmungen pro Konzentration (hier m = 2)

n: Anzahl der Kalibrierpunkte (hier n = 5)

f: Freiheitsgrade, f = n - 2

t: t-Faktor, hängt von der Aussagesicherheit P (%) und den Freiheitsgraden ab. Für die einseitige Fragestellung (Nachweisgrenze) wird P = 90 % gewählt. Das ergibt bei f = 6 t = 1,94 [10].

Q_x: Summe der Abweichungsquadrate der Parallelbestimmungen vom Mittelwert

s_{x0}: Verfahrensstandardabweichung

Q_x und s_{x0} berechnet man nach DIN 32645 wie folgt:

$$(8-2) \quad Q_x = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

$$(8-3) \quad s_{x0} = \frac{s_{y,x}}{b}$$

$s_{y,x}$ ist die Reststandardabweichung der Meßwerte der Kalibration und b entspricht der Steigung der Regressionsgeraden (Empfindlichkeit der Methode).

$$(8-4) \quad s_{y,x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n-2}}$$

\hat{y}_i : geschätzter Funktionswert der Kalibration

y_i : Meßwert des Standards

Tabelle 8-5.

Nachweisgrenzen und Analysendauer der Bromatbestimmung mit LF-Detektion nach ISO/DIS15061.

NWG BrO_3^-	Absolute NWG BrO_3^-	Analysendauer
600 ng/L	350 pg	30 Minuten

8.1.6 Ergebnisse der Ringversuchsauswertung

Die Auswertung des Ringversuches erfolgt nach ISO 8466-1 und 8466-2 [11,12]. Die Ergebnisse werden in Form von Graphiken, welche die „Ausreißer-Labore“ verdeutlichen, dargestellt. Die im Rahmen der eigenen Arbeit erzielten Ergebnisse entsprechen der Labornummer 24 und sind in den Graphiken durch einen Pfeil gekennzeichnet. Für jede Probe wurden die Labormittelwerte \bar{x}_i berechnet und nach Eliminierung von Ausreißern für die Auswertung der Methodenkenndaten eingesetzt.

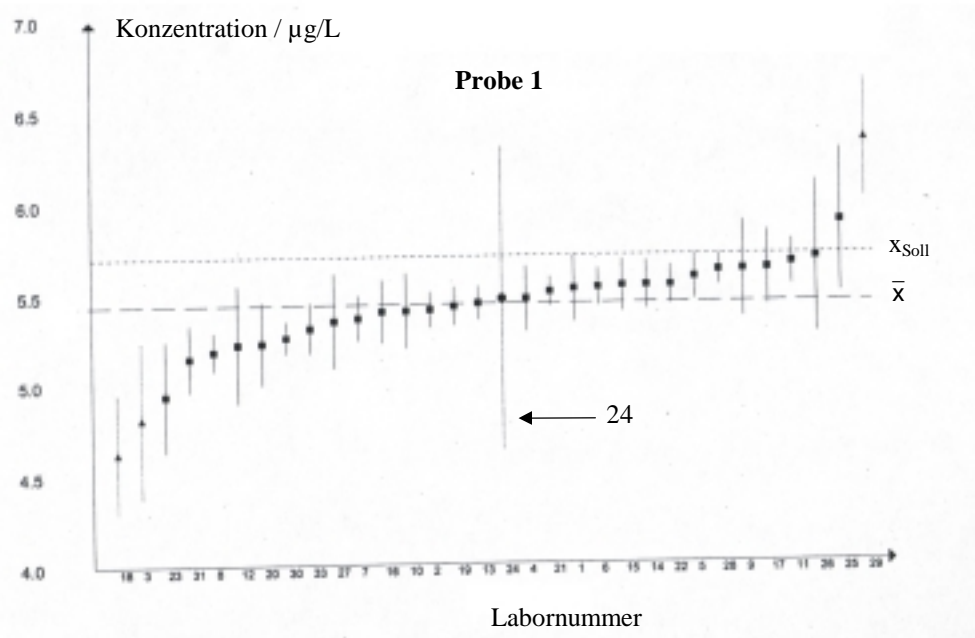


Abbildung 8-9.

Darstellung der Labormittelwerte und laborinternen Standardabweichungen der Probe 1 (RV der EU) [13].

Für die Probe 1 (Bromatstandard) beträgt der Gesamtmittelwert \bar{x} aller Labormittelwerte \bar{x}_i 5,44 µg/L. Die Spannweite der Mittelwerte liegt zwischen 4,93 µg/L und 5,83 µg/L. Die Vergleichsstandardabweichung beträgt 0,265 µg/L. Der Sollwert $x_{\text{Soll}} = 5,70$ µg/L gibt den Wert der Bromatdotierung an. Von den ursprünglichen 160 Analysen der Probe 1 wurden 21 eliminiert, so dass nur 139 Analysenwerte in die Auswertung einbezogen wurden, dies

entspricht 86,87 %. Insgesamt wurden die Daten von vier Laboren eliminiert. Labor 24 entspricht dem Ausreißer-Typ 3 (●). Der Labormittelwert liegt sehr nahe dem Gesamtmittelwert, aber die Streuung der Wiederholmesswerte ist zu groß. Die Ergebnisse der Labore 3, 18 und 29 wurden aufgrund ihrer abweichenden Labormittelwerte eliminiert (Ausreißer-Typ 2 = ▲).

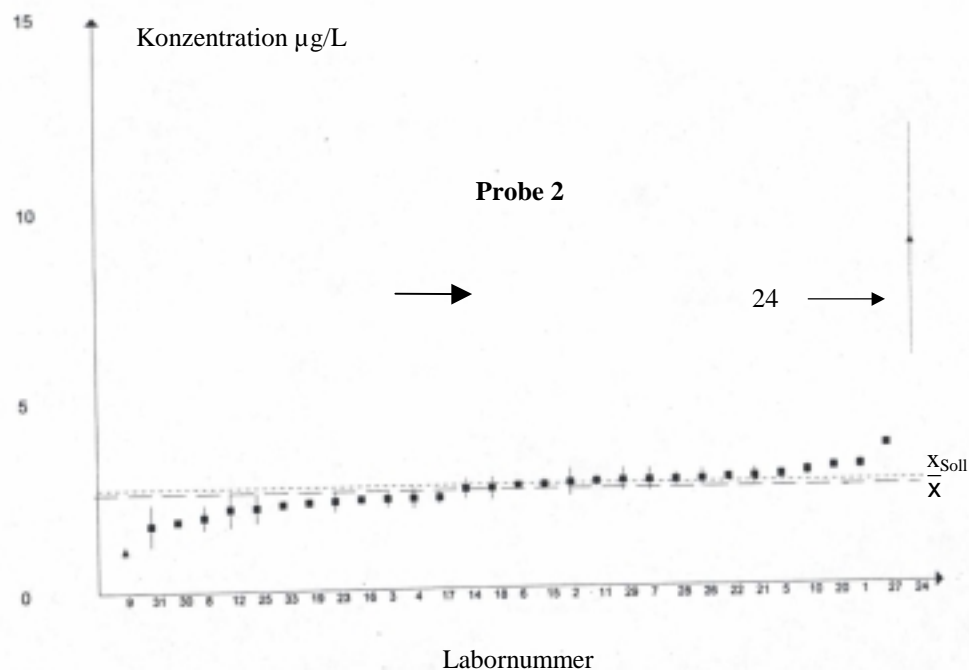


Abbildung 8-10.

Darstellung der Labormittelwerte und laborinternen Standardabweichungen der Probe 2 (RV der EU) [13].

Nach Eliminierung der Ausreißer beträgt der Gesamtmittelwert \bar{x} für die Probe 2 (Wasserprobe hoher Ionenstärke dotiert mit Bromat) 2,57 $\mu\text{g/L}$ mit einer Vergleichstandardabweichung von 0,204 $\mu\text{g/L}$. Die Bromatdotierung gibt einen Sollwert von 2,70 $\mu\text{g/L}$ vor. Die Spannweite der Labormittelwerte liegt zwischen 1,75 und 3,62 $\mu\text{g/L}$. Als Ausreißer kommen hier Labor 9 und 24 als Ausreißertyp 2 (▲) vor, wobei Labor zusätzlich eine hohe Standardabweichung der Einzelwerte aufweist. Es werden 31 Labore mit insgesamt 142 Analysendaten zur Auswertung verwendet, dies sind 93,42 % der eingereichten Daten.

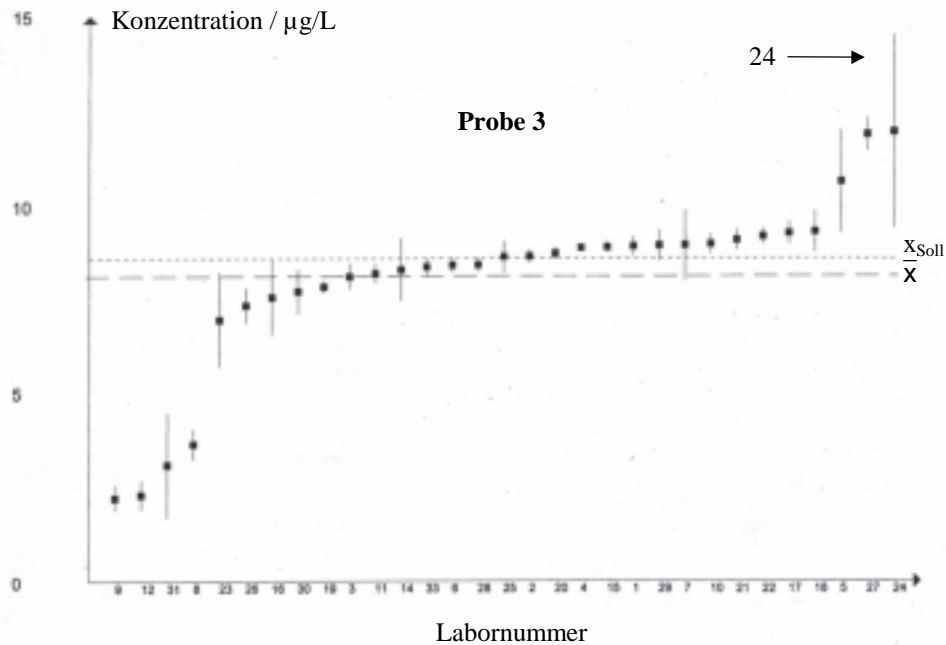


Abbildung 8-11.

Darstellung der Labormittelwerte und laborinternen Standardabweichungen der Probe 3 (RV der EU) [13].

Der Gesamtmittelwert \bar{x} ergibt für die Probe 3 (Wasserprobe niedriger Ionenstärke dotiert mit Bromat) einen Bromatgehalt von 8,13 mg/L. Der Sollwert für diese Probe liegt bei 8,60 µg/L. Die Vergleichsstandardabweichung beträgt 2,307 µg/L, die Spannweite der Labormittelwerte erstreckt sich über einen Bereich von 2,24 und 11,98 µg/L. Ausreißer liegen in diesem Fall nicht vor, so dass alle 153 Analysenwerte der 31 Labore verwendet werden.

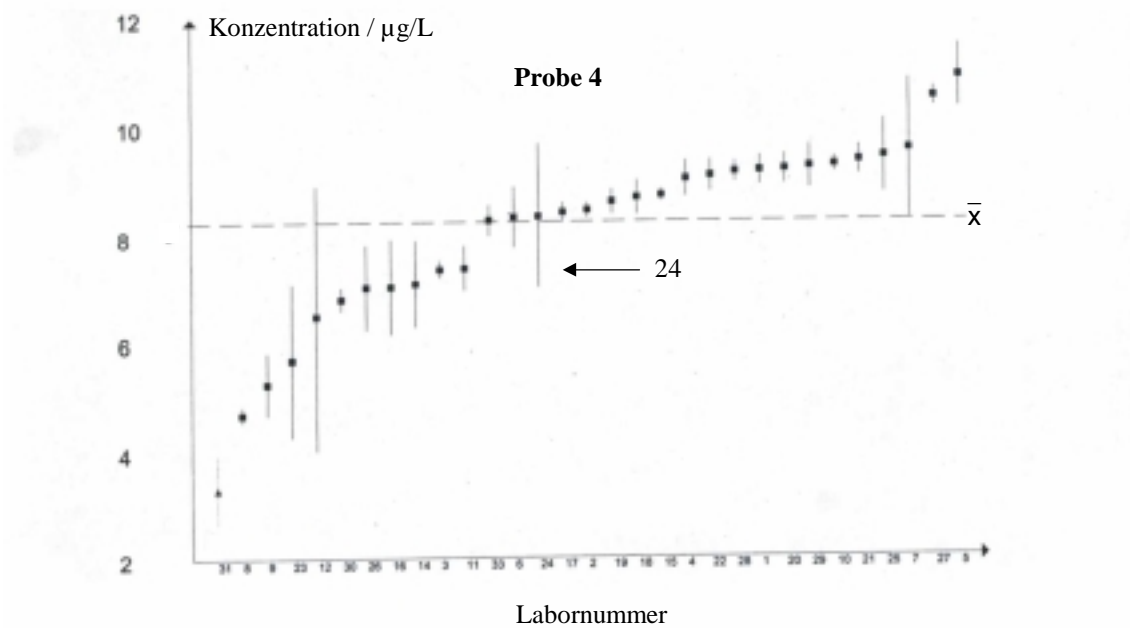


Abbildung 8-12.

Darstellung der Labormittelwerte und laborinternen Standardabweichungen der Probe 4 (RV der EU) [13].

Bei Probe 4 handelt es sich um eine ozonisierte Wasserprobe, für die sich nach Eliminierung eines Ausreißerlabors ein Gesamtmittelwert von 8,24 µg/L ergibt. Die Labormittelwerte liegen zwischen 4,69 und 10,89 µg/L. Die Vergleichstandardabweichung beträgt 1,558 µg/L. Bei dieser Probe ist kein Sollwert vorhanden, da die Probe nicht mit einer bekannten Bromatmenge dotiert wurde. Die Werte des Labors 31 wurden nach Identifizierung als Ausreißertyp 2 (▲) von der Auswertung ausgenommen. Die verbleibenden Analysendaten ergeben einen Anteil von 96,71%.

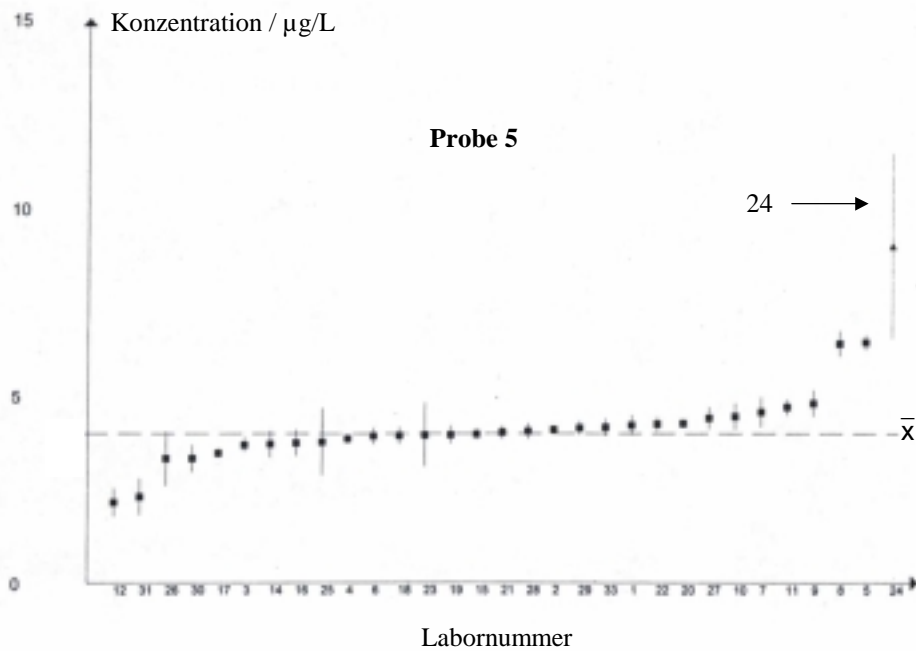


Abbildung 8-13.

Darstellung der Labormittelwerte und laborinternen Standardabweichungen der Probe 5 (RV der EU) [13].

Die Probe 5 ist eine undotierte Flußwasserprobe. Ihr natürlicher Bromatgehalt beträgt nach dem Gesamtmittelwert $4,00 \mu\text{g/L}$. Die Labormittelwerte liegen in einer Spanne von $2,09$ und $6,42 \mu\text{g/L}$ und die Vergleichsstandardabweichung beträgt $0,836 \mu\text{g/L}$. Die Werte des Labors 24 wurden aufgrund eines stark abweichenden Labormittelwertes nach Ausreißertyp 2 (\blacktriangle) eliminiert. Es werden demnach von den verbleibenden 30 Laboren 144 Analysenwerte eingesetzt, die einen Anteil von 96 % betragen.

8.1.7 Zusammenfassung der Ergebnisse der LF-Detektion

Die ermittelte Nachweisgrenze von 600 ng/L für Bromat wird den Grenzwerten und der geordneten Bestimmungsgrenze der EU von 2,5 µg/L gerecht.

Wie an einigen Chromatogrammen zu sehen ist, treten trotz der Anwendung von Ag⁺-Kartuschen Chloridsignale auf. Die Grundlinie wird vor dem Bromatpeak durch einen negativen Systempeak gestört. Außerdem tritt bei einigen Proben ein Signal an der linken Flanke des Bromatpeaks auf (Abbildung 8-7 und 8-8). Ein oft beobachtetes Problem bei der Leitfähigkeitsdetektion von Bromat liegt in eng benachbart eluierenden Anionen, z.B. Nitrit und Chlorit. Hierdurch treten erhöhte Bromatergebnisse auf. Beide Effekte erschweren die Integration des Bromatsignals.

Anhand der Auswertung aller Messwerte des Ringversuches kann verdeutlicht werden, dass bei Proben hoher Ionenstärke eine hohe Abweichung um den Gesamtmittelwert auftritt. Besonders bei Probe 3 und 4 treten große Spannweiten der Labormittelwerte auf. Eine Fehlerquelle ist die Probenaufarbeitung, da Analytverlust durch Adsorption am Gerüst der Probenaufarbeitungskartuschen auftreten kann.

Allgemein kann gesagt werden, dass die Bestimmung von Bromat mittels Leitfähigkeitsdetektion sehr stark von der Probenmatrix abhängig ist. Für den Einsatz in der Routineanalytik ist es aber zwingend notwendig eine Methode etablieren zu können, die eine einwandfreie Bromatbestimmung in Wässern unterschiedlicher Matrix (Trinkwasser, Mineral- und Tafelwässer, aber auch Schwimmbeckenwässer) ohne aufwendige Spuren-Matrix-Trennung ermöglicht.

8.2 Literatur

- [1] WHO, „Guidelines for drinking water quality, Vol.1., World Health Organization, Genf, 1993
- [2] Patel Y., „Review of Ozone and by-Products Criteria Document“, U.S. EPA, Washington D.C., 1992
- [3] Commission of the European Communities, „Proposal for a Council Directive Concerning the Quality of Water Intended for Human Consumption“, CEC, Brüssel, 1994
- [4] Pfaff J.D., „Method 300.1 – Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography“, US EPA, Cincinnati, Ohio, 1997
- [5] Proposal for ISO/DIS 15061, „Water Quality – Determination of dissolved bromate by liquid chromatography“, 1998
- [6] Joyce R.J., Dhillon H.S., J Chromatogr A 671 (1994) 165 – 171
- [7] Weinberg H., J Chromatogr A 671 (1994) 141 – 149
- [8] Sorrell R.K., Hautman D.P., „A simple concentration technique for the analysis of bromate at low levels in drinking water“, Proceedings of the American Water Works Association WQTC (1992) 281 – 290
- [9] G. Schminke, Seubert A., Fresenius J Anal Chem 366 (2000) 387 – 391
- [10] Doerffel K., „Statistik in der analytischen Chemie“, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1994
- [11] ISO 8466-1, „Water quality – calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function.“, International Organization for Standardization, 1990
- [12] ISO 8466-2, „Water quality – calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 2: Calibration strategy for non-linear second order calibration functions.“, International Organization for Standardization, 1993
- [13] Schmitz F., „Interlaboratory Trial Bromate – Graphical representation of performance of the ISO/DIS 15061“, London, 1999
- [14] DIN 32645, „Chemische Analyse: Nachweisgrenze, Erfassungsgrenze, Bestimmungsgrenze“, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag, Berlin, 1994

9 Einsatz von Nachsäulenreaktionen für die Bromatbestimmung

In diesem Kapitel werden Nachsäulenreaktionen für die ionenchromatographische Bestimmung von Bromat vorgestellt. Die Nachsäulenreaktion basierend auf Chlorpromazin wird aus der Diplomarbeit von Schminke [1] übernommen und hinsichtlich der Geräteausstattung verbessert und mit Hilfe eines Faktorenversuchsplanes werden die Bedingungen Konzentration und Flußrate der Reagenzien optimiert. Zusätzlich wird diese Methode für die Bestimmung der Desinfektionsnebenprodukte Chlorit und Chlorat erweitert. Die beiden weiteren Nachsäulenreaktionen basieren auf ortho-Dianisidine und der Umwandlung des Bromats zum Tribromid. Alle drei Nachsäulenreaktionen wurden in Kapitel 5 als alternative Detektionsmöglichkeiten für die Bromatbestimmung vorgestellt. Im Rahmen dieses Kapitels werden sie unter Einsatz verschiedener Anionenaustauscher eingesetzt und optimiert. Anschließend erfolgt die Bestimmung der Nachweisgrenzen für Bromat. Alle Methoden werden anhand von Realproben, die zum Teil aus zwei Ringversuchen stammen, bezüglich Matrixeinflüsse und der Routinetauglichkeit getestet. Durch diese Versuchsreihen wird ein Vergleich der drei Nachsäulenreaktionen, aber gleichzeitig auch der Vergleich der eingesetzten Anionenaustauschersäulen ermöglicht. Anhand des letzteren Vergleiches sollen die Vorteile von hochkapazitiven Ionenaustauschern verdeutlicht werden.

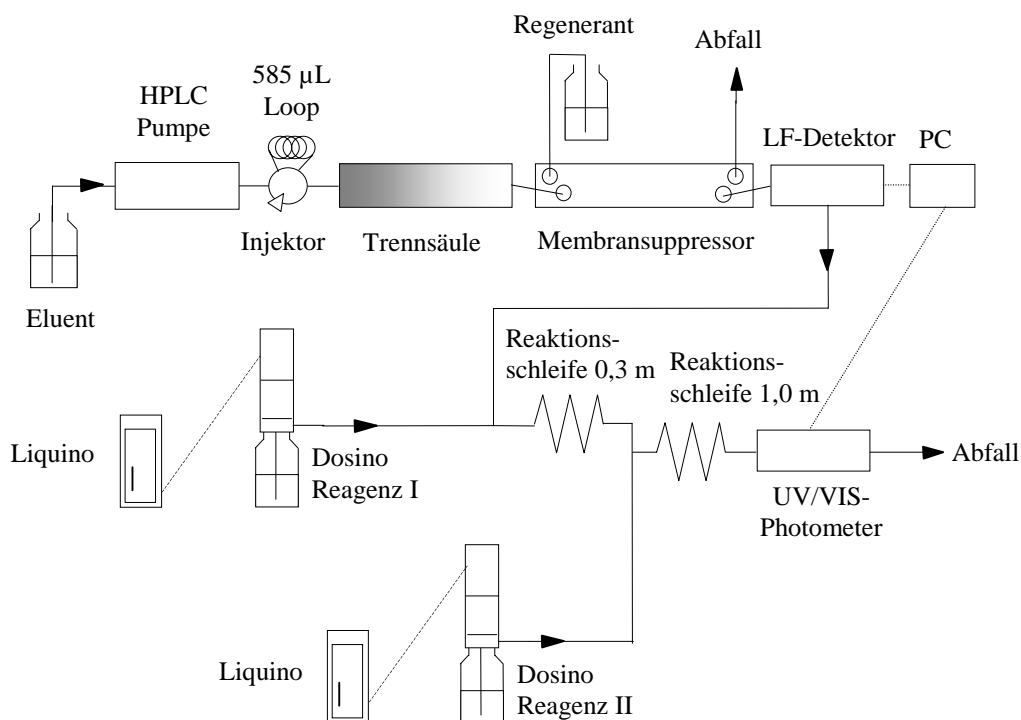
9.1 Methode 1:

Einsatz der Anionenaustauschersäule P 160497 I DMEA in Kombination mit der Nachsäulenreaktion auf Basis von Chlorpromazin

Für diese Methode wird eine hochkapazitive Anionenaustauschersäule, die im Arbeitskreis von Seubert synthetisiert wurde [2,3], und die Nachsäulenreaktion mit Chlorpromazin, mit der zuvor im Rahmen der Diplomarbeit von Schminke [1] gearbeitet wurde, eingesetzt.

9.1.1 Aufbau der Methode und Bedingungen

Das Prinzip beruht auf der in der Diplomarbeit von Schminke eingesetzten Methode für die simultane Bestimmung der sieben Standardanionen (Fluorid, Chlorid, Nitrit, Nitrat, Bromid, Sulfat und Orthophosphat) und Bromat. Hierbei werden die acht Anionen über eine hochkapazitive Anionenaustauschersäule getrennt und die Standardanionen werden nach chemischer Suppression des Eluenten mit der Leitfähigkeitsdetektion (LF-Detektion) quantifiziert. Die darauf folgende Nachsäulenreaktion (post-column-reaction PCR) auf der Basis von Chlorpromazin (CHP) mit anschließender photometrischer Detektion ermöglicht eine empfindliche Bestimmung des Bromats. Die Abbildung 9-1 zeigt den schematischen Aufbau der notwendigen Geräte. Der obere Teil der Graphik zeigt die ionenchromatographische Komponente der Methode mit einer hochkapazitiven Anionenaustauschersäule und der LF-Detektion nach chemischer Suppression mittels Mikromembransuppressor. Das Eluat aus dem LF-Detektor gelangt in diesem Fall nicht in den Abfall, sondern wird über den Druck der HPLC-Pumpe in das PCR-System gefördert. Letzteres besteht aus zwei Reaktionsschleifen in denen das Eluat zunächst mit Salzsäure (HCl) und anschließend mit der Reagenzlösung aus Chlorpromazin vermischt wird. Es folgt die photometrische Detektion des Oxidationsproduktes bei 530 nm. Zur Förderung der Salzsäure und Chlorpromazinlösung werden zwei automatische Büretten „Dosino“ mit Steuereinheiten „Liquino“ (Metrohm, Herisau, Schweiz) eingesetzt. Die chromatographischen Bedingungen werden teilweise aus der Diplomarbeit von Schminke übernommen [1]. Um geringere Retentionszeiten zu erreichen wird eine andere hochkapazitive Anionenaustauschersäule eingesetzt. Alle chromatographischen Bedingungen sind in Tabelle 9-1 aufgelistet.

**Abbildung 9-1.**

Schematische Darstellung des Aufbaus zur simultanen Bestimmung der Standardanionen und Bromat nach Methode 1.

Tabelle 9-1.

Chromatographische Bedingungen der Methode 1.

Parameter	Einstellung
Trennsäule	P 160497 I DMEA
Eluent	70 mMol/L NaOH + 0,5 mMol/L HClO ₄
Flußrate	1,0 mL/min
Injektionsvolumen	585 µL
Detektion Standardanionen	LF-Detektion nach chem. Suppression
Suppressor Regenerant	0,025 Mol/L H ₂ SO ₄
Range	1000 µS/cm
Full Scale	500 S/cm

Die Anionenaustauschersäule P 160497 I DMEA wurde im Arbeitskreis Seubert synthetisiert (siehe dazu Kapitel 4.6) und weist eine Kapazität von 715 $\mu\text{Mol/Säule}$ auf. Weitere Kenndaten der Säule sind in Tabelle 9-2 aufgeführt.

Tabelle 9-2.

Kenndaten der Anionenaustauschersäule P 160497 I DMEA.

Parameter	Einstellung
Grundgerüst	PS/DVB-Harz
Funktionalität	Dimethylethanolamin (DMEA)
Kapazität	715 $\mu\text{Mol/Säule}$
Partikeldurchmesser	5-6 μm Durchmesser
Dimension Säule	120 x 4 mm i.d.
Material Säulenkörper	PEEK

Für die Nachsäulenreaktion wurden zwei Reaktionsschleifen, gefüllt mit Glasperlen in der Größe 420-560 μm , in den Längen 30 und 100 cm hergestellt. Dafür wurde PTFE-Tubing mit einem Innendurchmesser von 0,7 mm eingesetzt. Die Glasperlen fördern die Durchmischung der Reagenzien. Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur ab, eine Erhöhung der Temperatur hat keinen Einfluß auf die Empfindlichkeit der Detektion [1]. Von großer Bedeutung ist die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien (HCl und CHP) zum Eluat. Zuerst wird die Salzsäure zugegeben (Reagenz I) und mit dem Eluat in der kürzeren Reaktionsschleife vermischt. Anschließend erfolgt der Zufluß der CHP-Lösung. In anderer Reihenfolge wurde von den Autoren Farrell, Joa und Pacey eine geringere Empfindlichkeit gegenüber der Detektion von Bromat beobachtet [4]. In der folgenden Tabelle werden die Bedingungen für die Nachsäulenreaktion mit Chlorpromazin aus früheren Arbeiten unter Anwendung einer pneumatischen Pumpe zur Förderung der Reagenzien aufgeführt. Hier werden die automatisierbaren Büretten „Dosino“ eingesetzt. Die Flußrate kann im Vergleich zu den pneumatischen Pumpen genauer eingestellt werden.

Tabelle 9-3.

Bedingungen der Nachsäulenreaktion mit CHP und der photometrischen Detektion aus früherer Arbeit [5].

Parameter	Einstellung
c (HCl)	37 %
Flußrate HCl	0,4 mL/min
c (CHP)	30 mMol/L
Flußrate CHP-Lösung	0,4 mMol/L
Detektion Bromat	photometrisch
Wellenlänge	530 nm
Zelle	Durchflußküvette 8 mm

Durch den Einbau der automatisierbaren Büretten und der damit besseren Einstellung der Flußraten müssen die Bedingungen der Nachsäulenreaktion neu optimiert werden. Für die Dosino`s stehen Dosierkolben der Größen 5, 20 und 50 mL zur Verfügung. Aufgrund des Staudruckes aus dem chromatographischen System sind nur die 5 mL Kolben einsetzbar. Mit den Kolben größeren Volumens konnte nicht dem Staudruck entgegen gepumpt werden. Durch das eingeschränkte Volumen von 5 mL ist wiederum eine hohe Flußrate der Reagenzien unmöglich um noch in einem Zeitfenster von 20 Minuten arbeiten zu können. Aufbauend auf diese Erfahrungen und zurückgreifend auf die Daten früherer Arbeiten ist eine Optimierung der Flußrate nur in einem bestimmten Rahmen möglich. Die Grenzen der Optimierung werden in Tabelle 9-4 im folgenden Kapitel aufgeführt.

9.1.2 Optimierung der Nachsäulenreaktion mit Hilfe eines Faktorenversuchsplanes

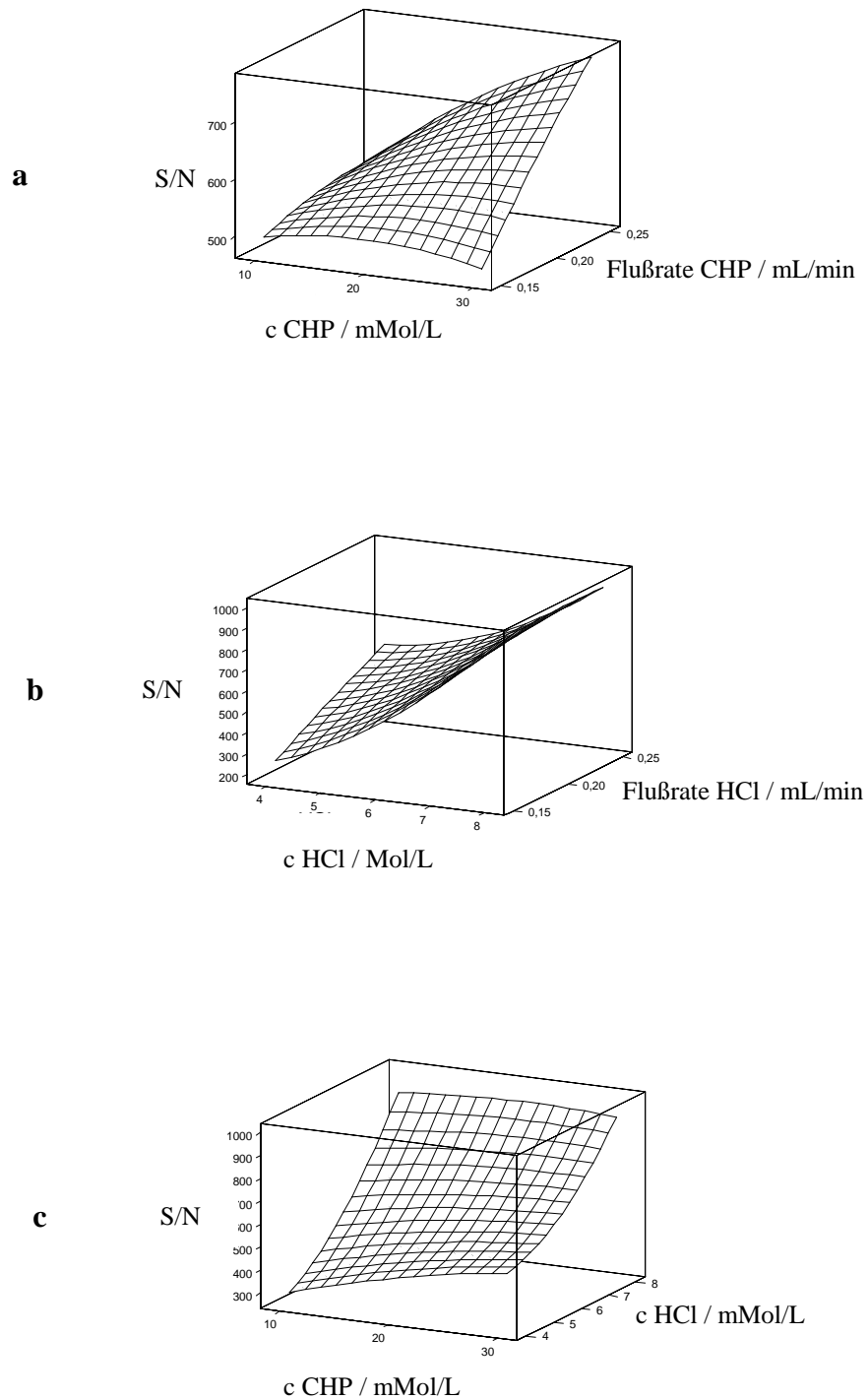
Mit Hilfe des Faktorenversuchsplanes (FVP) werden die drei Faktoren Konzentration der CHP-Lösung, Konzentration der Salzsäure und die Flußrate auf drei Stufen optimiert. Wie schon zuvor erwähnt wird zur Auswahl der Stufen auf die Erfahrungen früherer Arbeiten zurückgegriffen. Damit wird eine unnötige Steigerung der Anzahl an Experimenten umgangen. Es handelt sich hierbei also um einen 3^3 -FVP. Ausgewählt wird ein Box-Behnken-Versuchsplan, somit ergeben sich für die drei Faktoren und drei Stufen 15 Experimente. Dabei wird der Center Point (siehe Abbildung 6-3) dreimal gemessen.

Tabelle 9-4.

Einstellungen der Optimierung nach dem Box-Behnken-FVP für die Nachsäulenderivatisierung der Methode 1.

Faktor	Stufe -1	Stufe 0	Stufe 1
c CHP-Lösung / mMol/L	10	20	30
c HCl / Mol/L	4	6	8
Flußrate / mL/min	0,15	0,20	0,25

Die Aufstellung der Experimente erfolgt nach der Software für die Berechnung der FVP (siehe Anhang). Für jedes Experiment werden zwei Wiederholmessungen durchgeführt und die Mittelwerte für die Peakhöhen berechnet. Injiziert wird ein 10 µg/L BrO₃⁻-Standard. Die 15 Experimente werden zu den chromatographischen Bedingungen nach Tabelle 9-1 durchgeführt. Als Zielgröße wird das Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) ermittelt. Die Einflüsse der Reagenzkonzentrationen und der Flußrate auf das S/N-Verhältnis kann in Form von Ergebnisflächen (Response Surfaces) dargestellt werden. Siehe dazu Abbildung 9-2. Hierbei wird die Zielgröße mit der z-Achse angegeben.

**Abbildung 9-2.**

Ergebnisflächen für den Einfluß

a: der Chlorpromazinkonzentration und Flußrate auf die Zielgröße S/N

b: der Salzsäurekonzentration und Flußrate auf die Zielgröße S/N

c: der Chlorpromazinkonzentration und Salzsäurekonzentration auf die Zielgröße S/N

Die optimalen Bedingungen für die Nachsäulenreaktion unter Anwendung der Dosino's und den aufgeführten chromatographischen Bedingungen sind eine 15 mMol/L CHP-Lösung (0,2 mL/min) und eine 8 Mol/L Salzsäure (0,2 mL/min).

9.1.3 Chromatogramme von Standardlösungen und Realproben

In diesem Abschnitt werden verschiedene Chromatogramme zur Leitfähigkeits- und photometrischen Detektion aufgeführt. Es werden weiterhin die Einflüsse von hohen Konzentrationen an Standardanionen auf die Nachsäulenreaktion erläutert. Der Einsatz einer hochkapazitiven Anionenaustauschersäule ermöglicht die Injektion eines hohen Probevolumens (585 μ L), dabei kann auf eine Probenaufarbeitung verzichtet werden. Realproben werden also, abgesehen von einer Filtration durch einen 0,45 μ m Filter, unbehandelt injiziert. Die ersten Abbildungen zeigen Chromatogramme der LF-Detektion.

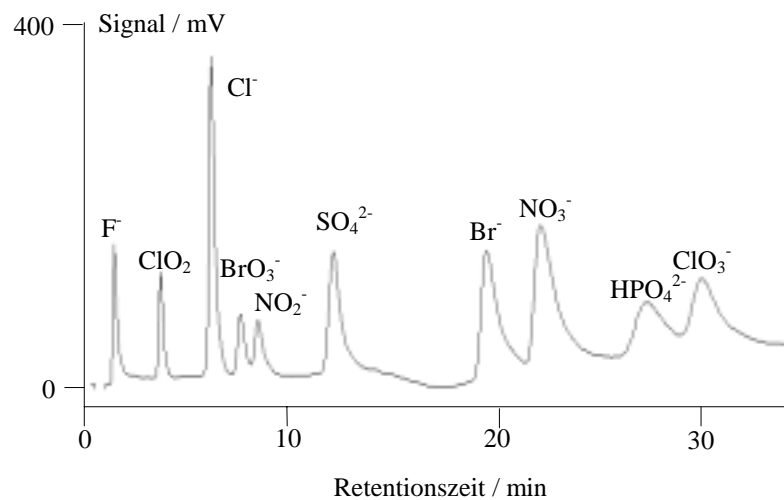
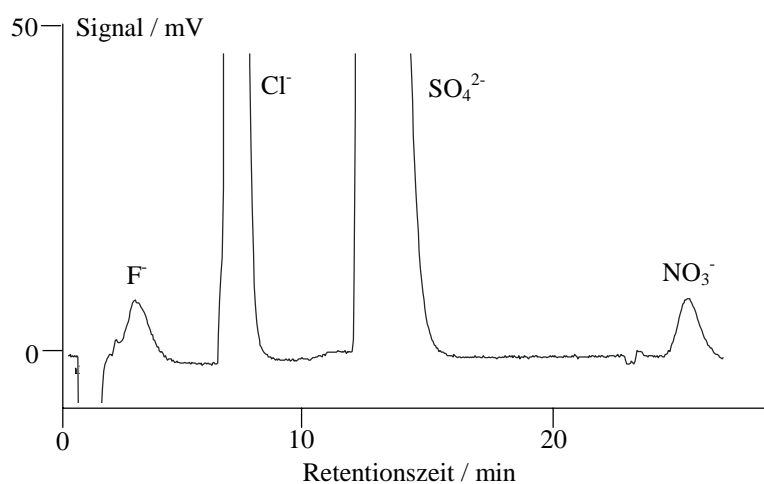


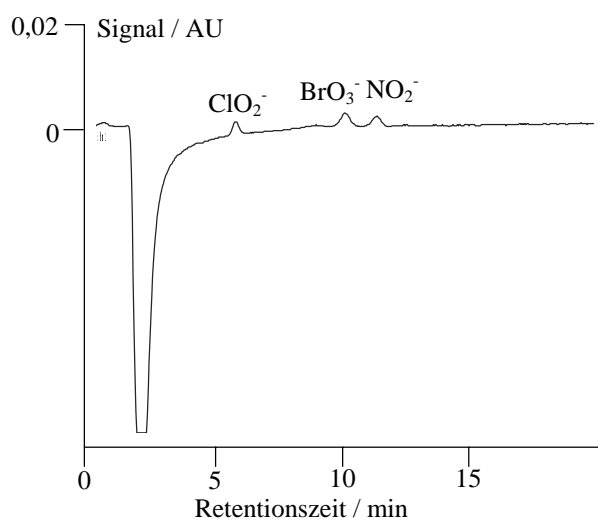
Abbildung 9-3.

Chromatogramm der LF-Detektion einer Standardlösung: 5 mg/L Fluorid, 10 mg/L Chlorit, 7,5 mg/L Chlorid, 10 mg/L Bromat, 15 mg/L Nitrit, 10 mg/L Sulfat, 20 mg/L Bromid, 20 mg/L Nitrat, 30 mg/L Orthophosphat, 20 mg/L Chlorat.

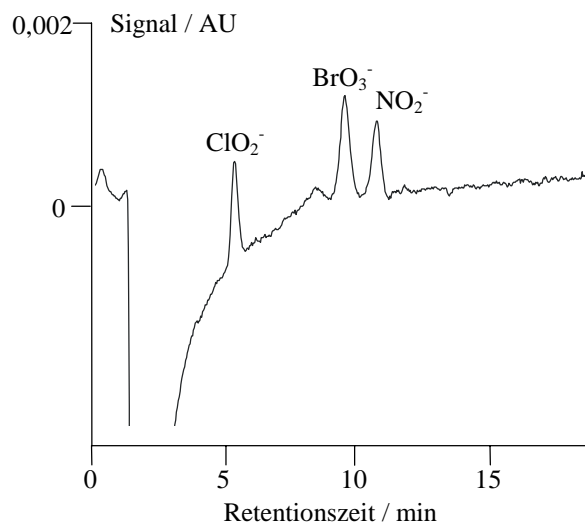
**Abbildung 9-4.**

Chromatogramm (Ausschnitt) der LF-Detektion einer Trinkwasserprobe aus Hannover: 500 $\mu\text{g/L}$ Fluorid, 53 mg/L Chlorid, 150 mg/L Sulfat und 1,5 mg/L Nitrat.

Zur photometrischen Detektion werden zunächst Chromatogramme von Standardlösungen mit Bromat und Chlorit bei verschiedenen Konzentrationen dargestellt. Weiterhin werden Chromatogramme von Realproben gezeigt.

**Abbildung 9-5.**

Chromatogramm der VIS-Detektion einer Standardlösung: 5 $\mu\text{g/L}$ Chlorit, 1 $\mu\text{g/L}$ Bromat, 1 $\mu\text{g/L}$ Nitrit.

**Abbildung 9-6.**

Vergrößerung des Chromatogrammes in Abbildung 9-5.

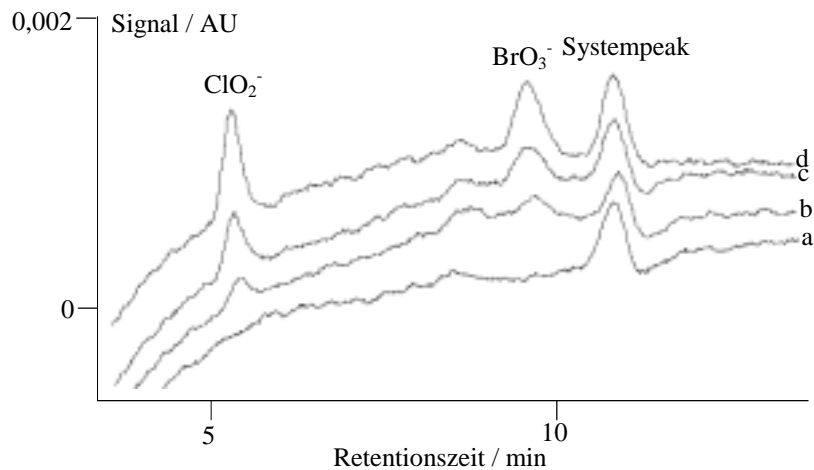


Abbildung 9-7.

VIS-Detektion von Chlorit/Bromat-Standards unterschiedlicher Konzentrationen:

a: Reinstwasser; **b:** 0,25 µg/L Bromat, 1 µg/L Chlorit; **c:** 0,5 µg/L Bromat, 2 µg/L Chlorit; **d:** 1,0 µg/L Bromat, 4 µg/L Chlorit.

Wie in der Abbildung 9-6 zu erkennen ist, kann theoretisch neben den Chlorit- und Bromationen auch das oxidierende Nitrit detektiert werden. Doch in den Chromatogrammen der Abbildung 9-7 wird deutlich, dass das Nitritsignal durch einen Systempeak überlagert wird. Aus diesem Grund muß auf die empfindlichere photometrische Detektion bei dem Nitrit verzichtet werden und es wird über die LF-Detektion quantifiziert. Die folgenden Abbildungen zeigen Chromatogramme der photometrischen Detektion nach Reaktion mit CHP von Realproben der Ringversuche (RV) der EU (1998/1999) und der U.S. EPA (1999).

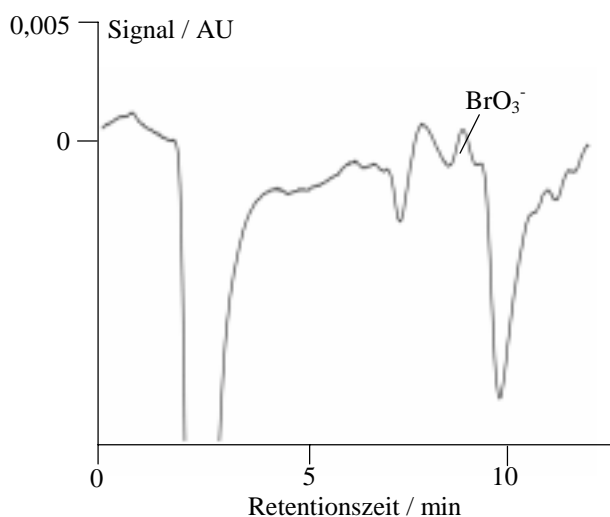


Abbildung 9-8.

Chromatogramm der Ringversuchsprobe 2 mit hoher Ionenstärke (RV der EU), dotiert mit 2,7 µg/L Bromat.

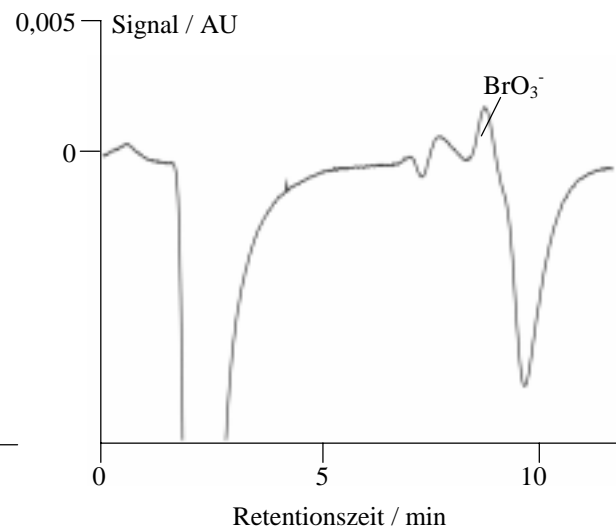
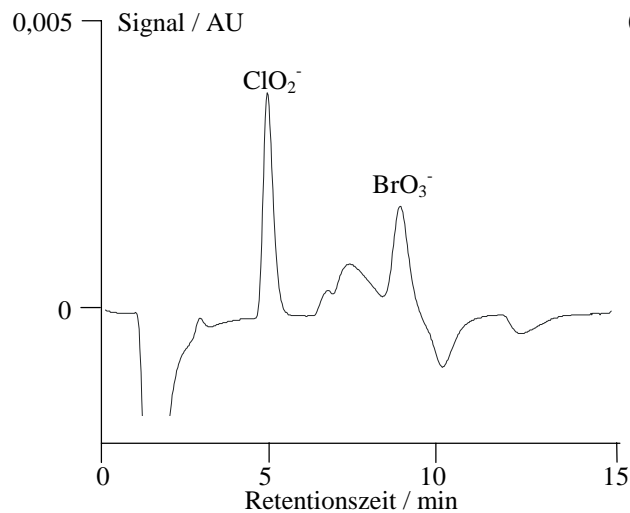
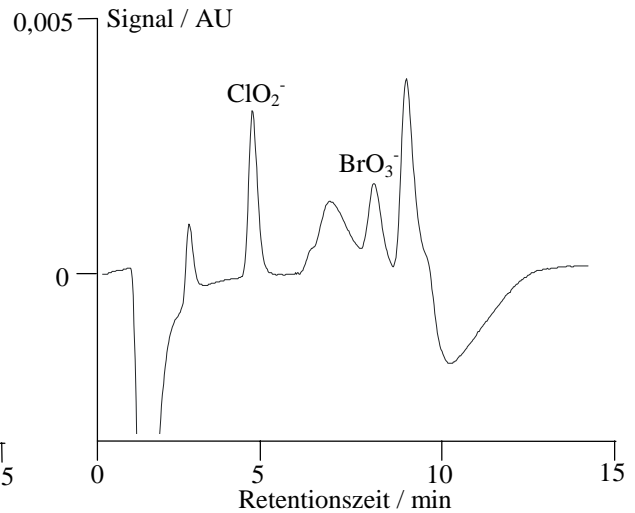


Abbildung 9-9.

Chromatogramm der Ringversuchsprobe 5 Flußwasser (RV der EU) mit 4,0 µg/L Bromat.

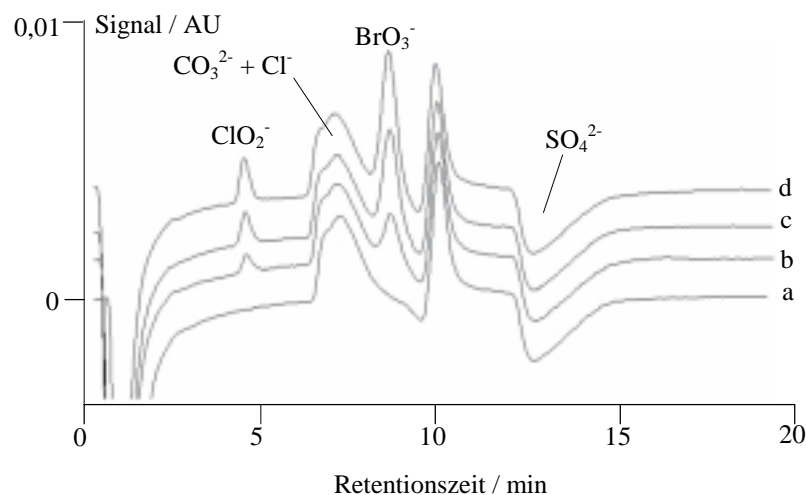
**Abbildung 9-10.**

Chromatogramm der Trinkwasserprobe BW5 (RV der U.S. EPA). Angereichert mit ClO_2^- und BrO_3^- : 114 $\mu\text{g/L}$ Chlorit, 14,6 $\mu\text{g/L}$ BrO_3^-

**Abbildung 9-11.**

Chromatogramm der chlorierten Wasserprobe TW6 (RV der U.S. EPA). 129 $\mu\text{g/L}$ Chlorit, 13,1 $\mu\text{g/L}$ Bromat.

In Realproben treten Schwankungen der Grundlinie auf, die aber keine Interferenzen für die Chlorit- und Bromatbestimmung bedeuten. Die Schwankungen werden durch den Einfluß von Standardanionen und Carbonat (CO_3^{2-}) auf die Nachsäulenreaktion mit Chlorpromazin hervorgerufen.

**Abbildung 9-12.**

Chromatogramme der photometrischen Detektion der Trinkwasserproben Hannover, a: undotiert; dotiert mit b: 5 $\mu\text{g/L}$ Chlorit und Bromat; c: 10 $\mu\text{g/L}$ Chlorit und Bromat; d: 15 $\mu\text{g/L}$ Chlorit und Bromat.

Diese Effekte wurden durch die Injektion von Einzelstandards der jeweiligen Anionen mit Konzentrationen im ppm-Bereich, wie sie in Realproben vorzufinden sind, überprüft.

Bei einer Retentionszeit von 7 bis 8 wird durch Chlorid und Carbonat jeweils ein positives, breites Signal hervorgerufen. Durch hohe Sulfatkonzentrationen in der Probe wird bei 15 Minuten ein starkes negatives Signal beobachtet. Die beschriebenen Erscheinungen werden in der Abbildung 9-12 graphisch dargestellt. Dazu wurden Chromatogramme vom Trinkwasser Hannover mit unterschiedlichen Chlorit- und Bromatdotierungen aufgenommen.

9.1.4 Kalibrationen und Bestimmung der Nachweisgrenze

Die Kalibration der Methode erfolgt für die Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Sulfat, Bromid, Nitrat, Orthophosphat und Chlorat mit der LF-Detektion und für die beiden Desinfektionsnebenprodukte Chlorit und Chlorat nach Reaktion mit CHP mittels photometrischer Detektion. Aufgrund der zuvor genannten Effekte durch Standardanionen auf die Nachsäulenreaktion und somit auch auf die photometrische Detektion wird die Kalibration für Chlorit und Bromat im Reinstwasser und zusätzlich in Trinkwasser durchgeführt. Die Auswertung für die Kalibration erfolgt über die Peakflächen (siehe Anhang Kapitel 13.5) und die Nachweisgrenzen werden analog zu Kapitel 8 nach DIN 32645 berechnet.

Tabelle 9-5.

Kalibrationsdaten für Anionen der LF-Detektion.

Anion	Konzentration der Kalibrationslösung
F ⁻	1, 5, 10, 20, 30 mg/L
Cl ⁻	10, 20, 30, 40, 50 mg/L
NO ₂ ⁻	1, 5, 10, 20, 30 mg/L
SO ₄ ²⁻	1, 5, 10, 20, 30 mg/L
Br ⁻	10, 20, 30, 40, 50 mg/L
NO ₃ ⁻	10, 20, 30, 40, 50 mg/L
HPO ₄ ²⁻	10, 20, 30, 40, 50 mg/L
ClO ₃ ⁻	10, 20, 30, 40, 50 mg/L

Die Kalibration der LF-Detektion wird mit 5 Messpunkten und je 2 Wiederholmessungen durchgeführt. Nach Mittelwertbildung der Peakflächen werden die Regressionsgeraden analog

Abbildung 8-1 aufgestellt. Die Steigung der Regressionsgerade entspricht der Empfindlichkeit.

Tabelle 9-6.

Nachweisgrenzen der Anionen der LF-Detektion für Methode 1.

Anion	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	ClO ₃ ⁻
NWG / mg/L	0,2	0,3	0,1	0,9	0,2	0,9	0,8	1,6

Tabelle 9-10.

Nachweisgrenzen der Anionen der photometrischen Detektion für Methode 1.

Anion	NWG in Reinstwasser	NWG in Trinkwasser
BrO ₃ ⁻	0,1 µg/L	0,7 µg/L
ClO ₂ ⁻	0,7 µg/L	3,5 µg/L

9.1.5 Bestimmung der Reproduzierbarkeit

Für die Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Methode für die Komponente LF-Detektion wird eine Lösung bestehend aus 5 mg/L Fluorid, 7,5 mg/L Chloride, jeweils 10 mg/L Nitrit und Sulfat, jeweils 20 mg/L Bromide, Nitrat und Chlorat und weiterhin 30 mg/L Orthophosphat eingesetzt. Diese wird mehrmals zu den chromatographischen Bedingungen nach Tabelle 9-1 injiziert, die Peakflächen und mittels Kalibration die Gehalte bestimmt. Die relative Standardabweichung (% RSD) ist ein Maß für die Reproduzierbarkeit. Entsprechend wird für die photometrische Detektion nach der Reaktion mit Chlorpromazin vorgegangen. Hierfür werden zwei Lösungen eingesetzt, die jeweils 5 µg/L Chlorit und 1 µg/L Bromat enthalten, sich aber in ihrer Matrix unterscheiden. Die Wiederholmessungen werden in Reinstwasser- und anschließend in Trinkwassermatrix durchgeführt.

Tabelle 9-11.

Standardabweichungen der Methode 1 für LF-Detektion und photometrische Detektion.

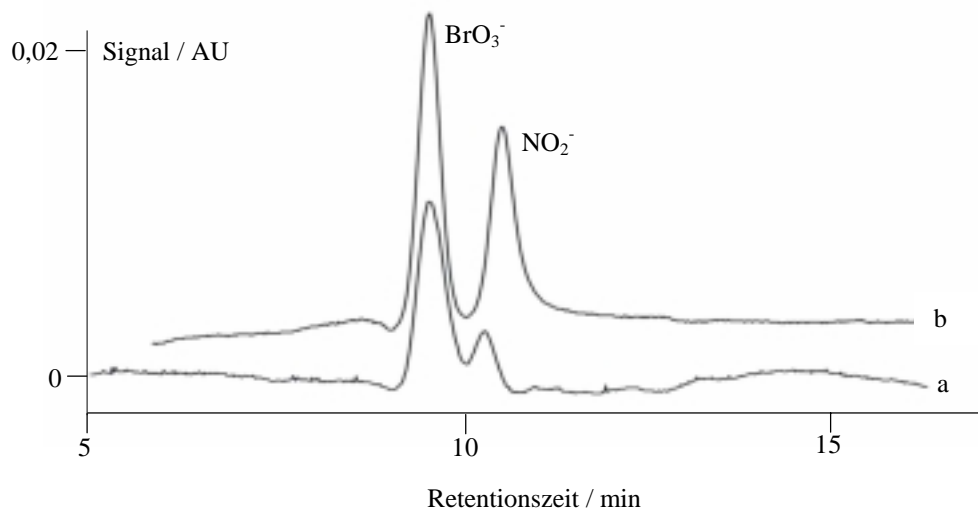
Anion	RSD / % (n = 5)	RSD / % (n = 8)	RSD / % (n = 8)
	LF-Detektion	VIS-Detektion in Reinstwasser	VIS-Detektion in Trinkwasser
ClO_2^-	-	1,7	0,7
BrO_3^-	-	2,6	3,2
F^-	0,6	-	-
Cl^-	1,6	-	-
NO_2^-	0,7	-	-
SO_4^{2-}	0,7	-	-
Br^-	0,4	-	-
NO_3^-	0,5	-	-
HPO_4^{2-}	1,7	-	-
ClO_3^-	1,0	-	-

n: Anzahl der Wiederholmessungen

9.1.6 Vergleich der Pumpensysteme der Nachsäulenreaktion

Um die Vorteile der eingesetzten Dosino`s für die Förderung der Reagenzien HCl und CHP der Nachsäulenreaktion beurteilen zu können, sollen diese mit einer pneumatischen Schlauchpumpe, die für frühere Arbeiten eingesetzt wurde, verglichen werden. Hierfür werden Chromatogramme von Bromatstandards betrachtet. Um einen genauen Vergleich durchführen zu können, wird das Signal-Rausch-Verhältnis von Messungen mit beiden Systemen berechnet.

In Abbildung 9-13 werden zwei Chromatogramme, die je mit einem der beschriebenen Pumpensystemen aufgenommen wurden, vorgestellt. Das Chromatogramm a (mit Schlauchpumpe) zeigt im Vergleich zur Basislinie des Chromatogrammes b (Dosino`s) eine wesentlich unruhigere Grundlinie.

**Abbildung 9-13.**

Chromatogramme der VIS-Detektion von 10 µg/L Bromatstandards (enthalten unterschiedliche Konzentrationen an Nitrit) mit a: Schlauchpumpe und b: Dosino's als Pumpen für die PCR.

Pro Pumpensystem wurden 3 Wiederholmessungen ($m = 3$) durchgeführt. Es wurden die Peakhöhen ermittelt, die Mittelwerte gebildet und die Standardabweichung bestimmt. Anhand der mehrmaligen Injektion einer Reinstwasserprobe wurde das Rauschen bestimmt.

Tabelle 9-12.

Signal-Rausch-Verhältnisse der in Abbildung 9-13 abgebildeten Bromatsignale.

Pumpen- system	Mittelwert Peakhöhe / mV ($m = 3$)	S Peakhöhe / mV	Mittelwert Rauschen / mV ($m = 3$)	S Rauschen / mV	S/N- Verhältnis
a	630	5,6	27	3,9	23 : 1
b	1005	3,26	20	2,94	50 : 1

Angabe der Daten in mV aufgrund der Datenaufnahme mit Metrowin 1.44. Für die Beschriftung der Achse des Chromatogrammes wurde die Absorption am Photometer abgelesen.

a pneumatische Pumpe

b Dosinos

9.1.7 Zusammenfassung der Ergebnisse für Methode 1

Der Einsatz einer Nachsäulenreaktion basierend auf Chlorpromazin mit anschließender photometrischer Detektion ermöglicht eine sehr empfindliche und selektive Bestimmung von Bromat. Mit einer Nachweisgrenze von 100 ng/L in Reinstwasser bzw. 700 ng/L in Matrix hoher Ionenstärke wird diese Methode den Forderungen nach einer Nachweisgrenze im unteren µg/L-Bereich mehr als gerecht. Hervorzuheben ist, dass diese Methode außerdem die Bestimmung der Desinfektionsnebenprodukte Chlorit und Chlorat erlaubt. So können Wässer, unabhängig der eingesetzten chemischen Desinfektionsweise, auf anorganische Desinfektionsnebenprodukte mit toxischem Potential bestimmt werden. Zusätzlich bietet diese Methode die simultane Analyse der sieben Standardanionen. Mit einer Analysendauer von ca. 30 Minuten kann eine aufschlußreiche Aussage über die Qualität einer Wasserprobe gegeben werden.

Als ein wesentlicher Vorteil für die Methode ist der Einsatz einer hochkapazitiven Anionenaustauschersäule zu nennen. Sie ermöglicht die Injektion von Proben unterschiedlichster Matrix ohne eine kosten- und zeitaufwendige Probenaufarbeitung. Trotz großem Injektionsvolumen tritt keine Überladung der Säule auf. Erstmals wird die Verwendung der Dosino`s für die Reagenzienförderung in einem Nachsäulensystem beschrieben. Anhand der verglichenen Signal-Rausch-Verhältnisse wird deutlich, dass die Dosino`s eine empfindlichere Detektion ermöglichen.

9.2 Methode 2: Einsatz der Anionenaustauschersäule IonPac AS9-HC in Kombination mit der Nachsäulenreaktion auf Basis von Chlorpromazin

9.2.1 Aufbau der Methode und Bedingungen

Das Prinzip der Methode 2 entspricht etwa dem der Methode 1. Es wird aber eine kommerzielle Anionenaustauschersäule (IonPac AS9-HC) der Firma Dionex eingesetzt. Deshalb unterscheiden sich beide Methoden in ihren chromatographischen Bedingungen. Die Nachsäulenreaktion basierend auf Chlorpromazin wird zu den Bedingungen der Methode 1 eingesetzt. Somit ist ein direkter Vergleich der Säulen bezüglich der Bromatbestimmung möglich. Der apparative Aufbau der Methode entspricht der Abbildung 9-1. Analog der Methode 1 erfolgt zunächst die chromatographische Trennung der Analyten mit anschließender Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression des Eluenten. Als Eluent wird, wie vom Hersteller empfohlen, ein Natriumcarbonat-Eluent (Na_2CO_3) eingesetzt. Die Einflüsse des Eluenten auf die Nachsäulenreaktion soll hierbei beobachtet werden.

Tabelle 9-13.

Chromatographische Bedingungen der Methode 2.

Parameter	Einstellung
Trennsäule	DIONEX IonPac AS9-HC
Vorsäule	DIONEX IonPac AG9-HC
Eluent	9 mMol/L Na_2CO_3
Flußrate	1,3 mL/min
Injektionsvolumen	225 μL
Detektion Standardanionen	LF-Detektion nach chem. Suppression
Suppressor Regenerant	0,025 Mol/L H_2SO_4
Range	500 $\mu\text{S/cm}$
Full Scale	100 $\mu\text{S/cm}$

Tabelle 9-14.

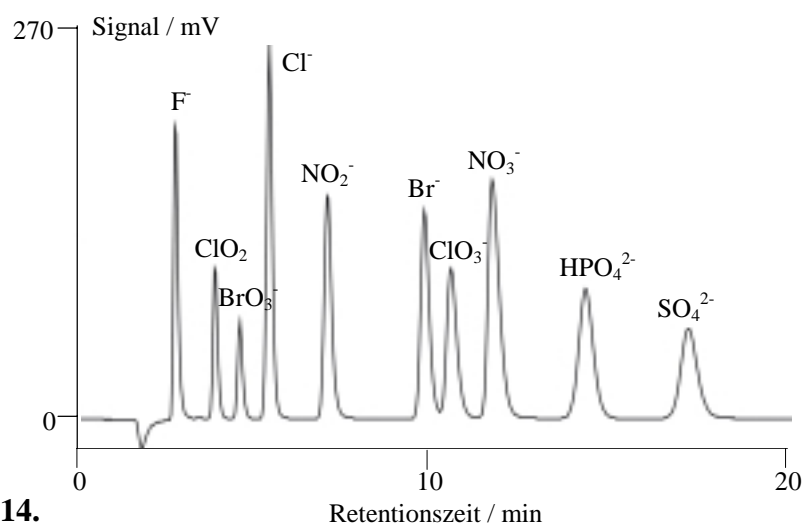
Kenndaten der Anionenaustauschersäule IonPac AS9-HC laut Hersteller [7].

Parameter	Einstellung
Grundgerüst	EVB/DVP- Core mit Latexbeschichtung
Funktionalität	Quartäre Ammoniumgruppen
Kapazität	190 $\mu\text{Mol/Säule}$
Partikeldurchmesser	9 μm
Dimension Säule	250 x 4 mm i.d.
Material Säulenkörper	PEEK

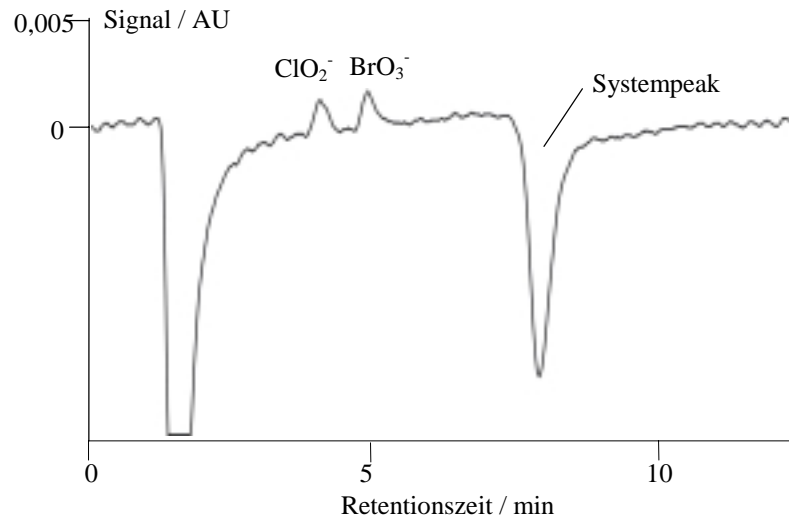
Die verwendete Vorsäule IonPac AG9-HC besteht aus dem oben genannten Material, unterscheidet sich von der Trennsäule AS9-HC lediglich durch ihre Größe von 50 x 4 mm.

9.2.2 Chromatogramme von Standardlösungen und Realproben

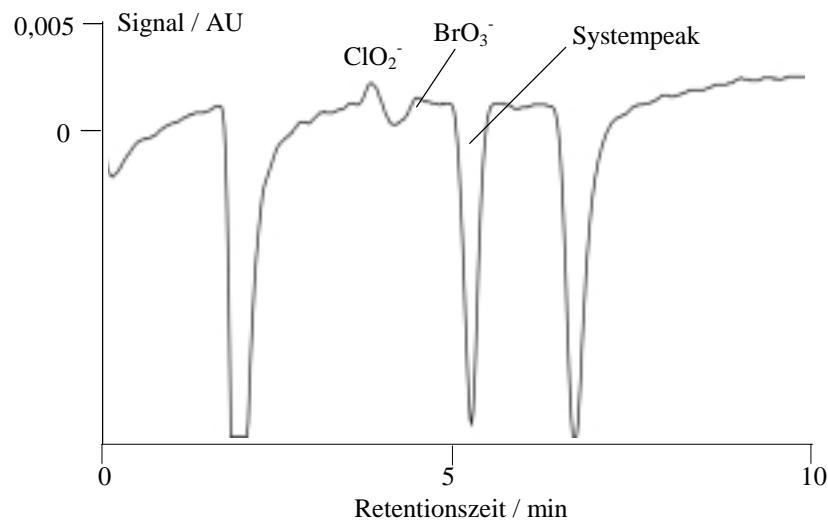
Es werden Chromatogramme zur Leitfähigkeitsdetektion der Standardanionen und zur photometrischen Detektion von Lösungen mit den Anionen Chlorit und Chlorat vorgestellt. Die erste Abbildung zeigt das Chromatogramm der Leitfähigkeitsdetektion einer Lösung mit Chlorit, Chlorat, Bromat und den sieben Standardanionen.

**Abbildung 9-14.**

Chromatogramm der LF-Detektion einer Standardlösung: 5 mg/L Fluorid, 10 mg/L Chlorit, 7,5 mg/L Chlorid, 10 mg/L Bromat, 15 mg/L Nitrit, 10 mg/L Sulfat, 20 mg/L Bromid, 20 mg/L Nitrat, 30 mg/L Orthophosphat, 20 mg/L Chlorat.

**Abbildung 9-15.**

Chromatogramm der VIS-Detektion einer Standardlösung: 25 $\mu\text{g/L}$ Chlorit und 5 $\mu\text{g/L}$ Bromat.

**Abbildung 9-16.**

Chromatogramm der VIS-Detektion einer Trinkwasserprobe, dotiert mit 25 $\mu\text{g/L}$ Chlorit und 5 $\mu\text{g/L}$ Bromat.

In den Abbildungen 9-15 und 9-16 sind Chromatogramme der photometrischen Detektion aufgezeichnet. Bei einer Retentionszeit von ca. 6 Minuten liegt ein Systempeak, der durch den Eluenten verursacht wird.

Besonders in der Abbildung 9-15 ist eine unruhige Basislinie zu erkennen. Durch den Natriumcarbonat-Eluenten gelangt Kohlendioxid (CO_2) in das Nachsäulenreaktionssystem. Die dabei entstehenden kleinen Blasen bleiben kurzfristig zwischen den Glaskugeln der

Reaktionsschleifen hängen und werden dann in die Küvette des Photometers gespült. Somit entsteht die wellenförmige Basislinie. Bei Realproben tritt ein weiterer Systempeak bei 8 Minuten auf, der durch hohe Konzentrationen an Standardanionen verursacht wird.

9.2.3 Bestimmung der Nachweisgrenzen

Für die Methode 2 werden die Nachweisgrenzen für Bromat und Chlorit in Reinstwasser und in Trinkwassermatrix bestimmt. Eine Auswertung zur Leitfähigkeitsdetektion erfolgt im nächsten Kapitel zur 3. Methode.

Tabelle 9-15.

Nachweisgrenzen (DIN 32645) der Anionen der photometrischen Detektion für Methode 2.

Anion	NWG in Reinstwasser	NWG in Trinkwasser
BrO_3^-	1,6 $\mu\text{g/L}$	3,7 $\mu\text{g/L}$
ClO_2^-	8,4 $\mu\text{g/L}$	11,4 $\mu\text{g/L}$

9.2.4 Bestimmung der Reproduzierbarkeit

Die Bestimmung der Reproduzierbarkeit für die LF-Detektion erfolgt ebenfalls im Rahmen der Methode 3. Zur Durchführung der Wiederholmessungen für eine Auswertung der photometrischen Detektion wird eine Lösung aus 50 $\mu\text{g/L}$ Chlorit und 10 $\mu\text{g/L}$ Bromat injiziert. Von den acht Wiederholmessungen werden die Peaks integriert und über die Flächen erfolgt die Bestimmung der relativen Standardabweichungen.

Tabelle 9-16.

Reproduzierbarkeit der Methode 2 für die photometrische Detektion.

Anion	RSD / % (n = 8)
	In Reinstwasser
ClO_2^-	6,24
BrO_3^-	10,3

9.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse für Methode 2

Die Kombination der DIONEX IonPac AS9-HC unter Verwendung eines Natriumcarbonat-Eluenten mit der Nachsäulenreaktion auf der Basis von Chlorpromazin eignet sich nur beschränkt für die Bestimmung von Bromat und Chlorit. Die hohen Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeiten belegen dies. Der Natriumcarbonat-Eluent ist Hauptverursacher dieser schlechten Kenndaten der Methode. Bei der Anwendung des Chlorpromazins als Nachsäulenreagenz sollte von einem Eluenten aus Natriumcarbonat abgesehen werden.

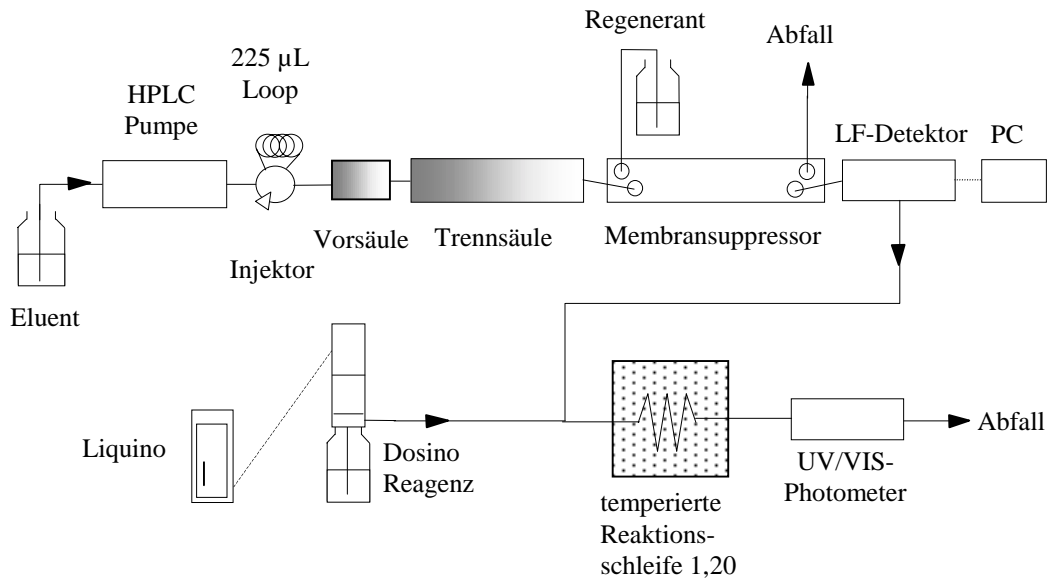
9.3 Methode 3: Einsatz der Anionenaustauschersäule IonPac AS9-HC in Kombination mit der Nachsäulenreaktion auf Basis von ortho-Dianisidin

Für die Methode 3 wird die Anionenaustauschersäule IonPac AS9-HC (DIONEX) und eine Nachsäulenreaktion mit ortho-Dianisidin (ODA) eingesetzt. Diese Methode wurde neben der Methode 1 im Rahmen der Teilnahme an dem Ringversuch (RV) der U.S. EPA verwendet. Die Durchführung des Ringversuches erfolgte im Zeitraum Oktober bis Dezember 1999. Er dient zur Verfahrensstandardisierung und der Einsatz einer Nachsäulenreaktion zur Bromatbestimmung für die Routineanalytik soll geprüft werden.

9.3.1 Aufbau der Methode und Bedingungen

Das Prinzip dieser Methode beruht auf den Vorschriften zum Ringversuch der U.S.EPA [8]. Hierbei wird die Trennung der Analyten über die Säule IonPac AS9-HC, Vorsäule AG9-HC und die anschließende Quantifizierung der Anionen Bromat, Bromid, Chlorit und Chlorat mittels Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression vorgeschrieben. Dabei soll die Empfindlichkeit des LF-Detektors so eingestellt sein, dass die genannten Analyten im $\mu\text{g/L}$ -Bereich detektierbar sind. Die Bestimmung der Standardanionen wie z.B. Chlorid oder Sulfat wird somit verhindert, da diese Anionen aufgrund höherer Konzentrationen im mg/L -Bereich Signale außerhalb des Messbereiches des Detektors ergeben (Die Peaks weisen keine Spitze auf). Die Bestimmung von Bromat ist mit der LF-Detektion aufgrund dessen schwachen Empfindlichkeit erst ab einer bestimmten Konzentration möglich. Unterhalb dieser Grenze soll die Bestimmung mit Hilfe der Nachsäulenreaktion und photometrischer Detektion erfolgen. Die Tabelle 9-19 im Kapitel 9.3.4 enthält die Daten zur Kalibration.. Entsprechend dieser Angaben wird die Kalibration für Bromat mit beiden Detektionen durchgeführt.

Für die Nachsäulenreaktion der Methode 3 wird die ortho-Dianisidinlösung als einziges Reagenz benötigt. Dementsprechend wird im Vergleich zu Methode 1 nur ein Dosino eingesetzt. Zur Durchmischung des Eluats und der ODA-Lösung dient eine 120 cm mit Glasperlen gefüllte Reaktionsschleife (DIONEX). Diese befindet sich in einem auf 60°C eingestellten Thermostaten. Das Reaktionsprodukt wird bei $\lambda = 450 \text{ nm}$ detektiert.

**Abbildung 9-17.**

Schematische Darstellung des Aufbaus der Methode 3.

Tabelle 9-17.

Chromatographische Bedingungen der Methode 3 nach U.S. EPA-Vorschrift [8].

Parameter	Einstellung
Trennsäule	IonPac AS9-HC
Vorsäule	IonPac AG9-HC
Eluent	9 mMol/L Na ₂ CO ₃
Flußrate	1,3 mL/min
Injektionsvolumen	225 µL
Detektion aller Anionen	LF-Detektion nach chem. Suppression
Suppressor Reagent	0,025 Mol/L H ₂ SO ₄
Range	100 µS/cm
Full Scale	20 µS/cm

Tabelle 9-18.

Bedingungen der Nachsäulenreaktion und VIS-Detektion der Methode 3 [8].

Parameter	Bedingungen
ODA-Reagenz	Ansatz nach U.S. EPA [8] ¹⁾
Flußrate	0,5 mL/min
Reaktionstemperatur	60°C
Detektion Bromat	VIS-Detektion
Wellenlänge	450 nm
Zelle	Durchflußzelle 8 mm

1) siehe Anhang: Ansetzen von Lösungen

Nach der Vorschrift der U.S. EPA wird für das Nachsäulenreagenz eine Flußrate von 0,7 mL/min beschrieben. Durch den Einsatz eines Dosino-Gerätes mit 5 mL Dosiereinheit ist eine Flußrate von 0,7 mL/min nicht möglich. Während des automatischen Befüllens der Dosiereinheiten wird der Fluß kurzzeitig unterbrochen und der Druck im System fällt kurzfristig. Dies äußert sich im Chromatogramm durch starke Schwankungen der Absorption. Nach dem Befüllen fördern die Dosino's automatisch die Lösung in das Reaktionssystem und die Grundlinie der photometrischen Detektion stellt sich innerhalb von 1 Minute ein. Bei einer Flußrate von 0,7 mL/min ist das Zeitfenster zwischen zwei Füllvorgängen zu klein für eine Bromatdetektion. Aus diesem Grund wird die Flußrate auf 0,5 mL/min gesenkt und weicht von der Vorschrift ab. Eine verbesserte Grundlinie durch die Verwendung eines Dosino's sollten den Verlust an Empfindlichkeit der Detektion durch eine geringere Menge an ODA kompensieren.

9.3.2 Proben des Ringversuches der U.S. EPA

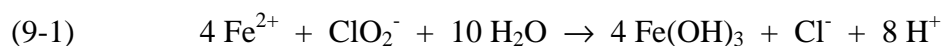
In diesem Abschnitt werden die Proben des Ringversuches der U.S. EPA bezüglich ihrer Matrix und Vorbehandlung beschrieben. Alle Proben wurden mit der Methode 1 und 3 vermessen. Die meisten Proben sind mit den anorganischen Desinfektionsnebenprodukten (disinfection by-products DBP's) Bromat, Chlorit und Chlorat versetzt worden.

RW-Proben	Reinstwasser dotiert mit DBP`s
BW-Proben	Trinkwasserproben dotiert mit DBP`s
TW-Proben	Chlorierte Oberflächengewässer dotiert mit DBP`s
STW-Proben	mit Chlordioxid behandelte Oberflächenwasserproben dotiert mit DBP`s

Alle Proben wurden von der U.S.EPA mit einem internen Standard versetzt. Die Zugabe von Dichloroacetat (DCA) zu allen Proben und den Standardlösungen ermöglicht die Bestimmung der Wiederfindungsraten (WFR %). Die Zugabe eines internen Standards ermöglicht die Beobachtung der Empfindlichkeit eines Analysengerätes, genauer gesagt eine Drift der Basislinie über einen längeren Zeitpunkt wird erkennbar. Über die Fläche des internen Standards wird zusätzlich eine reproduzierbare Injektion überprüft. Da alle Proben nur einmal injiziert werden, können über die Wiederfindungsrate von DCA Fehler aufgedeckt werden (z.B. nicht vollständig gefüllte Probeschleife). Nach Auftreten eines Injektionsfehlers kann die Messung der Probe wiederholt werden.

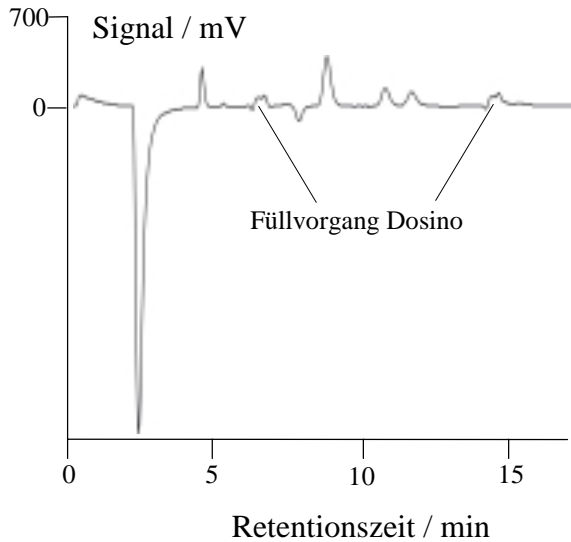
Probenaufarbeitung

Eine Probenaufarbeitung wird nur bei den STW-Proben durchgeführt. Alle anderen Proben werden direkt injiziert. Die Probenaufarbeitung bei den STW-Proben dient zur Abtrennung hoher Konzentrationen an natürlichem Chlorit, die eine Interferenz bei der Bromatbestimmung darstellen. Zur Chloriteliminierung wird ein Teil der Probe mit Salpetersäure (HNO₃) versetzter Eisen(II)-sulfatlösung (FeSO₄) behandelt. Hierbei wird das Chlorit zu Chlorid reduziert [8].

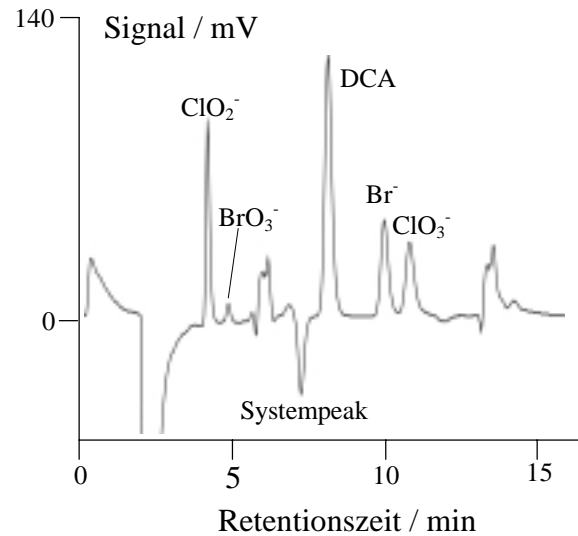


9.3.3 Chromatogramme von Standardlösungen und Realproben

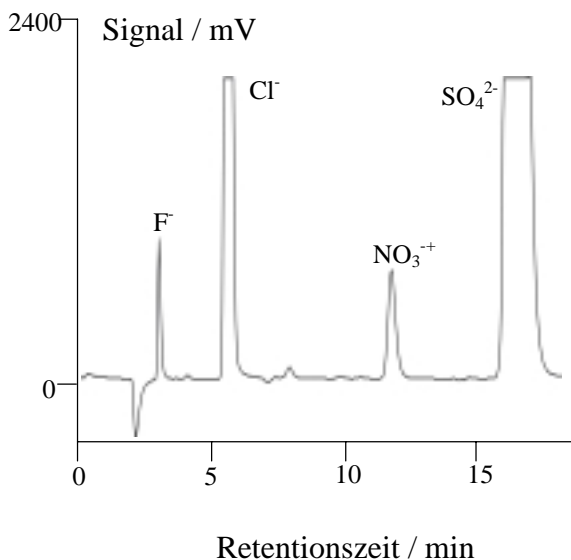
Zunächst werden Chromatogramme zur LF-Detektion aufgeführt. Wie schon zu Beginn erwähnt, wird die Empfindlichkeit des LF-Detektors für die Bestimmung der Analyten im µg/L-Bereich eingestellt. Eine Quantifizierung der Standardanionen im mg/L-Bereich wie bei Methode 1 entfällt.

**Abbildung 9-18.**

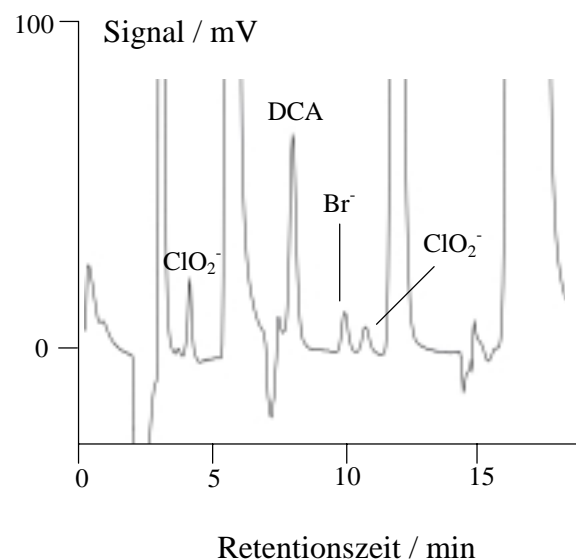
Chromatogramm der LF-Detektion einer Kalibrationslösung: 200 µg/L Chlorit, 40 µg/L Bromat, 200 µg/L Bromid und 200 µg/L Chlorat.

**Abbildung 9-19.**

Vergrößerung der Abbildung 9-18.

**Abbildung 9-20.**

Chromatogramm der LF-Detektion der Ringversuchsprobe STW-1 (U.S. EPA).

**Abbildung 9-21.**

Vergrößerung der Abbildung 9-20.

Der negative Systempeak bei 7,2 Minuten wird durch den Carbonat-Eluenten hervorgerufen. Weiterhin treten bei 7 – 8 Minuten und 14 – 15 Minuten Schwankungen der Grundlinie auf. Diese werden durch Druckschwankungen im System hervorgerufen, wenn im Dosino des

Nachsäulensystemes der automatische Füllvorgang abläuft. Wie in Abbildung 9-19 zu erkennen ist, treten dadurch keine Interferenzen mit den Analyten auf. Bromat eluiert vor dem Chloridsignal. So tritt keine Überlagerung des Bromatpeaks durch hohe Chloridkonzentrationen auf. Die Signale für Bromid und Chlorat können ebenfalls interferenzfrei integriert werden. Die nächsten Abbildungen zeigen Chromatogramme der photometrischen Detektion.

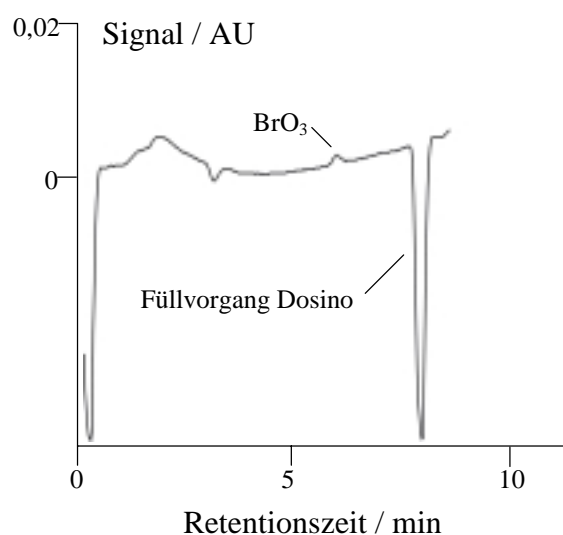


Abbildung 9-22.

Chromatogramm der VIS-Detektion einer Kalibrationslösung mit 5 µg/L Bromat.

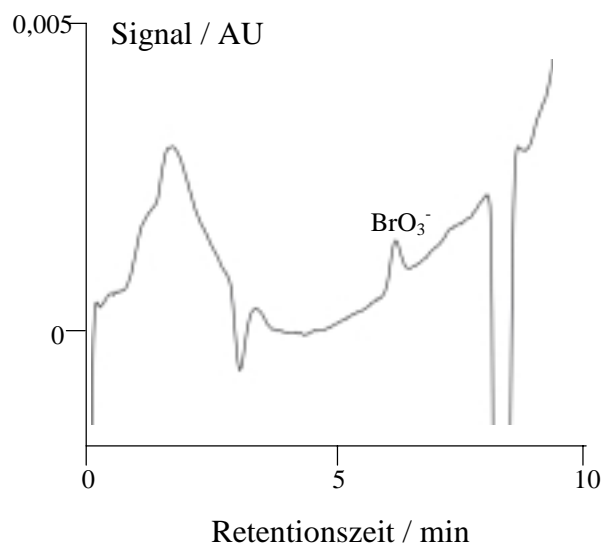


Abbildung 9-23.

Vergrößerung der Abbildung 9-22.

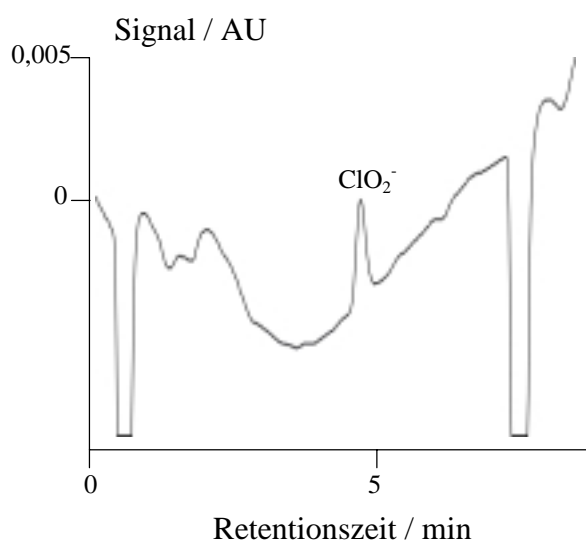


Abbildung 9-24.

Chromatogramm der VIS-Detektion der Ringversuchsprobe STW-1 (U.S. EPA) mit mit 96 µg/L Chlorit

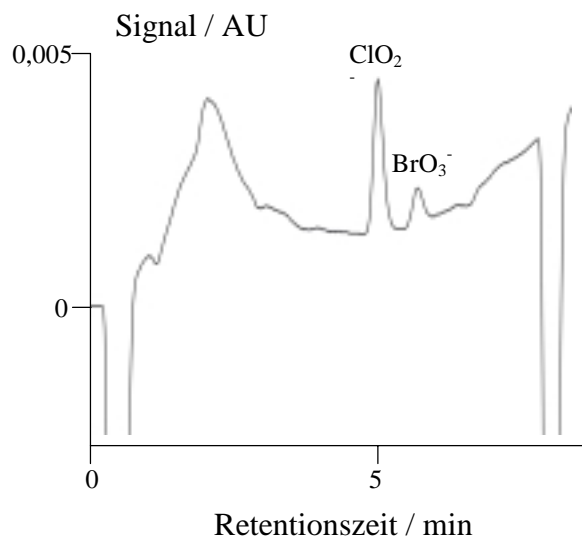


Abbildung 9-25.

Chromatogramm der VIS-Detektion der Ringversuchsprobe STW-4 (U.S. EPA) 114 µg/L Chlorit und 25 µg/L Bromat

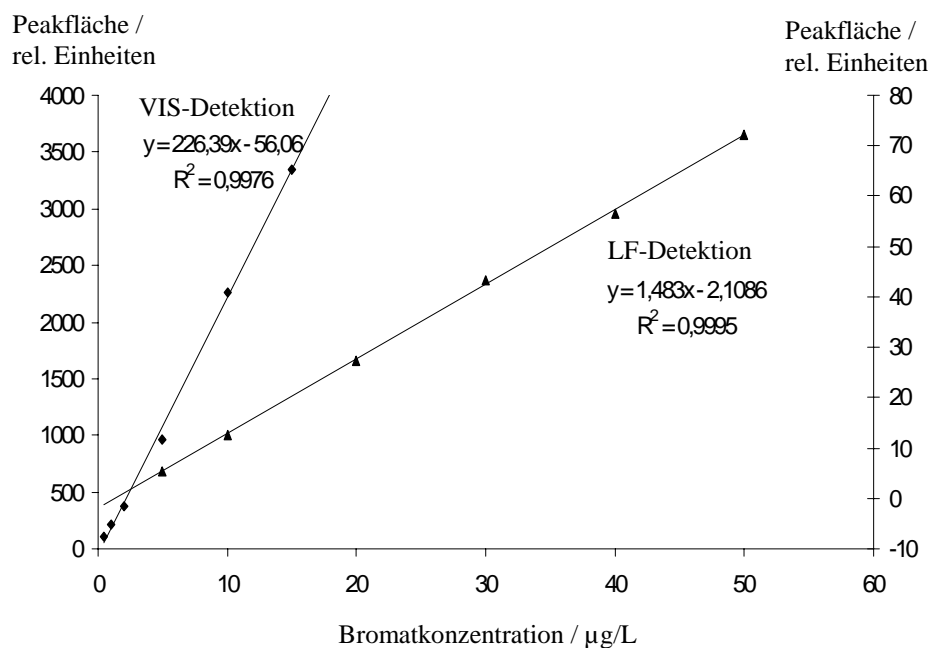
9.3.4 Kalibration und Bestimmung der Nachweisgrenzen

Wie schon in Kapitel 9.3.1 beschrieben, ist für diese Methode eine Kalibration der LF-Detektion für die vier Analyten Bromat, Bromid, Chlorit und Chlorat und eine Kalibration der photometrischen Detektion für Bromat vorgesehen. Die Kalibrationsgrenzen sind in Tabelle 9-19 aufgeführt. Weitere Daten sind im Anhang (Kapitel 13.5) enthalten. Nach U.S. EPA Vorschrift wird für die Kalibration pro Messpunkt eine Messung ($m = 1$) durchgeführt [8].

Tabelle 9-19.

Konzentrationsbereiche der Analyten für die Kalibration der Methode 3 (LF- und VIS-Detektion) [8].

Analytion	Meßpunkte der Kalibration	
	LF-Detektor / $\mu\text{g/L}$	VIS-Detektor / $\mu\text{g/L}$
Bromat	5, 10, 20, 30, 40, 50	0,5, 1, 2, 5, 10, 15
Bromid	5, 15, 25, 75, 200, 500	-
Chlorit	5, 15, 25, 75, 200, 500	-
Chlorat	5, 15, 25, 75, 200, 500	-



■ Meßpunkt VIS-Detektion; ▲ Meßpunkt LF-Detektion

Abbildung 9-26.

Kalibrationsgeraden der LF-Detektion und VIS-Detektion für Bromat.

Die Steigung einer Kalibrationsgerade ist ein Maß für die Empfindlichkeit einer Methode. Die Kalibrationsgerade der photometrischen Detektion weist eine wesentlich stärkere Steigung als die der LF-Detektion auf.

Nach der Kalibration folgt die Bestimmung der Nachweisgrenzen aller Analyten analog den Methoden 1 und 2. Aus diesem Grund werden an dieser Stelle nur die Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 9-20.

Nachweisgrenzen für Analyten der Methode 3.

Anion	NWG mit LF-Detektion / $\mu\text{g/L}$	NWG mit VIS-Detektion / $\mu\text{g/L}$
Chlorit	5,8	-
Bromat	1,1	0,7
Bromid	6,5	-
Chlorat	7,3	-

9.3.5 Bestimmung der Reproduzierbarkeit

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Methode wird für die LF-Detektion eine Lösung bestehend aus 50 $\mu\text{g/L}$ Chlorit, 10 $\mu\text{g/L}$ Bromat, 15 $\mu\text{g/L}$ Bromid und 15 $\mu\text{g/L}$ Chlorat injiziert. Für die photometrische Detektion wird zu diesem Zweck eine Standardlösung mit 1 $\mu\text{g/L}$ Bromat verwendet.

Tabelle 9-21.

Standardabweichungen der LF- und VIS-Detektion für Methode 3.

Analyt	LF-Detektion	VIS-Detektion
	RSD / % (n = 8)	RSD / % (n = 8)
Chlorit	9,89	-
Bromat	12,2	7,6
Bromid	16,1	-
Chlorat	13,3	-

9.3.6 Einsatz eines „Delivery Moduls“ zur pneumatischen Förderung des Nachsäulenreagenzes ODA

Zur Förderung von Nachsäulenreagenzien werden neben pneumatischen Schlauchpumpen Vorratsgefäße eingesetzt, die mittels Überdruck die Lösung in das Reaktionssystem fördern. Anhand der Methode 3 wird ein solches Delivery Modul mit pneumatischem Regler verwendet. Die Flußrate der zu fördernden Flüssigkeit wird mit einem Durchflußmesser kontrolliert. Ziel der Messungen von Bromatstandardlösungen ist die Bestimmung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Damit wird ein Vergleich zu Messungen mit den Dosino's durchgeführt

Tabelle 9-22.

Bedingungen für Nachsäulenreaktion mit pneumatischem „Delivery Modul“.

Parameter	Einstellung
Flußrate ODA-Lösung	0,5 mL/min
Druckgas	Argon
Druck	70 psi

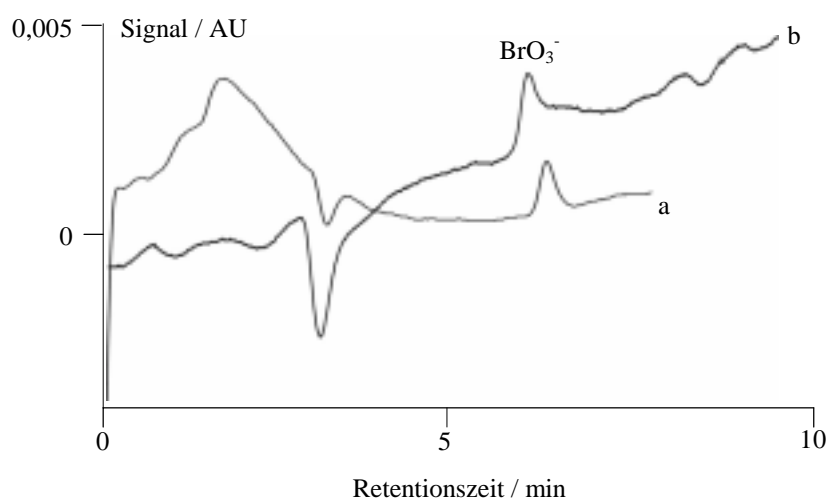


Abbildung 9-27.

Chromatogramme der VIS-Detektion einer 10 µg/L Bromatlösung mit a: Dosino und b: „Delivery Modul“.

Tabelle 9-23.

Signal-Rausch-Verhältnisse der in Abbildung 9-27 abgebildeten Bromatsignale.

Pumpen- system	Mittelwert Peakhöhe / mV (m = 3)	S Peakhöhe / mV	Mittelwert Rauschen / mV (m = 3)	S Rauschen / mV	S/N- Verhältnis
a	171	7,9	12,1	1,2	14 : 1
b	119	6,79	9	0,61	13 : 1

Angabe der Daten in mV aufgrund der Datenaufnahme mit Metrowin 1.44. Für die Beschriftung der Achse des Chromatogrammes wurde die Absorption am Photometer abgelesen.

- a Dosino
b Delivery Modul

Die Signal-Rausch-Verhältnisse der beiden Messungen unterscheiden sich geringfügig. Das Chromatogramm aufgenommen unter Einsatz des Dosino's zeigt zu Beginn ein Ansteigen der Grundlinie, welche bis zum Injektionspeak wieder gefallen ist. Dieser Effekt tritt unter Anwendung des Delivery Moduls nicht auf. Hierbei ist allerdings ein Ansteigen der Grundlinie nach dem Bromatpeak zu erkennen.

9.3.7 Zusammenfassung der Ergebnisse für Methode 3

Die Methode 3 ermöglicht die simultane Bestimmung von Bromid und den drei DBP's Chlorit, Chlorat und Bromat. Analog zu Methode 1 können hier unabhängig von der Desinfektionsart die toxischen anorganischen Nebenprodukte der Desinfektion bestimmt werden. Die Nachweisgrenzen für Bromat bei der Leitfähigkeitsdetektion von 1,1 µg/L und für die photometrische Detektion mit 0,7 µg/L wird den geforderten Nachweisgrenzen gerecht und liegt etwas geringer als bei Methode 1. Die Analysenzeit beträgt ohne eine Probenaufarbeitung 20 Minuten. Kommen in der Probe hohe Chloritkonzentrationen vor, muß Chlorit erst eliminiert werden, damit eine Spurenbestimmung von Bromat mittels der photometrischen Detektion möglich wird. Durch die Kapazität der Säule von 190 µMol/Säule wird die Injektion einer Probemenge von 225 µL möglich. Dabei kann auf eine Spuren-Matrix-Trennung bezüglich Chlorid verzichtet werden. Leider reicht die Kapazität der Säule nicht aus um hohe Konzentrationen an Standardanionen bestimmen zu können. Ein wesentlicher Vorteil dieser Säule bietet die Elutionsreihe. Bromat eluiert vor dem Chlorid.

Somit treten bei der Bromatbestimmung keine Interferenzen durch eine Peaküberlagerung von Chlorid auf.

Bei dieser Methode ist für die Nachsäulenreaktion nur eine Lösung notwendig. Entsprechend wird nur ein Dosino eingesetzt. Der Einsatz eines Vorratsgefäßes mit Ventil zur pneumatischen Beförderung des Reagenzes bedeutet keine Empfindlichkeitssteigerung.

Eine wichtige Bedingung für die Bromatentstehung ist die Anwesenheit von Bromid in Wasser. Diese Methode ermöglicht zusätzlich die quantitative Bestimmung von Bromid. So können Wasser vor einer Ozonisierung auf Bromid überprüft werden, ohne dass eine weitere Methode notwendig wird.

9.4 Methode 4: Einsatz der Anionenaustauschersäule P 160497 I DMEA in Kombination mit der Nachsäulenreaktion auf Basis von ortho-Dianisidin

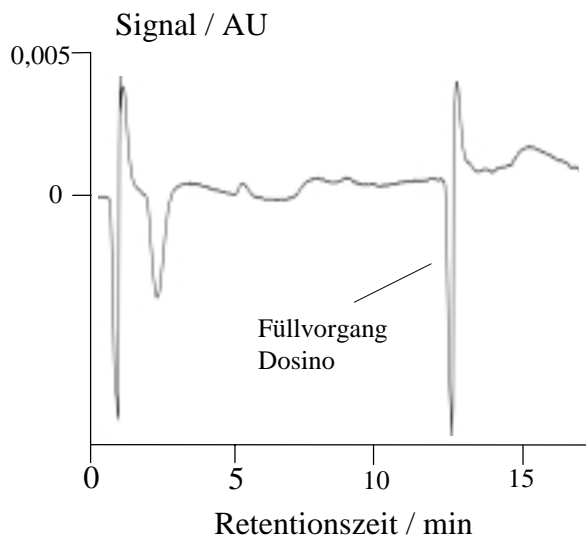
Für Methode 4 wird die hochkapazitive Anionenaustauschersäule P160497 I DMEA, beschrieben in Methode 1, und die Nachsäulenreaktion mit ortho-Dianisidin verwendet.

9.4.1 Aufbau der Methode und Bedingungen

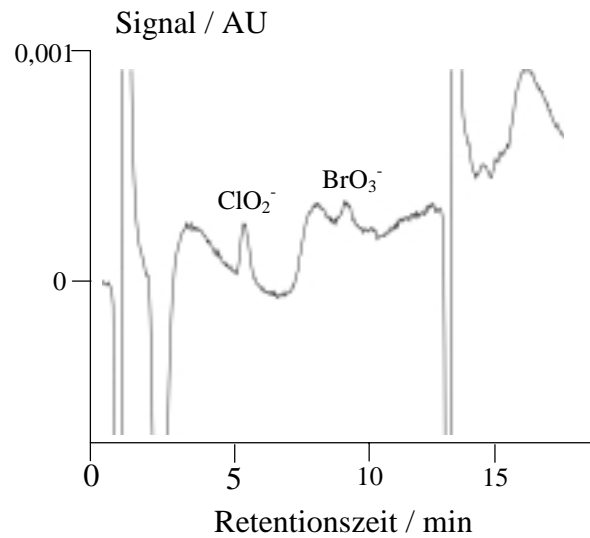
Für den chromatographischen Teil der Methode und Leitfähigkeitsdetektion werden die Bedingungen der Methode 1 (Tabelle 9-1) übernommen. Entsprechend wird das Reaktionssystem mit ortho-Dianisidin (ODA) nach Methode 3 (Abbildung 9-17 und Tabelle 9-18) aufgebaut und eingesetzt. Lediglich die Flußrate der ODA-Lösung muß verändert werden. Bromat eluiert unter Anwendung der P 160497 I DMEA bei 8,4 Minuten (LF-Detektion) und nach der Reaktion mit ODA bei 9,6 Minuten (VIS-Detektion). Wie schon bei anderen Methoden beschrieben, verursacht das automatische Befüllen der Dosino's Schwankungen der Grundlinie. Bei einer Flußrate von 0,7 mL/min (nach Vorschrift der U.S. EPA [8]) wird der Bromatpeak an der linken Flanke gestört. Deshalb wird die Flußrate bis auf 0,4 mL/min gesenkt. Eine Erhöhung der Flußrate kann aufgrund des Gegendruckes aus dem chromatographischen System nicht durchgeführt werden.

9.4.2 Chromatogramme von Standardlösungen und Realproben

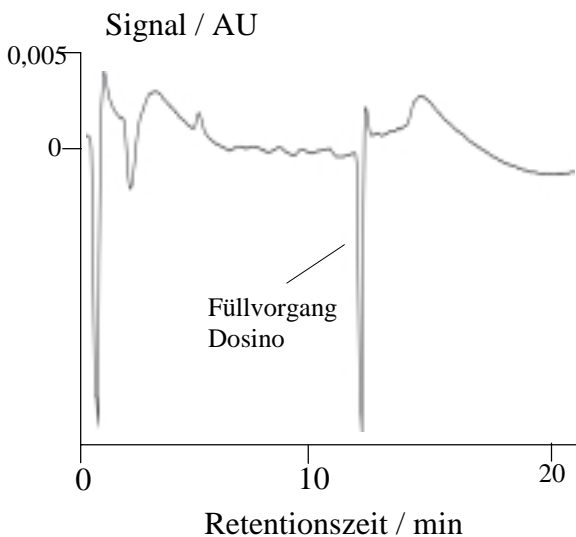
Chromatogramme der Leitfähigkeitsdetektion sind dem Kapitel 9.1 zu entnehmen. An dieser Stelle werden Chromatogramme der VIS-Detektion von Standardlösungen und Trinkwasserproben, dotiert mit Chlorit und Bromat, gezeigt.

**Abbildung 9-28.**

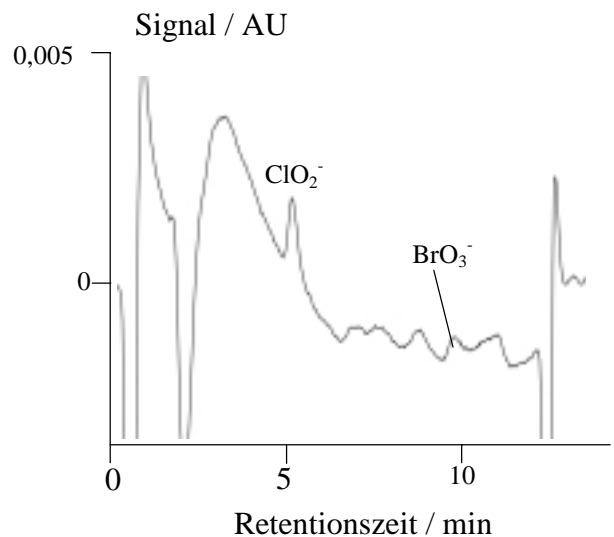
Chromatogramm der VIS-Detektion einer Standardlösung: 2 µg/L Chlorit und 0,5 µg/L Bromat in Reinstwasser.

**Abbildung 9-29.**

Vergößerung der Abbildung 9-28.

**Abbildung 9-30.**

Chromatogramm der VIS-Detektion einer Trinkwasserprobe dotiert mit 5 µg/L Chlorit und 1 µg/L Bromat.

**Abbildung 9-31.**

Vergößerung der Abbildung 9-30.

9.4.3. Kalibration und Bestimmung der Nachweisgrenze

Für die photometrische Detektion erfolgt eine Kalibration in Reinstwasser und eine Kalibration in Trinkwasser.

Tabelle 9-24.

Kalibrationsdaten für Methode 4.

Anion	Meßpunkte der Kalibration in Reinstwasser	Meßpunkte der Kalibration in Trinkwasser
BrO ₃ ⁻	0,25; 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 25	1; 2; 5; 10; 20; 25
ClO ₂ ⁻	1; 2; 5; 10; 20; 50; 100	5; 10; 20; 50; 100

Die Nachweisgrenze wird analog der vorherigen Methoden berechnet.

Tabelle 9-25.

Nachweisgrenzen der Analytione der photometrischen Detektion für Methode 4.

Anion	NWG in Reinstwasser / µg/L	NWG in Trinkwasser / µg/L
BrO ₃ ⁻	0,2	0,9
ClO ₂ ⁻	0,7	3,7

9.4.4 Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Methode

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Methode wird eine Standardlösung bestehend aus 50 µg/L Chlorit und 10 µg/L Bromat eingesetzt und mehrmals injiziert.

Tabelle 9-26.

Relative Standardabweichungen für Methode 4.

Anion	RSD / % (n = 8)
BrO ₃ ⁻	10,6
ClO ₂ ⁻	7,2

9.4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse für Methode 4

Analog der Methode 1 kann durch Einsatz der hochkapazitiven Anionenaustauschersäule P 160497 I DMEA mit Methode 4 eine Untersuchung auf die Standardanionen und die Desinfektionsnebenprodukte durchgeführt werden. Die Ergebnisse für die Leitfähigkeitsdetektion können der Methode 1 entnommen werden, denn hier wurde mit der gleichen Trennsäule und zu den selben Bedingungen gearbeitet. Mit dem Reaktionssystem basierend auf ortho-Dianisidine werden hier sehr niedrige Nachweisgrenzen für Bromat erreicht. Die Nachweisgrenzen der Methode 1 mit dem Chlorpromazin-Reagenz liegen aber ebenfalls im ng/L-Bereich.

Die Analysendauer beträgt 30 Minuten und eine Probenaufarbeitung ist nicht notwendig.

9.5 Methode 5: Einsatz der Anionenaustauschersäule P 160497 I DMEA in Kombination mit der Nachsäulenreaktion auf Basis von Tribromid

Mit den Methoden 5 und 6 werden die Ergebnisse zu einer weiteren Nachsäulenreaktion präsentiert. Wie in Kapitel 5 beschrieben, wird das Bromat bei Anwesenheit von Bromwasserstoffsäure (HBr) und Salpetriger Säure (HNO₂) zum Tribromid (Br₃⁻) umgesetzt und photometrisch detektiert. Für Methode 5 wird die selbstsynthetisierte Anionenaustauschersäule P 160497 I DMEA verwendet.

9.5.1 Aufbau der Methode und Bedingungen

Die Bedingungen der chromatographischen Komponente dieser Methode einschließlich Leitfähigkeitsdetektion werden der Methode 1 entnommen.

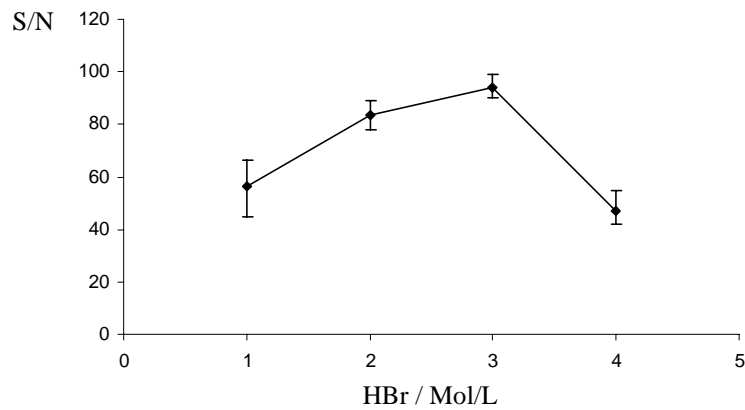
Für die Nachsäulenreaktion werden Bromwasserstoffsäure (HBr) und Natriumnitritlösung (NaNO₂) eingesetzt, die mittels zwei Dosino`s mit dem Eluat aus der Leitfähigkeitsdetektion vermischt werden. Mit Hilfe der Daten aus den Veröffentlichungen zum Tribromidsystem werden die Konzentrationbereiche für beide Reagenzien ausgewählt und optimiert [9-11]. Die beiden Reagenzien und das Eluat werden gleichzeitig über ein Mischungskreuz aus PEEK zusammengeführt und in einer 120 cm langen Reaktionsschleife, gefüllt mit Glasperlen, bei einer Temperatur von 60°C vermischt. Das Reaktionsprodukt wird photometrisch bei einer Wellenlänge von $\lambda = 267$ nm detektiert.

Die Optimierung der Konzentration der HBr-Lösung und der NaNO₂-Lösung und deren Flußrate erfolgt zu den in Tabelle 9-27 angegebenen Daten. Diese Optimierung erfolgt durch aufeinanderfolgendes Verstellen der einzelnen Parameter.

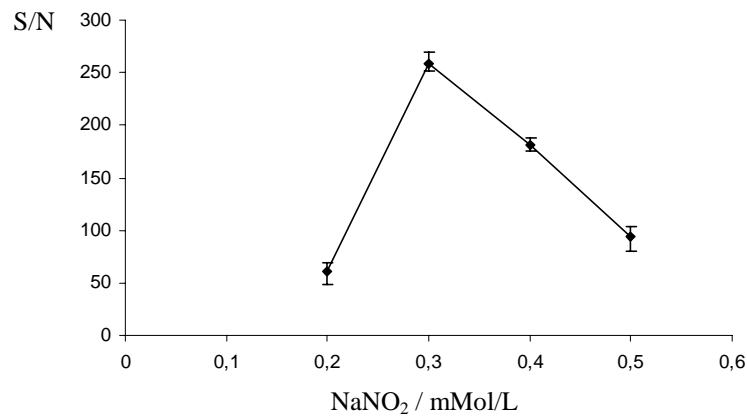
Tabelle 9-27

Daten der Optimierung für Methode 5.

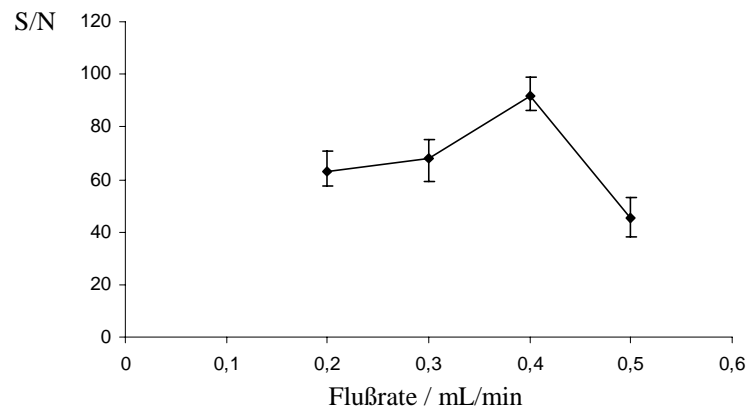
Parameter	Werte der Optimierung
c HBr-Lösung	1; 2; 3; 4 Mol/L
c NaNO ₂ -Lösung	0,2; 0,3; 0,4; 0,5 mMol/L
Flußrate	0,2; 0,3; 0,4; 0,5 mL/min

**Abbildung 9-32.**

Optimierung der HBr-Konzentration; 0,3 mMol/L NaNO₂, Flußrate 0,4 mL/min (Je Messpunkt sind die Abweichungen für 3 Wiederholmessungen eingezeichnet)

**Abbildung 9-33.**

Optimierung der NaNO₂-Konzentration; 2 Mol/L HBr, Flußrate 0,4 mL/min (Je Messpunkt sind die Abweichungen für 3 Wiederholmessungen eingezeichnet).

**Abbildung 9-34.**

Optimierung der Flußrate; 0,3 mMol/L NaNO₂, 3 Mol/L HBr. (Je Messpunkt sind die Abweichungen für 3 Wiederholmessungen eingezeichnet).

Nach der Optimierung ergeben sich für die Nachsäulenreaktion folgende Bedingungen:

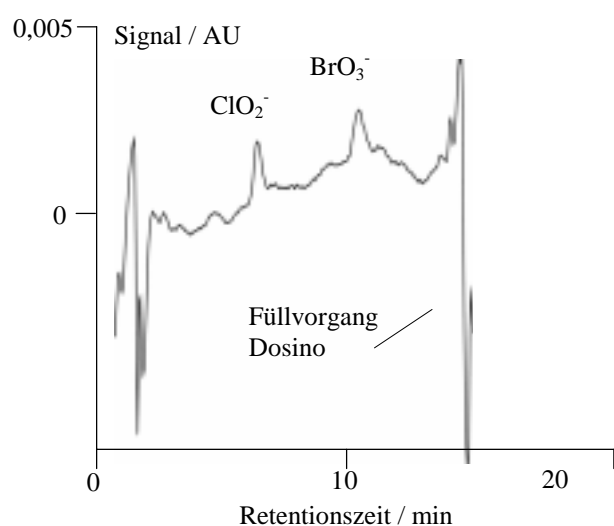
Tabelle 9-28.

Bedingungen der Nachsäulenreaktion für Methode 5.

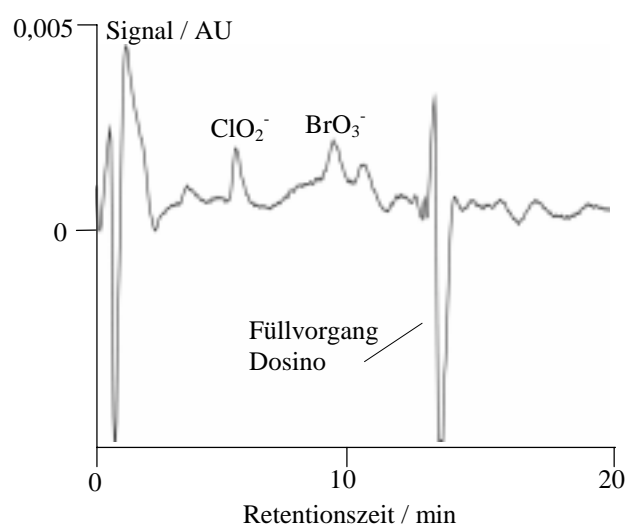
Parameter	Einstellung
c (HBr)	3 Mol/L
Flußrate	0,4 mL/min
c (NaNO ₂)	0,3 mMol/L
Flußrate	0,4 mL/min
Reaktionstemperatur	60 °C
Detektion	photometrisch
Wellenlänge	267 nm

9.5.2. Chromatogramme von Standardlösungen und Realproben

Die folgenden Abbildungen zeigen Chromatogramme der photometrischen Detektion nach der Reaktion des Eluates mit HBr und NaNO₂ einer Standardlösung mit Chlorit und Bromat und einer dotierten Trinkwasserprobe.

**Abbildung 9-35.**

Chromatogramm der VIS-Detektion einer Standardlösung: 20 µg/L Chlorit und 20 µg/L Bromat.

**Abbildung 9-36.**

Chromatogramm einer VIS-Detektion einer Trinkwasserprobe dotiert mit 20 µg/L Chlorit und 20 µg/L Bromat.

9.5.3 Bestimmung der Nachweisgrenze

Für die Methode 5 werden je eine Kalibration in Reinstwasser und in Trinkwasser durchgeführt. Die Konzentrationen der Standards liegen mit 6 Meßpunkten zwischen 10 und 100 µg/L.

Tabelle 9-29.

Kalibrationsdaten für Methode 5.

Anion	Meßpunkte
BrO ₃ ⁻	10, 20, 30, 40, 50
ClO ₂ ⁻	10, 20, 30, 40, 50

Tabelle 9-30.

Nachweisgrenzen für Analyten der VIS-Detektion für Methode 5.

Anion	NWG in Reinstwasser	NWG in Trinkwasser
BrO ₃ ⁻	0,8 µg/L	2,0 µg/L
ClO ₂ ⁻	2,2 µg/L	4,7 µg/L

9.5.4 Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Methode

Zur Bestimmung der Standardabweichungen wird ein Bromatstandard mit einer Konzentration von 10 µg/L mehrmals injiziert, die Peakflächen bestimmt und die relative Standardabweichung berechnet.

Tabelle 9-31.

Relative Standardabweichung für VIS-Detektion der Methode 5.

Anion	RSD / % (n = 8) in Reinstwasser	RSD / % (n = 8) in Trinkwasser
BrO ₃ ⁻	7,5	11,3

9.5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse für Methode 5

Das Nachsäulenreaktionssystem auf der Basis von Tribromid kann für die photometrische Bestimmung von Bromat, aber auch von weiteren Oxohalogeniden eingesetzt werden. Die Autoren der Veröffentlichungen zum Tribromidsystem setzten zur Herstellung von HBr und HNO₂ Membransuppressoren ein. Bei der Methode 5 werden die Lösungen direkt aus Vorratgefäßen dem Eluat zugeführt. Dies wird ein Grund sein, warum die Nachweisgrenzen der Autoren von z.B. 0,35 µg/L für Bromat [11] geringer ausfällt. Der Einsatz der Lösungen mit den Dosino`s erweist sich also als nachteilig bezüglich der Nachweisgrenze, sind aber bedeutend für eine praktischere Anwendung.

9.6 Methode 6: Einsatz der Anionenaustauschersäule IonPac AS9-HC in Kombination mit der Nachsäulenreaktion auf Basis von Tribromid

Die Methode 6 baut auf der chromatographischen Trennung der Analyten mittels der IonPac AS9-HC Trennsäule und der Nachsäulenreaktion mit Tribromid auf.

9.6.1 Aufbau der Methode und Bedingungen

Die Bedingungen der chromatographischen Trennung werden von Methode 2, die der Nachsäulenreaktion der Methode 5 entnommen und miteinander kombiniert.

9.6.2 Chromatogramme von Standardlösungen und Realproben

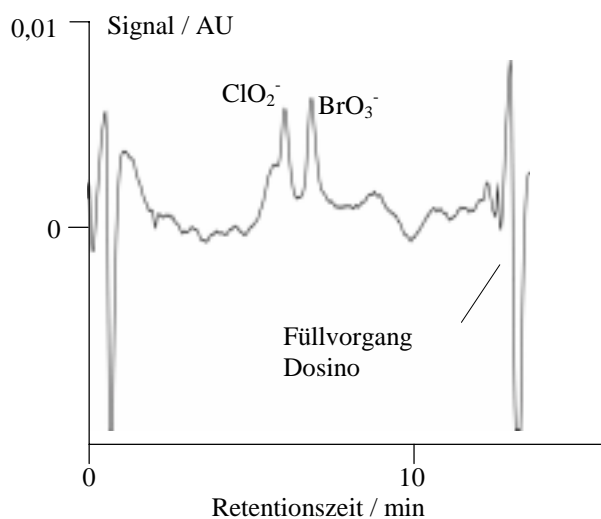


Abbildung 9-37.

Chromatogramm der VIS-Detektion einer Standardlösung mit 50 $\mu\text{g/L}$ Chlorit und 50 $\mu\text{g/L}$ Bromat.

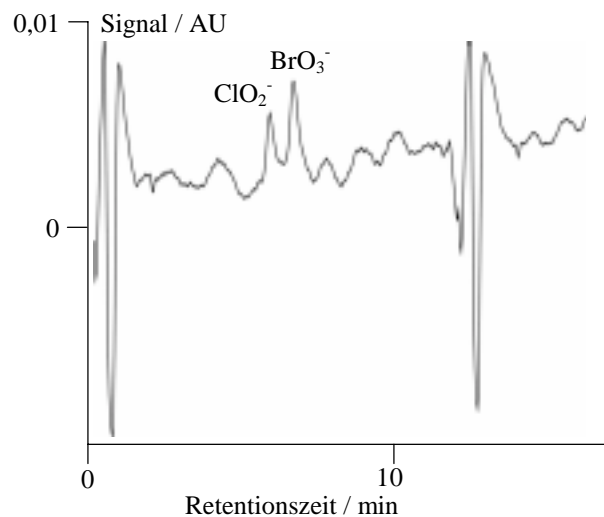


Abbildung 9-38.

Chromatogramm der VIS-Detektion einer Trinkwasserprobe dotiert mit 50 $\mu\text{g/L}$ Chlorit und 50 $\mu\text{g/L}$ Bromat.

9.6.3 Bestimmung der Nachweisgrenzen

Eine Kalibration wird entsprechend der Methode 5 durchgeführt und die Berechnung der Nachweisgrenzen ergibt die folgenden Ergebnisse.

Tabelle 9-32.

Nachweisgrenzen der VIS-Detektion für Methode 6.

Anion	NWG in Reinstwasser	NWG in Trinkwasser
BrO ₃ ⁻	3,3 µg/L	5,7 µg/L
ClO ₂ ⁻	5,7 µg/L	6,7 µg/L

9.6.4 Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Methode

Analog zur Methode 5 wird für die Bestimmung der Standardabweichung eine Lösung bestehend aus 10 µg/L Bromat mehrmals injiziert und die relative Standardabweichung der Peakflächen berechnet.

Tabelle 9-33.

Relative Standardabweichung für VIS-Detektion der Methode 6.

Anion	RSD / % (n = 8) in Reinstwasser	RSD / % (n = 8) in Trinkwasser
BrO ₃ ⁻	26,5	33,2

9.6.5 Zusammenfassung der Ergebnisse für Methode 6

Anhand der Abbildungen 9-37 und 9-38 und der hohen Standardabweichungen ist zu erkennen, dass die Methode 6 keine reproduzierbaren Ergebnisse liefert. Die starken Schwankungen der Grundlinie lassen darauf zurückführen, dass der Carbonat-Eluent das Tribromid-System stört. Die Nachweisgrenzen ermöglichen keine Bestimmung von Bromat im gewünschten unteren µg/L-Bereich.

9.7 Vergleich der Methoden mit Nachsäulenreaktion

Die Ergebnisse aller sechs Methoden werden in diesem Abschnitt miteinander verglichen. Dabei ist es von Interesse, die Nachsäulenreaktionen für die Bromatbestimmung hinsichtlich ihrer Nachweisgrenzen, Handhabung und Routinefähigkeit zu betrachten. Eine hochkapazitive, selbstsynthetisierte Anionenaustauschersäule wird mit einer kommerziell erhältlichen hochkapazitiven Anionenaustauschersäule verglichen.

Ziel einer Methodenoptimierung ist es, die Analysenzeit zu verringern und die Empfindlichkeit der Methode zu steigern. Oft erweist es sich aber als sinnvoller, neuere Methoden zu entwickeln. Mittels der Durchführung der in diesem Kapitel beschriebenen Methoden soll überprüft werden, ob die Leitfähigkeitsdetektion für die Bromatbestimmung durch eine Nachsäulenreaktion mit anschließender photometrischer Detektion ersetzt werden sollte.

9.7.1 Vergleich der Nachsäulenreaktionen

Die weiterentwickelte Nachsäulenreaktion auf der Basis von Chlorpromazin wird hier unter Einsatz der automatisierbaren Büretten „Dosino“ optimiert und für die Analyse der Ringversuchsproben der U.S. EPA eingesetzt (Methode 1). Diese Proben unterschiedlicher Matrix werden auch mit Methode 3, aufbauend auf der Säule IonPac AS9-HC und ortho-Dianisidin als Nachsäulenreagenz, gemessen. Die dritte Nachsäulenreaktion, bei der Bromat zum Tribromid umgewandelt wird, wird ebenfalls mit beiden verwendeten Anionenaustauschern kombiniert und anhand von Standardlösungen und Realproben getestet. Um einen direkten Vergleich anhand von Nachweisgrenzen durchführen zu können, werden alle drei Systeme mit beiden Säulen kombiniert. Die folgende Tabelle faßt die Ergebnisse der Nachsäulenreaktionen in Verbindung mit der Anionenaustauschersäule P 160497 I DMEA zusammen (dies entspricht den Methoden 1, 4 und 5).

Tabelle 9-33.

Zusammenfassung der Ergebnisse der photometrischen Detektionen für die Nachsäulenreaktionen mit P 160497 I DMEA.

Nachsäulenreaktionstyp (Methode)	NWG für Bromat in	Relative Standardabweichung
	Reinstwasser / Trinkwasser	Reinstwasser / Trinkwasser
CHP (Methode 1)	0,1 µg/L / 0,7 µg/L	2,6 % / 3,2 %
ODA (Methode 4)	0,2 µg/L / 0,9 µg/L	10,6 % / -
Br ₃ ⁻ (Methode 5)	0,8 µg/L / 2,0 µg/L	7,5 % / 11,3 %

Sowohl für die Nachweisgrenzen als auch für die relativen Standardabweichungen werden mit der Nachsäulenreaktion auf Basis von Chlorpromazin die besten Ergebnisse erreicht.

9.7.2 Vergleich der Trennsäulen

Die Anionenaustauschersäule P 160497 I DMEA wurde im Arbeitskreis von Seubert synthetisiert. Sie weist eine Kapazität von 715 µMol/Säule auf und erlaubt damit die Injektion eines großen Probevolumens ohne Probenaufarbeitung. Sie ermöglicht damit auch die simultane Bestimmung der sieben Standardanionen und Chlorat mittels Leitfähigkeitsdetektion innerhalb von 30 Minuten. Die Trennsäule IonPac AS9-HC ist eine sogenannte Latex-Anionenaustauschersäule (siehe Abbildung 4-6) mit einer Kapazität von 190 µMol/Säule. Sie wird mit einem Natriumcarbonat-Eluenten eingesetzt. Damit ergibt sich eine Elutionsfolge der Anionen, die sich von der zuvor beschriebenen Trennsäule z.B. durch die Elution des Bromates vor dem Chlorid unterscheidet. Bezüglich der Spurenanalytik von Bromat in Wässern ist dies ein wesentlicher Vorteil. Bei Säulen mit PS/DVB-Core, wie dies auch bei P 160497 I DMEA der Fall ist, eluieren Chlorid, Bromat und Nitrit in Folge und dies oft eng beieinander. Mit der IonPac AS-9 HC wird zu den Bedingungen der Vorschrift des Ringversuches der U.S. EPA zusätzlich Bromid, Chlorit und Chlorat mit der Leitfähigkeitsdetektion bestimmt. Hierbei liegen die Nachweisgrenzen niedriger als bei der Leitfähigkeitsdetektion mit P 160497 I DMEA, dafür ist die Analyse der Standardanionen zu diesen Bedingungen nicht möglich.

9.8 Literatur

- [1] Schminke G., Diplomarbeit, Universität Hannover, 1997
- [2] Köhler K., Dissertation, Universität Hannover, 1998
- [3] Nowak M., Dissertation, Universität Hannover, 1999
- [4] Farrell S., Joa J.F., Pacey G.E., *Anal Chim Acta* 313 (1995) 121 – 129
- [5] Schminke G., Seubert A., *Fresenius J Anal Chem* 366 (2000) 387 - 391
- [6] DIN 32645, „Chemische Analyse: Nachweisgrenze, Erfassungsgrenze, Bestimmungsgrenze“, 1994
- [7] CD-ROM 07/98 Revision 03, DIONEX Corporation, USA, 1998
- [8] Jackson P., Hautman D.P., Wagner H., „ASTM/EPA Collaborative Test to Determine Precision and Bias for the Analysis of Bromate, Bromide, Chlorate and Chlorite in Drinking Water by Ion Chromatography with the Addition of a Postcolumn Reagent for Trace Bromate Analysis“, U.S. EPA, 1999
- [9] Weinberg H.S., Yamada H., Joyce R.J., *J Chromatogr A* 804 (1998) 137 – 142
- [10] Weinberg H.S., Yamada H., *Anal Chem* 70 (1998) 1-6
- [11] Inoue Y., Sakai T., Kumagai H., Hanaoka Y., *Anal Chim Acta* 346 (1997) 299 – 305

10 Einsatz der On-Line-Kopplung IC-ICP-MS für die Bromatbestimmung

Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP-MS) spielt als Detektionsmethode für die ionenchromatographische Bromatbestimmung eine große Rolle. Die On-Line-Kopplung der Ionenchromatographie (IC) mit oben genannter Detektion wurde in Kapitel 5 als alternative Analysenmethode für die Bromatbestimmung vorgestellt. Im Rahmen des Bromatringversuches der EU werden die Wasserproben ionenchromatographisch mit der Leitfähigkeitsdetektion, mit der Nachsäulenreaktion basierend auf Chlorpromazin und zusätzlich mittels der On-Line-Kopplung IC-ICP-MS auf Bromat untersucht. Durch den Einsatz einer hochkapazitiven Anionenaustauschersäule soll letztere Methode bezüglich Probevolumen und Probenaufarbeitung verbessert werden. Die Bestimmung von Bromat in den Ringversuchsproben wird erläutert, die Nachweisgrenze für Bromat ermittelt und zusätzlich ein Vergleich zu den Detektionsmethoden Leitfähigkeitsdetektion und Nachsäulenreaktion mit Chlorpromazin und anschließender photometrischer Detektion durchgeführt.

10.1 Aufbau der Methode und Bedingungen

Der für die On-Line-Kopplung IC-ICP-MS eingesetzte Ionenchromatograph ist mit einer HPLC-Pumpe mit Pulsdämfer, einem 6-Wege-Ventil mit Probeschleife und einer hochkapazitiven Anionenaustauschersäule aus dem Arbeitskreis Seubert bestückt. Die Wasserproben werden direkt ohne Probenaufarbeitung injiziert. Nach der chromatographischen Trennung wird das Eluat über eine pneumatische Schlauchpumpe dem Zerstäuber im ICP-MS zugeführt.

Die Detektion erfolgt im Peak Jump Modus auf den Massen $m/z = 79$ und $m/z = 86$. Die Auswertung für Bromat wird mit der Detektion der Masse ^{79}Br durchgeführt, da diese trotz Isotopenverhältnis 1:1 empfindlicher ist als die Masse ^{81}Br . Dieser Effekt tritt aufgrund von Interferenzen des ^{81}Br -Signals durch Ar_2^+ und Ar_2H^+ aus dem Argonplasma des ICP auf. Als interner Standard wird dem Eluent Strontium zugefügt. Über die Detektion der Masse $m/z = 86$ wird eine kontinuierliche Beobachtung der Empfindlichkeit des Gerätes ermöglicht. Die Bedingungen für die Messungen mit der IC-ICP-MS werden in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 10-1.

Bedingungen der Bromatbestimmung mittels der On-Line-Kopplung IC-ICP-MS.

Parameter	Einstellung
Trennsäule	P 150497 MN V DEMA
Eluent	75 mMol/L NH ₄ NO ₃ pH = 6, 20 µg/L Sr
Flußrate	1 mL/min
Injektionsvolumen	585 µL
Detektion	Peak Jump m/z = 79 und m/z = 86
Zerstäuber	V-Spalt
Leistung RF-Generator	1500 W
Plasmagas	Argon, 12 L/min
Zerstäubergas	Argon, 1 L/min
Hilfsgas	Argon, 0,5 L/min

Tabelle 10-2.

Kenndaten der Anionenaustauschersäule P 150497 MN V DEMA.

Parameter	Einstellung
Grundgerüst	PS/DVB-Harz
Funktionalität	Diethanolmethylamin (DEMA)
Kapazität	600 µMol/Säule
Partikelgröße	6 µm
Dimension Säule	120 x 4 Innendurchmesser
Material Säulenkörper	PEEK

10.2 Chromatogramme der On-Line-Kopplung IC-ICP-MS

Die folgenden Abbildungen zeigen einen Bromatstandard und zwei Chromatogramme als Beispiel für die Wasserproben des Ringversuches der EU.

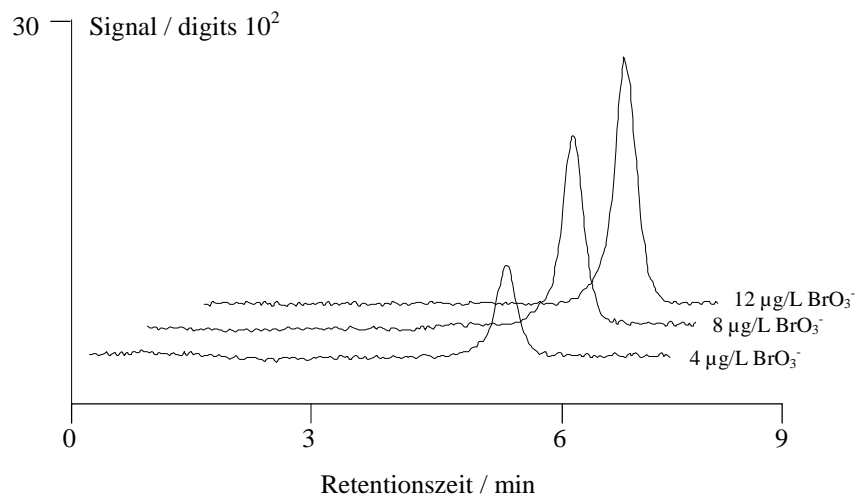


Abbildung 10.1.

Chromatogramme von Bromatstandards.

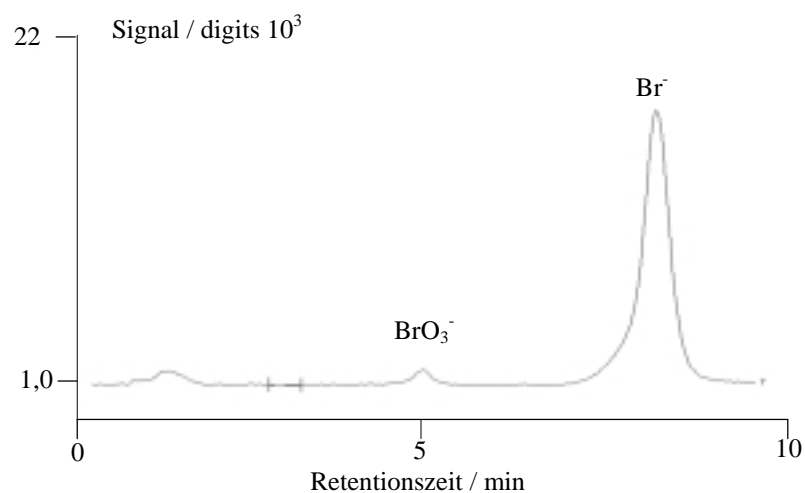


Abbildung 10-2.

Chromatogramm der Ringversuchsprobe 2 (hoher Ionenstärke) mit 2,7 $\mu\text{g/L}$ Bromat.

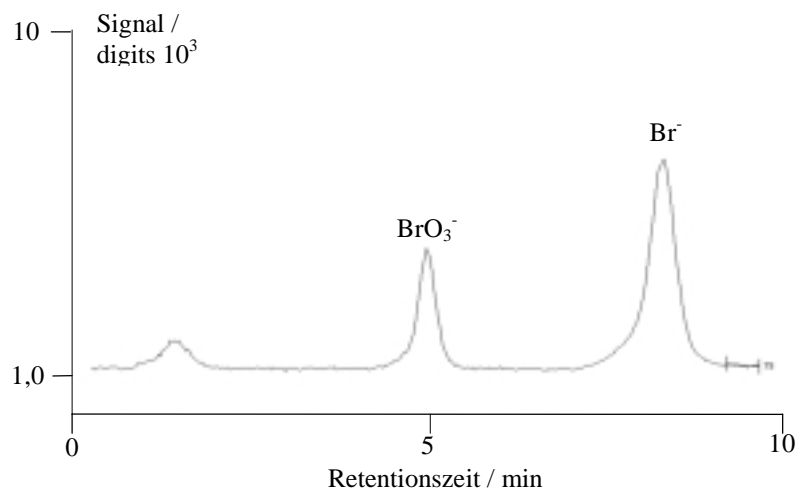


Abbildung 10-3.

Chromatogramm der Ringversuchsprobe 4 (ozonisierte Wasserprobe) mit $8,2 \mu\text{g/L}$ Bromat.

10.3 Bestimmung der Nachweisgrenze und Reproduzierbarkeit

Für die Bestimmung der Bromatkonzentration in den Ringversuchsproben wird eine Kalibrierung mit Bromatstandards der Konzentrationen 4, 8, 12, 16 und $20 \mu\text{g/L}$ (nach Vorschrift zur Durchführung des Ringversuches der EU [1]) aufgenommen.

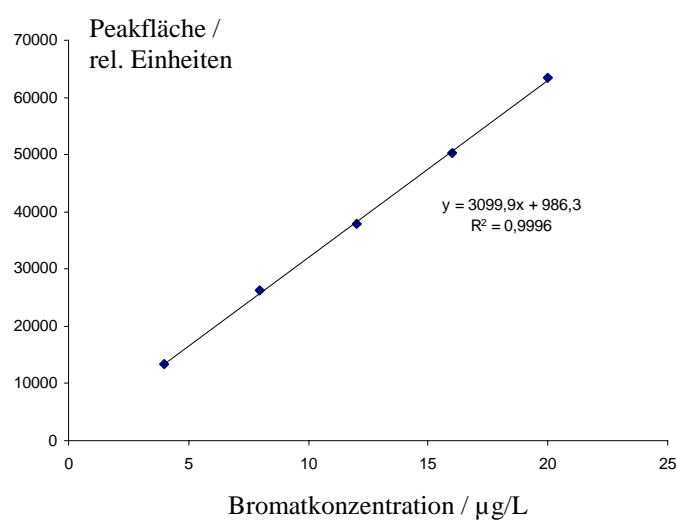


Abbildung 10-4.

Regressionsgerade der On-Line-Kopplung IC-ICP-MS für Bromat.

Diese Kalibration wird zur Berechnung der Nachweisgrenze nach DIN 32645 verwendet. Die Anzahl der Parallelmessungen pro Meßpunkt beträgt $m = 3$. Nach Gleichung 8-1 ergibt sich für Bromat eine Nachweisgrenze von $0,3 \mu\text{g/L}$. Die Kalibrationsdaten sind im Anhang unter Kapitel 13.5 aufgeführt.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wird ein $4 \mu\text{g/L}$ Bromatstandard mehrmals injiziert und über die Auswertung der Peakfläche wird die relative Standardabweichung RSD berechnet.

10.4 Ergebnisse und Methodenvergleich

Tabelle 10-3.

Übersicht der Ergebnisse für die On-Line-Kopplung IC-ICP-MS im Rahmen des RV der EU.

NWG BrO_3^-	Absolute NWG BrO_3^-	RSD % (n = 5)	Probenvorbereitung	Analysendauer
$0,3 \mu\text{g/L}$	175 pg	2,3	nein	10 Minuten

Durch Messung des Brom-Isotopes ^{79}Br können Matrix-Effekte durch z.B. hohe Chloridkonzentrationen ausgeschlossen werden. Eine Überladung der Trennsäule bei Injektion eines Probevolumens von $585 \mu\text{L}$ tritt aufgrund ihrer hohen Kapazität von $600 \mu\text{Mol/l}$ nicht auf. Deshalb ist eine Spuren-Matrix-Trennung nicht notwendig und die Analysendauer beträgt nur 10 Minuten. Hiermit wird also die Untersuchung einer großen Anzahl von Proben möglich. Mit einer Nachweisgrenze von 60 ng/L ist die On-Line-Kopplung IC-ICP-MS eine extrem empfindliche Methode zur Spurenbestimmung von Bromat in Wässern verschiedenster Matrix. Die Stabilität der Methode wird lediglich durch eine Drift der Empfindlichkeit eingeschränkt. Bei Messarbeiten über mehrere Stunden wurde ein kontinuierliches Absinken der Empfindlichkeit der Detektion beobachtet. Dieser Effekt wird durch Salzablagerungen ausgehend vom Eluent auf Skimmer und Sampler verursacht. Durch den Einsatz des internen Standards kann die Empfindlichkeit kontinuierlich beobachtet und kompensiert werden.

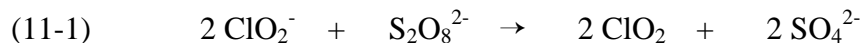
Im Vergleich zu den ionenchromatographischen Methoden mit Nachsäulenreaktion ist die Bromatbestimmung mittels der IC-ICP-MS wesentlich schneller, dafür geben die Methoden mit einer hochkapazitiven Anionenaustauschersäule, mit Leitfähigkeitsdetektion und anschließender Nachsäulenreaktion für die Bromatbestimmung oft eine genauere Zusammensetzung der Probe an.

10.5 Literatur

- [1] Proposal for ISO/DIS 15061, „Water Quality – Determination of dissolved bromate by liquid chromatography“, 1998
- [2] DIN 32645, „Chemische Analyse: Nachweisgrenze, Erfassungsgrenze, Bestimmungsgrenze“, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag, Berlin , 1994

11 Untersuchungen zur Herstellung von reiner Chlordioxidlösung

Chlordioxid (ClO_2) eignet sich neben Chlor und Ozon zur Desinfektion von Wasser. Chlordioxid ein instabiles Gas und Chlordioxid/Luft-Gemische neigen zur Explosion. Aus diesem Grund wird Chlordioxid in wässrigen Lösungen zur Desinfektion eingesetzt. Besonders für die private Schwimmbeckenwasserdesinfektion sind Chlordioxidlösungen von Interesse. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, wird Chlordioxid über die Umsetzung von Natriumchlorit (NaClO_2) mit Chlorgas (Cl_2) hergestellt. Eine andere Variante wurde von Küke veröffentlicht [1]. Dabei handelt es sich um ein Persulfat/Chlorit-Verfahren zur gefahrlosen Herstellung von reinen Chlordioxidlösungen. Das Prinzip beruht auf dem Vermischen einer Chloritlösung (ClO_2^-) mit einer entsprechenden Menge einer Peroxodisulfatlösung ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Hierbei wird das Chlorit zu Chlordioxid oxidiert und das Peroxodisulfat wird zu Sulfat (SO_4^{2-}) reduziert.



Aufgrund der Reaktionsträgheit werden Katalysatoren (Silber- oder Kupferionen) zugegeben. Es bildet sich innerhalb von 24 Stunden eine gelbe, stabile Chlordioxidlösung, die in Kanistern aufbewahrt werden kann. Aufgrund des ungefährlicheren Umgangs als mit anderen Herstellungsverfahren eignet sich diese Methode besonders bei geringerem Bedarf und im privaten Bereich.

Zur Klärung des Ablaufes der beschriebenen Reaktion werden ionenchromatographische Untersuchungen durchgeführt. Dabei werden die beiden Ausgangsprodukte Chloritlösung und Peroxodisulfatsalz quantitativ untersucht. Nach dem Auflösen des Salzes in Leitungswasser werden beide Lösungen vermischt und die Komponenten Chlorit, Peroxodisulfat, Sulfat und Chlordioxid innerhalb der folgenden 24 Stunden quantitativ bestimmt. Für die Bestimmung der Anionen wird die Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion eingesetzt. Dabei ist zu beachten, dass Chlorit ein früh eluierendes Anion ist und nicht mit Chlorid (Cl^-) coeluieren darf. Sulfat und besonders Peroxodisulfat sind spät eluierende Anionen. Aufgrund der Messhäufigkeit (Probenahme mindestens stündlich) sollte eine ionenchromatographische Messung nicht länger als 40 Minuten dauern. Dafür werden hochkapazitive Anionenaustauscher verwendet, die im Arbeitskreis von Seubert synthetisiert wurden.

Entsprechend muss die Zusammensetzung des Eluenten auf die Problemstellung angepasst werden. Für die Messungen des Chlordioxidgehaltes wird ein Spektralphotometer eingesetzt.

11.1 Prinzip der Methode

Die ionenchromatographische Bestimmung der drei Anionen erfolgt über zwei hochkapazitive Anionenaustauscher. Mit einer Säule werden Chlorit und Sulfat getrennt und quantifiziert, über die zweite Säule wird die Bestimmung von Peroxodisulfat durchgeführt. Für beide Systeme wird die Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression eingesetzt. Die simultane Bestimmung aller drei Ionen über einen Austauscher ist aufgrund der extrem hohen Retentionszeit von Peroxodisulfat nicht möglich. Hier muß mit einem hochkonzentrierten Eluenten gearbeitet werden. Ein anderer Lösungsansatz wäre eine Gradientenelution.

Das Prinzip der Methode zur Untersuchung der Reaktionsprodukte basiert nach dem Vermischen der Flüssigkomponente mit der aufgelösten Feststoffkomponente auf drei Messmethoden, die in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt sind.

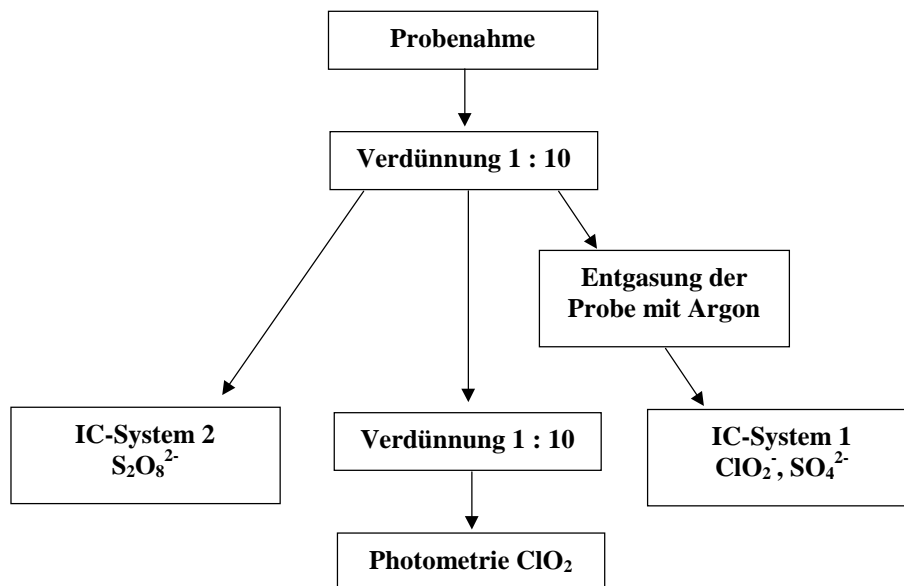


Abbildung 11-1.

Schema der Messungen der zeitlichen Veränderung der Konzentration von ClO_2^- , SO_4^{2-} , $S_2O_8^{2-}$ und ClO_2 .

11.2 Bedingungen der Meßmethoden

11.2.1 Bedingungen der Ionenchromatographie 1

Mit der Ionenchromatographie 1 erfolgt die Bestimmung von Chlorit, Sulfat und zusätzlich Chlorid. Letzteres ist in Spuren in der Flüssigkomponente (ClO_2^- -Lösung) enthalten. Vor der Injektion in das chromatographische System wird die Probe zur Eliminierung des ClO_2 für ca. 15 Minuten mit Argon gespült.

Tabelle 11-1.

Chromatographische Bedingungen für IC-System 1.

Parameter	Einstellung
Trennsäule	P 150497 MN IV TEA
Eluent	15 mMol/L NaOH
Flußrate	1 mL/min
Injektionsvolumen	20 μL
Detektion	Leitfähigkeit nach chem. Suppression
Regenerant Suppression	0,025 Mol/L H_2SO_4
Range	500 $\mu\text{S/cm}$
Full Scale	50 $\mu\text{S/cm}$

Tabelle 11-2.

Kenndaten der Anionenaustauschersäule P 150497 MN IV TEA.

Parameter	Einstellung
Grundgerüst	PS/DVB-Harz
Funktionalität	Triethanolamin (TEA)
Kapazität	120 $\mu\text{Mol/Säule}$
Partikelgröße	6 μm Durchmesser
Dimension Säule	120 x 4 mm i.d.
Material Säulenkörper	PEEK

11.2.1 Bedingungen der Ionenchromatographie 2

Mit diesem IC-System wird die Konzentration an Peroxodisulfat bestimmt. Eine Probenvorbereitung ist nicht notwendig.

Tabelle 11-3.

Chromatographische Bedingungen für IC-System 2.

Parameter	Einstellung
Trennsäule	P 150497 MN III DEMA
Eluent	100 mMol/L NaOH + 1 mMol/L HClO ₄
Flußrate	1 mL/min
Injektionsvolumen	100 µL
Detektion	Leitfähigkeit nach chem. Suppression
Regenerant Suppression	0,025 Mol/L H ₂ SO ₄
Range	500 µS/cm
Full Scale	100 µS/cm

Tabelle 11-4.

Kenndaten der Anionenaustauschersäule P 150497 MN III DEMA.

Parameter	Einstellung
Grundgerüst	PS/DVB-Harz
Funktionalität	Diethanolmethylamin (DEMA)
Kapazität	117 µMol/Säule
Partikelgröße	6 µm Durchmesser
Dimension Säule	120 x 4 mm i.d.
Material Säulenkörper	PEEK

11.2.3 Bedingungen der photometrischen Chlordioxidbestimmung

Die Änderung des Chlordioxidgehaltes in dem Gemisch wird nach mehrmaligem Verdünnen (siehe Abbildung 11-1) bei einer Wellenlänge von 400 nm photometrisch bestimmt. Für die Kalibration wird eine Chlordioxidlösung eingesetzt, deren Gehalt an ClO_2 direkt vor Ansetzen der Kalibrationslösungen mittels jodometrischer Titration nach DIN EN 12671 [2] bestimmt wird.

Tabelle 11-5.

Bedingungen der photometrischen Chlordioxidbestimmung.

Parameter	Bedingung
Wellenlänge	400 nm
Schichtdicke Küvette	1 cm

11.3 Ergebnisse

Die folgenden Abbildungen zeigen Chromatogramme der beiden IC-Systeme.

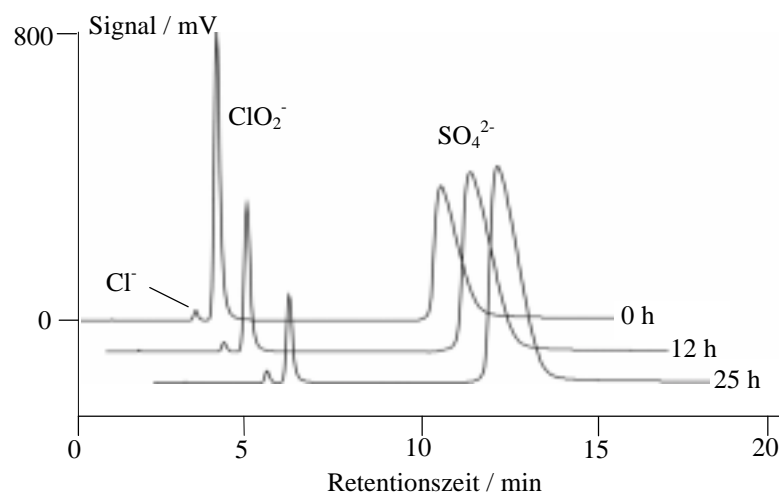
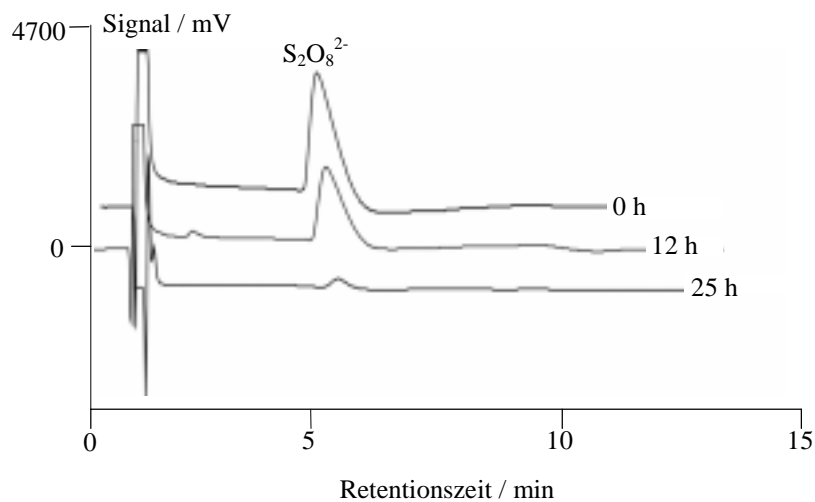


Abbildung 11-2.

Chromatogramme des IC-Systems 1 zur Bestimmung von ClO_2^- , Cl^- und SO_4^{2-} nach verschiedenen Reaktionszeiten.

**Abbildung 11-3.**

Chromatogramme des IC-Systems 2 zur Bestimmung von $S_2O_8^{2-}$ nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Die Tabelle 11-6 gibt die Konzentrationen der untersuchten Substanzen zu den in den Chromatogrammen abgebildeten Reaktionszeiten an.

Tabelle 11-6.

Ergebnisse der Untersuchungen der drei Methoden nach 0, 12 und 25 Stunden Reaktionszeit.

Analyt	c nach 0 h / Mol/L	c nach 12 h / Mol/L	c nach 25 h / Mol/L
ClO_2^-	0,058	0,024	0,008
ClO_2	0,000	0,011	0,018
$S_2O_8^{2-}$	0,040	0,021	0,016
SO_4^{2-}	0,033	0,051	0,061

Mit der zeitlichen Abnahme der Chloritkonzentration ist eine Zunahme an Chlordioxid zu beobachten. Entsprechend der Abnahme der Peroxodisulfatkonzentration ist nach Gleichung (11-1) eine doppelt so große Zunahme der Sulfatkonzentration zu erwarten. Danach müßte innerhalb 25 h Reaktionszeit $0,048 \text{ Mol/L } SO_4^{2-}$ entstehen. Die Konzentration an SO_4^{2-} nimmt in diesem Zeitraum aber nur um $0,028 \text{ Mol/L}$ zu, dies entspricht eher einem Verhältnis von 1:1 und nicht wie erwartet 1:2. Die zeitlichen Verläufe der Konzentrationen der untersuchten Substanzen werden in den folgenden Abbildungen graphisch dargestellt.

Nach 12 Stunden Reaktionszeit wurde das Chlorit zu 59 % und das Peroxodisulfat zu 48 % umgesetzt, nach 25 Stunden beträgt die Umsetzung 86 % für ClO_2^- und 60 % für $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

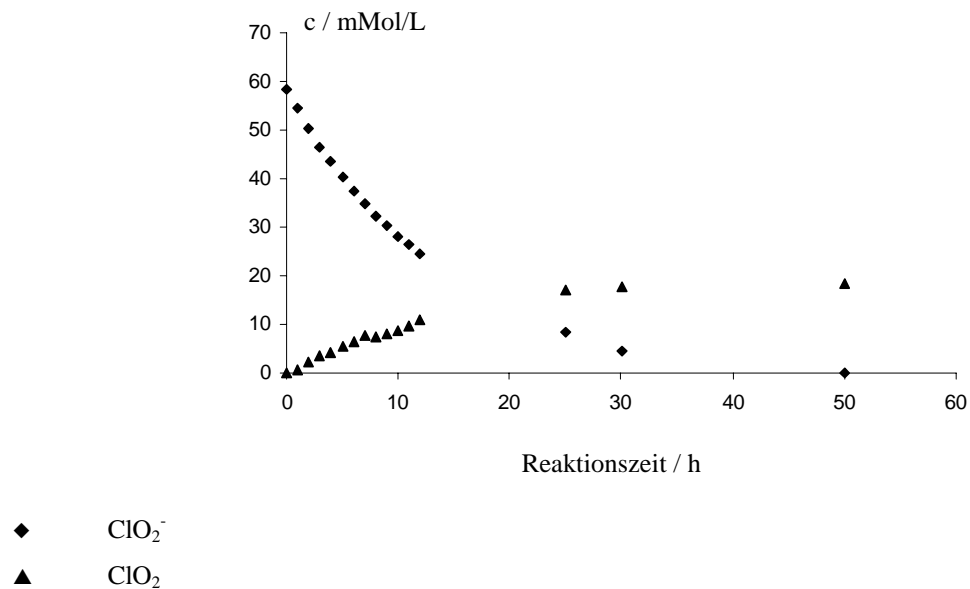


Abbildung 11-4.

Zeitlicher Verlauf der Konzentration von ClO_2 und ClO_2^- .

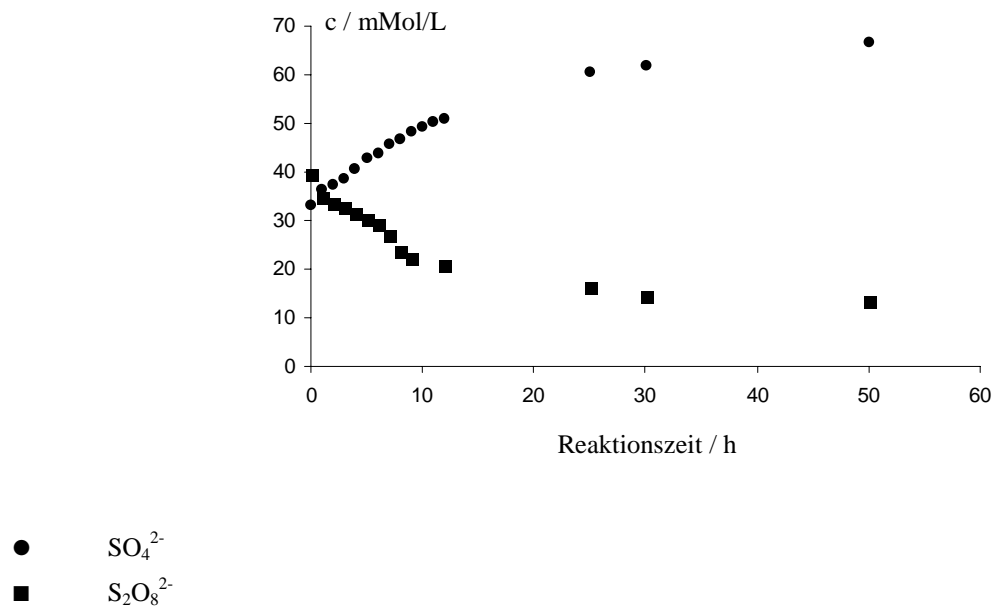


Abbildung 11-5.

Zeitlicher Verlauf der Konzentration von SO_4^{2-} und $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

11.4 Literatur

- [1] Küke F., „Chlordioxid in der Trink- und Prozesswasserbehandlung“,
Nachr Chem 04 (2000) 544 – 546
- [2] DIN EN 12671, „Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen
Gebrauch: Chlordioxid“, DIN Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag, Berlin,
1997

12 Zusammenfassung und Ausblick

Bei der Desinfektion von Wässern mittels Ozon wird vorhandenes Bromid teilweise zu Bromat oxidiert. Bromat ist gesundheitsgefährdend und muß deshalb in Wasserproben wie Trink-, Mineral- und Tafelwasser, aber auch in Schwimmbeckenwasser quantifizierbar werden. Aus gesundheitlichen Gründen sind außerdem die beiden toxischen Desinfektionsnebenprodukte Chlorit und Chlorat von Interesse, die bei der Wasserbehandlung mit Chlordioxid entstehen. Für die Spurenanalytik von Bromat, Chlorit und Chlorat in Wässern steht eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung. Die meisten Methoden basieren auf der Ionenchromatographie unter Anwendung verschiedener Detektionsarten und wurden in der Einleitung ausführlich beschrieben. Als gängige Detektionsart für die Routineanalytik steht momentan die Leitfähigkeitsdetektion zur Diskussion. Für die Bromatbestimmung im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich wird eine Methode benötigt, die empfindlich genug ist und im Routinebetrieb eine große Anzahl an Analysen ermöglicht.

Im Rahmen eines Ringversuches der EU werden Wasserproben mittels Leitfähigkeitsdetektion auf ihren Bromatgehalt analysiert. Die Durchführung des Ringversuches dient zur Verfahrenstandardisierung der ISO/DIS 15061, die eine ionenchromatographische Bromatbestimmung nach Probenvorbereitung und mit Leitfähigkeitsdetektion vorschreibt. Die Messungen zeigen, dass ohne Chlorideliminierung der Bromatpeak überlagert werden wird. Es wird eine Nachweisgrenze von 600 ng/L erreicht. Damit wird die Methode der geforderten Bestimmungsgrenze der EU von 2,5 $\mu\text{g/L}$ gerecht. Die Auswertung des Ringversuches zeigt aber gerade bei Proben mit hoher Matrixbelastung Schwankungen der Labormittelwerte aller Teilnehmer. Weiterhin treten bei Wiederholmessungen hohe Standardabweichungen auf. Für den Routineeinsatz müßte dieses Verfahren bezüglich der Probenvorbereitung verbessert werden. Ein weiterer wesentlicher Nachteil der Leitfähigkeitsdetektion ist deren Unselektivität.

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, alternative Detektionsmöglichkeiten für die Bromatbestimmung zu entwickeln. Die entwickelten Methoden wurden mit hochkapazitiven Anionenaustauschern kombiniert. Diese Säulen werden im Arbeitskreis Seubert synthetisiert und wurden im Rahmen dieser Arbeit für die Bestimmung von Desinfektionsnebenprodukten verwendet. Durch ihren Einsatz wurde eine Optimierung der entwickelten Methoden bezüglich Probenmenge und -aufarbeitung erreicht.

Ein Lösungsansatz für alternative Detektionsmethoden besteht in der Entwicklung und Optimierung von Nachsäulenreaktionen. Es wurden drei Nachsäulenreaktionen für die Bromatbestimmung getestet und anschließend miteinander verglichen.

Die Nachsäulenreaktion auf der Basis von Chlorpromazin beruht auf der Oxidation des Chlorpromazins durch Bromat zu einem stabilen Radikalkation. Das Reaktionsprodukt wird bei 530 nm photometrisch detektiert und ermöglicht somit eine empfindliche Detektion von Bromat. Eine weitere Nachsäulenreaktion benutzt das ortho-Dianisidin. Auch hier wird die oxidierende Eigenschaft des Bromats ausgenutzt und die photometrische Detektion findet bei 450 nm statt. Die dritte Nachsäulenreaktion basiert auf der Umwandlung des Bromats zum Tribromid, eine Substanz mit einem Absorptionsmaximum bei 267 nm.

Jede der drei beschriebenen Nachsäulenreaktionen wurde jeweils mit zwei verschiedenen hochkapazitiven Anionenaustauschern kombiniert. Die selbstsynthetisierte Anionenaustauschersäule (P 160497 I DMEA) des Arbeitskreises Seubert besteht aus einem PS/DVB-Harz und hat bei einer Größe von 120 x 4 mm eine Austauschkapazität von 715 $\mu\text{Mol/Säule}$. Sie wird mit einem binären Eluenten bestehend aus Natronlauge und Perchlorsäure eingesetzt. Die zweite Säule ist ein kommerziell erhältlicher Latex-Austauscher (IonPac AS9-HC) der Firma DIONEX. Diese Säule weist eine Kapazität von 190 $\mu\text{Mol/Säule}$ (250 x 4 mm) auf. Als mobile Phase wurde, wie vom Hersteller empfohlen, ein Natriumcarbonat-Eluent verwendet.

Die daraus entstandenen sechs Methoden beruhen alle auf dem gleichen Prinzip. Zuerst werden die Analyten mittels einer der beiden Anionenaustauschersäulen getrennt. Anschließend folgt eine Leitfähigkeitsdetektion nach chemischer Suppression des Eluenten. Aufgrund ihrer hohen Kapazität ermöglicht die P 160497 I DMEA die simultane Bestimmung der sieben Standardanionen. Zusätzlich ist die Injektion einer großen Probenmenge möglich, ohne dass eine Überladung der Säule auftritt. Im Anschluß daran findet eine der drei Nachsäulenreaktionen mit entsprechender Detektion statt.

Die erste Methode baut auf der Anionenaustauschersäule P 160497 I DMEA und der Nachsäulenreaktion mit Chlorpromazin auf. Diese Methode ermöglicht nicht nur die Bestimmung der Standardanionen mittels Leitfähigkeitsdetektion und die Bromatbestimmung mit der photometrischen Detektion, sondern es werden auch Chlorit mittels der photometrischen Detektion und Chlorat per Leitfähigkeitsdetektion quantifizierbar. Erstmalig wird an dieser Stelle der Einsatz von automatisierbaren Büretten, den sogenannten Dosinos (Metrohm, Schweiz) zur Förderung der Nachsäulenreagenzien beschrieben. Nach Optimierung der Nachsäulenreaktion mit Hilfe eines Box-Behnken-Versuchplanes zeigte sich,

dass durch den Einsatz dieser Dosinos die Empfindlichkeit der Bromatdetektion im Vergleich zu Messungen mit Förderung der Reagenzien per Schlauchpumpe gesteigert werden kann. Für die Methode 1 beträgt die Nachweisgrenze für Bromat 100 ng/L in Reinstwasser und 700 ng/L in Wasserprobe mit hoher Ionenstärke (z.B. Trinkwasserprobe). Die Nachweisgrenze für Chlorit liegt bei 700 ng/L bzw. 3,5 µg/L. Mit der Leitfähigkeitsdetektion wurden folgende Nachweisgrenzen erreicht: 100 µg/L NO₂⁻, 200 µg/L F⁻, 200 µg/L Br⁻, 300 µg/L Cl⁻, 800 µg/L HPO₄²⁻, 900 µg/L NO₃⁻ und 1,6 mg/L ClO₃⁻. Die Analysendauer für die simultane Bestimmung dieser zehn Anionen beträgt 30 Minuten, eine Probenvorbereitung ist nicht nötig. Für Methode 2 wurde das Chlorpromazin-Nachsäulensystem mit der DIONEX IonPac AS9-HC verwendet. Bei der photometrischen Detektion zeigte sich ein durch den Carbonat-Eluenten hervorgerufenen starkes Rauschen der Basislinie. Die Nachweisgrenzen fallen entsprechend hoch aus und betragen z.B. für Bromat im Reinstwasser 1,6 µg/L und in Trinkwasserproben sogar 3,67 µg/L. Diese Kombination eignet sich nicht für die Bromatbestimmung im unteren µg/L-Bereich.

Methode 3 basiert auf der Vorschrift des Ringversuches der U.S.EPA. Mittels Leitfähigkeitsdetektion wurden Chlorit, Chlorat, Bromid und Bromat quantifiziert. Für die Trennung der Anionen wurde die DIONEX IonPac AS9-HC mit Vorsäule eingesetzt. Folgende Nachweisgrenzen wurden erreicht: 5,8 µg/L für ClO₂⁻, 6,5 µg/L für Br⁻, 7,3 µg/L für ClO₃⁻ und 1,1 µg/L für BrO₃⁻. Mit Hilfe der Nachsäulenreaktion basierend auf ortho-Dianisidin wurde Bromat bis 15 µg/L photometrisch detektiert, die Nachweisgrenze beträgt 0,7 µg/L. Eine Probenaufarbeitung ist bedingt notwendig und die Analysenzeit beträgt 20 Minuten.

Für Methode 4 wurde die Trennsäule P160497 I DMEA und die Nachsäulenreaktion mit ortho-Dianisidin eingesetzt. Wie bei Methode 1 ist hier die simultane Bestimmung der Standardanionen und Bromat möglich. Mit der photometrischen Detektion liegt die Nachweisgrenze für Bromat in Reinstwasser bei 0,2 µg/L, in Trinkwasser 0,9 µg/L. Für Chlorit beträgt sie 0,7 µg/L bzw. 3,7 µg/L.

Die beiden letzten Methoden stützen sich auf die Umwandlung des Bromats zum Tribromid. Verbunden mit der P 160497 I DMEA (Methode 5) wurden Nachweisgrenzen im µg/L-Bereich erreicht. Für Bromat liegen sie in Reinstwasser bei 0,8 µg/L und im Trinkwasser bei 2,0 µg/L. Bei Einsatz der DIONEX IonPac AS-9 HC stiegen die Nachweisgrenzen erheblich an. Sie liegen im Bereich derer von Methode 2. Auch hier wird die Nachsäulenreaktion durch den Carbonat-Eluenten beeinflusst und bewirkt ein starkes Rauschen der Grundlinie.

Die Nachsäulenreaktionen stellen eine alternative Detektionsmöglichkeit zur Leitfähigkeitsdetektion dar. Aufgrund ihrer niedrigen Nachweisgrenzen wird eine empfindlichere Bromatbestimmung als mit der Leitfähigkeitsdetektion ermöglicht. Die niedrigste Nachweisgrenze für Bromat in Reinstwasser wurde mit der Nachsäulenreaktion auf Basis von Chlorpromazin erreicht und beträgt $0,1 \mu\text{g/L}$. Zusätzlich wurde durch den Einsatz hochkapazitiver Anionenaustauschersäulen die Bestimmung weiterer Anionen ermöglicht und somit kann eine größere Information zur Probenzusammensetzung gegeben werden. Als weiterer Vorteil der hochkapazitiven Anionenaustauschersäulen ist die Zeit- und Kostenersparnis durch den Verzicht einer Spuren-Matrix-Trennung zu nennen.

Ein weiterer Lösungsansatz einer alternativen Detektionsart bietet die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma. Durch die On-Line-Kopplung mit der Ionenchromatographie zur IC-ICP-MS ergibt sich ein selektives Verfahren. Auch diese Methode wurde mit einer hochkapazitiven Anionenaustauschersäule kombiniert. Eine Überladung der Säule wird trotz Injektion großer Probemengen vermieden. Die elementspezifische Detektion ermöglicht eine interferenzfreie Bromatbestimmung. Mit der IC-ICP-MS wurde eine Nachweisgrenze für Bromat von 300 ng/L ermittelt. Innerhalb einer Analysenzeit von 10 Minuten kann der Gehalt an Bromat und Bromid in allen Wasserproben, unabhängig von der Matrix, analysiert werden. Es handelt sich bei dieser Methode um ein sehr empfindliches und stabiles Analysenverfahren, was sich auszeichnet für die Routineanalytik von Bromat in Wässern anbietet. Dabei müssen allerdings im Vergleich zu den anderen Detektionsmöglichkeiten die hohen Betriebs- und Anschaffungskosten beachtet werden.

Im letzten Teil der Arbeit wird ein weiteres Beispiel für den Einsatz von selbst synthetisierten Anionenaustauschersäulen mit hohen Kapazitäten gegeben. Hierbei dienen sie zur zeitlichen Beobachtung der Ausgangsstoffe zur Herstellung reiner Chlordioxidlösung. Diese wird als Desinfektionsmittel für Schwimmbeckenwasser oder zur Desinfektion von technischen Anlagen verwendet. Es handelt sich hierbei um ein Zweikomponenten-System. Die Flüssigkomponente besteht aus einer Chloritlösung, die Feststoffkomponente aus einem Peroxodisulfatsalz. Löst man das Salz in Wasser auf und vermischt beide Lösungen, wird das Chlorit zu Chlordioxid oxidiert, während das Oxidationsmittel Peroxodisulfat zum Sulfat reduziert wird. Mit Hilfe der hochkapazitiven Anionenaustauscher wurden die Konzentrationen der Edukte im zeitlichen Verlauf der Reaktion verfolgt.

Diese Arbeit gibt einen Überblick über die große Anzahl der Veröffentlichungen zur Bromatproblematik und der damit verbundenen Diskussion um eine optimale Analysenmethode. Wenn in Zukunft ein Grenzwert für Bromat in der deutschen Trinkwasserverordnung verankert ist, wird die Routineanalytik in den behördlichen Untersuchungsämtern Einzug halten. Dafür sollte ein Einsatz der Leitfähigkeitsdetektion überdacht werden, denn die Methoden mit Nachsäulenreaktion und die On-Line-Kopplung IC-ICP-MS weisen gegenüber der Leitfähigkeitsdetektion eine Reihe von Vorteilen auf, wobei vor allem die niedrigen Nachweisgrenzen zu nennen sind.

13 Anhang

13.1 Verwendete Geräte

Anionenchromatographie

Ionenchromatograph	733 Separation Center (Metrohm, Herisau)
HPLC-Pumpe	709 IC Pumpe mit Pulsdämpfer (Metrohm, Herisau)
LF-Detektor	732 IC Detektor (Metrohm, Herisau)
Suppressor	Anion Micro Membrane Suppressor (Dionex, Idstein)
Tubings/Fittings	PEEK (GAT Analysentechnik, Bremerhaven)
Datenaufnahme	IC Metrodata for Windows 1.38 und 1.44 (Metrohm, Herisau)
Injektionsgefäße	1,5 mL Probengefäße PE (Sarstedt, Nümbrecht)

Nachsäulenreaktionen

Pumpen	700 Dosino, Dosierkolben: 5, 20, 50 mL (Metrohm, Herisau)
Steuereinheit Dosino	711 Liquino (Metrohm, Herisau)
Schlauchpumpe	Suppressor Modul 753 (Metrohm, Herisau)
Pumpenschläuche	Tygon LFL 0,25 mm ID, Viton 0,89 mm i.d. (Ismatec, Wertheim)
Pumpe	Delivery Modul (DIONEX, Idstein)
T-Stücke	PEEK (GAT Analysentechnik, Bremerhaven)
Reaktionsschleifen	120 cm x 0,7 mm PTFE (Dionex, Idstein) 30/100 cm x 0,7 mm PTFE (GAT Analysentechnik, Bremerhaven) mit Glasperlen 420 –560 µm (Worf, Mainz)
Thermostat	Haake N2 (Haake, Berlin)
UV/VIS-Spektro- photometer	VDM II UV/VIS-Detektor (Dionex, Idstein)
Datenaufnahme	IC Metrodata for Windows 1.38 und 1.44 (Metrohm, Herisau)

Massenspektrometrie

Gerät	VG PlasmaQuad PQ 2 Turbo+ (VG Elemental, Winsford)
Zerstäubertyp	V-Spalt-Zerstäuber
Detektionsmodus	Peak Jump Modus, $m/z = 79$ und $m/z = 86$
Leistung Generator	1500 W
Plasmagas	Argon, 12 L/min
Hilfsgas	Argon, 0,5 L/min
Zerstäubergas	Argon, 1 L/min
Datenaufnahme	VG ICP-MS Software, Auswertung mit Trans-AS-Software (V1.0) von A. Seubert

Bestimmung von Kapazitäten, Konzentrationsbestimmung der NaOH-Stammlösung

HPLC-Pumpe	HPLC-pump 64 (Knauer, Berlin)
Titration	Potentiograph E 536 inkl. Schreiber, (Metrohm, Herisau) Dosimat 665 (Metrohm, Herisau) Rührstand E 649 (Metrohm, Herisau)
Elektroden	pH, Ag; Ag/Ag ⁺ (Metrohm, Herisau)

Packen von Anionenaustauschern

HPLC-Pumpe	HPLC-pump 64 (Knauer, Berlin)
Druckgefäß	Eigenbau Werkstatt Universität Hannover

Spektralphotometrie

Gerät	Einstrahlphotometer (Dr. Lange, Düsseldorf)
Küvetten	Quarz, 10 mm Schichtdicke

13.2 Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Reinheit	Lieferant
Ammoniak 25 %	p.a.	Merck, Darmstadt
Ammoniumfluorid	p.a.	Merck, Darmstadt
Argon	5.9	Linde, Hannover
Bromwasserstoffsäure 48 %	purris. p.a.	Fluka, Buchs
Chlorpromazin-Hydrochlorid		ICN Pharmaceuticals, Costa Mesa, Californien, USA
Glycerin	p.a.	Merck, Darmstadt
Kaliumbromid	purris. p.a.	Fluka, Buchs
Membranfilter 0,45 µm		Macherey & Nagel, Düren
Methanol für Spektroskopie		Fluka, Buchs
Methanol	purum	Verschiedene Hersteller
Natriumazid	p.a.	Merck, Darmstadt
Natriumbromat	purissimum	Fluka, Buchs
Natriumbromid	purum p.a.	Fluka, Buchs
Natriumcarbonat	p.a.	Merck, Darmstadt
Natriumchlorid	p.a.	Merck, Darmstadt
Natriumchlorit	technisch	Aldrich, Steinheim
Natriumdihydrogenphosphat	p.a.	Merck, Darmstadt
Natriumhydrogencarbonat	p.a.	Merck, Darmstadt
Natriumhydrogenphosphat	p.a.	Merck, Buchs
Natriumhydroxid	purris. p.a.	Fluka, Buchs
Natriumjodid	p.a.	Merck, Darmstadt
Natriumnitrat	p.a.	Merck, Darmstadt
Natriumnitrit	purris. p.a.	Fluka, Buchs
Natriumsulfat	purris. p.a.	Fluka, Buchs
Natronlauge 0,1 mol Fixanal		Riedel de Haën, Seelze
Ortho-Dianisidin	unbekannt	U.S. EPA, Ohio, USA
Perchlorsäure 70 – 72 %	suprapur	Merck, Darmstadt

Reinstwasser		SG Wasseraufbereitungs- und Regenerierstation GmbH, Hamburg
Salpetersäure 70 %	supranal	Riedel de Haën, Seelze
Salzsäure 37 %, rauchend	suprapur	Merck, Darmstadt
Schwefelsäure 95 %	supranal	Riedel de Haën, Seelze
Silbernitratlösung (0,05 Mol/kg)	p.a.	Merck, Darmstadt

13.3 Ansetzen von Lösungen

Chlorpromazinlösung

Für eine 15 mMol/L Chlorpromazinlösung werden 532 mg Chlorpromazin-Hydrochlorid in eine PE-Flasche eingewogen und mit Reinstwasser auf 100 g aufgefüllt. Die Lösung wird nach dem Entgasen im Ultraschallbad in einer braunen 200 ml Schott-Flasche lichtgeschützt aufbewahrt. Sie wird täglich frisch angesetzt.

Ortho-Dianisidinlösung

In einen 1000 mL Meßkolben werden ca. 300 mL Reinstwasser vorgelegt, 80 mL Salpetersäure 70 % und 5 g KBr zugefügt. 2,5 g ortho-Dianisidin werden in einem Becherglas in 100 mL Methanol für die Spektroskopie kräftig gerührt. Nach dem Auflösen des ortho-Dianisidin wird diese Lösung in den 1000 mL Meßkolben mit der angesäuerten KBr-Lösung überführt, verrührt und mit Reinstwasser auf 1000 mL aufgefüllt. Die ortho-Dianisidinlösung ist einen Monat lang haltbar.

Eluenten

Die Eluenten werden durch Einwiegen der berechneten Mengen an Stammlösung und Auffüllen mit Reinstwasser hergestellt. Anschließend erfolgt Filtration mit Membranfilter 0,45 µm und Entgasen im Ultraschallbad.

Zur Herstellung des NH_4NO_3 -Eluenten (für Messungen mit der IC-ICP-MS) wird eine entsprechende Menge an Salpetersäure vorgelegt. Nach Auffüllen auf ca. 1900g mit Reinstwasser wird mit NH_3 der pH-Wert auf 6 eingestellt. Anschließend wird auf 2000 g mit Reinstwasser aufgefüllt.

Anionenstandardlösungen

Die Anionenstandardlösungen werden durch Verdünnen von 1000 mg/L Stammlösungen hergestellt. Die Stammlösungen werden mit der entsprechenden Einwaage des Natriumsalzes und Reinstwasser angesetzt und sind im Kühlschrank (4 °C) bis zu 6 Monaten haltbar. Die 1000 mg/L Natriumchlorit-Stammlösung wird monatlich angesetzt. Zuvor sind die Verunreinigungen durch Chlorid und Sulfationen im techn. NaClO₂ mittels Anionenchromatographie zu quantifizieren und bei der Einwaage zu berechnen.

13.4 Packen der Trennsäulen

Das Packen der Anionenaustauscher erfolgt nach dem Down-Fill-Verfahren. Dabei wird das Packungsmaterial in einer Suspendierlösung homogenisiert und in einen Druckbehälter gefüllt. Der zu füllende Säulenkörper (PEEK 120 x 4 mm ID) ist am unteren Ende mit dem Druckgefäß verschraubt. Mittels einer HPLC-Pumpe wird das Packungsmaterial in den Säulenkörper gefüllt. An der Trennsäule befindet sich eine Vor- und Nachsäule (PEEK 20 x 4 mm ID). Dadurch wird eine bessere Homogenität der Packung in der Säule erreicht (Druck muß am Anfang von 0 auf 25 MPa steigen).

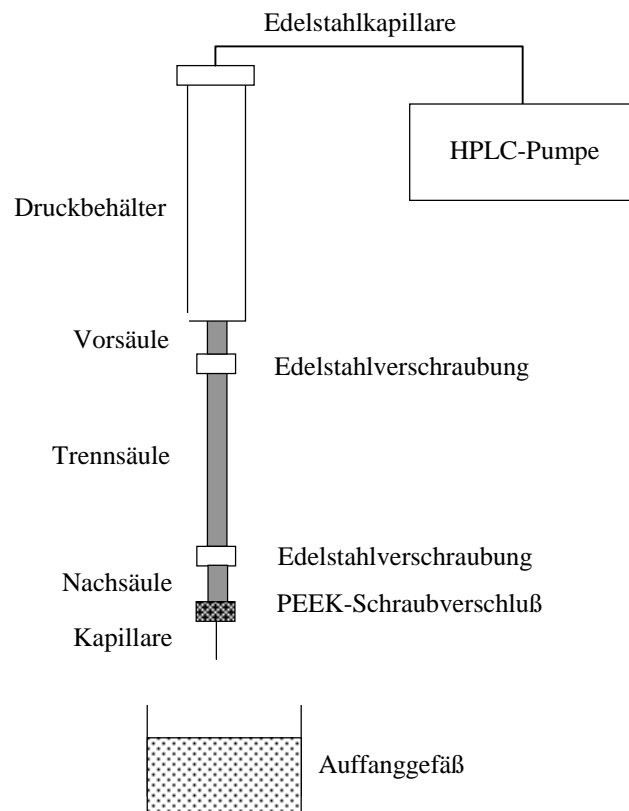


Abbildung 13-1.

Schematischer Aufbau der Packapparatur.

Arbeitsschritte des Packens:

- Packungsmaterial in Suspendierlösung (100 mL Glycerin, 42 g NaNO_3 , 1 Spatelspitze NaN_3 in 1000 mL Reinstwasser) aufschlämmen und im Ultraschallbad suspendieren.
- Trennsäule samt Vor- und Nachsäule mit Hilfe einer Spritze mit Suspension füllen
- Säule unter Drucksäule schrauben, diesen anschließend mit Suspension füllen und verschließen.
- Packen bei konstantem Druck von 25 MPa, dabei muß die Flußrate angepaßt werden.
- Ca. 300 mL Packflüssigkeit, bestehend aus 100 mL Methanol, 68 g KH_2PO_4 , 1 g NaN_3 in 2000 mL Reinstwasser, durch die Säule pressen. Anschließend Säule lösen, Vor- und Nachsäule entfernen und Trennsäule verschließen.

Durch organische Lösungsmittel in der Suspensionslösung oder in der Packflüssigkeit kann das Packungsmaterial quellen. Wird später mit wässrigen Eluenten gearbeitet, zieht sich das Material zusammen und es entsteht ein Totvolumen in der Säule. In den Chromatogrammen ist dieser Effekt durch auftretende Doppelpeaks erkennbar. Aus diesem Grund wurde zum Packen der P 160497 I DMEA Eluent (70 mMol/L NaOH + 0,5 mMol/L HClO_4) als Packflüssigkeit eingesetzt.

13.5 Kalibrationsdaten

R^2	Regressionskoeffizient
m	Anzahl der Parallelbestimmungen
n	Anzahl der Kalibrierpunkte
Q_x	Summe der Abweichungsquadrate der Parallelbestimmungen vom Mittelwert
S	Standardabweichung
$S_{y,x}$	Reststandardabweichung
S_{x0}	Verfahrensstandardabweichung

13.5.1 Kalibrationsdaten der Leitfähigkeitsdetektion für Ringversuch der EU (Kapitel 8)

Anionenaustauschersäule: 3 Phenomenex Star-Ion A 300

Analyt: BrO_3^-

c Bromat / $\mu\text{g/L}$	Mittelwert Peakfläche (m = 2)	S Peakfläche
4	33,388	0,36
8	72,079	7,98
12	107,443	8,88
16	139,468	4,54
20	175,02	60,61

Regressionsgerade: $y = 8,7663 x + 0,2837$ $R^2 = 0,999$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
160	1,998	0,228	0,6 $\mu\text{g/L}$

13.5.2 Kalibrationsdaten der Leitfähigkeitsdetektion der Methode 1 (Kapitel 9.1)

Anionenaustauschersäule: P 160497 I DMEA

Analyt: F⁻

c Fluorid / mg/L	Mittelwert Peakfläche (m = 2)	S Peakfläche
1	2577	106
5	10526	66
10	19896	213
20	39274	239
30	58023	164

Regressionsgerade: $y = 1911,4x + 829,07$ $R^2 = 0,999$

Q _x	S _{y,x}	S _{x0}	NWG
554	197	0,1	0,2 mg/L

Analyt: Cl⁻

c Chlorid / mg/L	Mittelwert Peakfläche (m = 2)	S Peakfläche
10	24463	124
20	43758	439
30	62863	258
40	82315	324
50	102135	561

Regressionsgerade: $y = 1939x + 4936,5$ $R^2 = 1$

Q _x	S _{y,x}	S _{x0}	NWG
1000	241	0,12	0,3 mg/L

Analyt: NO₂⁻

c Nitrit / mg/L	Mittelwert Peakfläche (m = 2)	S Peakfläche
1	1072	11,8
5	6720	121
10	13958	125
20	28239	464
30	42571	367

Regressionsgerade: $y = 1431,8x - 387,94$ $R^2 = 1$

Q _x	S _{y,x}	S _{x0}	NWG
554	38	0,03	0,1 mg/L

Analyt: SO₄²⁻

c Sulfat / mg/L	Mittelwert Peakfläche (m = 2)	S Peakfläche
1	2279	18,2
5	10078	111
10	21876	165
20	42397	381
30	66374	296

Regressionsgerade: $y = 2204,3x - 495,74$ $R^2 = 0,999$

Q _x	S _{y,x}	S _{x0}	NWG
554	932	0,43	0,9 mg/L

Analyt: Br⁻

c Bromid / mg/L	Mittelwert Peakfläche (m = 2)	S Peakfläche
10	14996	62
20	29912	111
30	44689	223
40	59348	273
50	74379	319

Regressionsgerade: $y = 1482x + 204,2$ $R^2 = 1$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
1000	100	0,07	0,2 mg/L

Analyt: NO₃⁻

c Nitrat / mg/L	Mittelwert Peakfläche (m = 2)	S Peakfläche
10	20578	107
20	41896	203
30	60978	268
40	81679	401
50	102647	395

Regressionsgerade: $y = 2039,2x + 379,3$ $R^2 = 0,9997$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
1000	683	0,34	0,9 mg/L

Analyt: HPO_4^{2-}

c Orthophosphat / mg/L	Mittelwert Peakfläche (m = 2)	S Peakfläche
10	14988	76
20	29961	125
30	45973	204
40	60285	264
50	76483	352

Regressionsgerade: $y = 1533,1x - 456,2$ $R^2 = 0,9997$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
1000	477	0,31	0,8 mg/L

Analyt: ClO_3^-

c Chlorat / mg/L	Mittelwert Peakfläche (m = 2)	S Peakfläche
10	16027	192
20	32587	371
30	46997	526
40	60274	598
50	76875	428

Regressionsgerade: $y = 1493,8x + 1737,1$ $R^2 = 0,998$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
1000	1039	0,69	1,6 mg/L

13.5.3 Kalibrationsdaten der VIS-Detektion der Methode 1 (Kapitel 9.1)

Nachsäulenreaktion: Chlorpromazin

- für die Kalibration in Reinstwasser

Analyt: BrO_3^-

c Bromat / $\mu\text{g/L}$	Mittelwert Peakfläche (m = 3)	S Peakfläche
1	3576	769
5	15203	857
10	30098	476

Regressionsgerade: $y = 2948,2x + 568,67$ $R^2 = 1$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
40,67	130	0,044	0,1 $\mu\text{g/L}$

Analyt: ClO_2^-

c Chlorit / $\mu\text{g/L}$	Mittelwert Peakfläche (m = 3)	S Peakfläche
10	4915	701
20	9593	294
30	14514	257

Regressionsgerade: $y = 479,98x + 74,289$ $R^2 = 0,9998$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
200	99	0,21	0,7 $\mu\text{g/L}$

- für die Kalibration in Trinkwasser

Analyt: BrO₃⁻

c Bromat / µg/L	Mittelwert Peakfläche (m = 3)	S Peakfläche
1	1947	267
5	10979	97
10	23785	160

Regressionsgerade: $y = 2432x - 733,55$ $R^2 = 0,9987$

Q _x	S _{y,x}	S _{x0}	NWG
40,67	729	0,3	0,7 µg/L

Analyt: ClO₂⁻

c Chlorit / µg/L	Mittelwert Peakfläche (m = 3)	S Peakfläche
10	4916	320
20	9523	377
30	15594	164

Regressionsgerade: $y = 533,89x - 666,47$ $R^2 = 0,9938$

Q _x	S _{y,x}	S _{x0}	NWG
200	597	1,119	3,5 µg/L

13.5.4 Kalibrationsdaten der VIS-Detektion der Methode 2 (Kapitel 9.2)

Anionenaustauschersäule: DIONEX IonPac AS9-HC

Nachsäulenreaktion: Chlorpromazin

- für die Kalibration in Reinstwasser

Analyt: BrO_3^-

c Bromat / $\mu\text{g/L}$	Mittelwert Peakfläche (m = 2)	S Peakfläche
5	2507	259
10	4301	418
20	7603	798
25	9539	683
50	19278	1785

Regressionsgerade: $y = 373,14x + 436,46$ $R^2 = 0,9986$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
1230	280	0,75	1,6 $\mu\text{g/L}$

Analyt: ClO_2^-

c Chlorit / $\mu\text{g/L}$	Mittelwert Peakfläche (m = 2)	S Peakfläche
25	2220	138
50	3926	251
100	7547	475
150	11454	698
200	15902	938

Regressionsgerade: $y = 77,798x + 41,03$ $R^2 = 0,9977$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
20500	309	3,9	8,4 $\mu\text{g/L}$

- für die Kalibration in Trinkwasser

Analyt: BrO₃⁻

c Bromat / µg/L	Mittelwert Peakfläche (m = 2)	S Peakfläche
5	1185	144
10	2940	367
20	5819	691
25	7698	885
50	18408	1694

Regressionsgerade: $y = 383,3x - 1222,5$ $R^2 = 0,9923$

Q _x	S _{y,x}	S _{x0}	NWG
1230	682	1,8	3,7 µg/L

Analyt: ClO₂⁻

c Chlorit / µg/L	Mittelwert Peakfläche (m = 2)	S Peakfläche
25	2106	154
50	3895	294
100	6047	444
150	9382	656
200	11886	820

Regressionsgerade: $y = 55,533x + 832,27$ $R^2 = 0,996$

Q _x	S _{y,x}	S _{x0}	NWG
20500	295	5,3	11,4 µg/L

13.5.5 Kalibrationsdaten der Leitfähigkeitsdetektion der Methode 3 (Kapitel 9.3)

Anionenaustauschersäule: DIONEX IonPac AS9-HC

Analyt: ClO_2^-

c Chlorit / $\mu\text{g/L}$	Peakfläche (m = 1)
5	12,747
15	41,063
25	87,009
75	214,884
200	599,911
500	1497,83

Regressionsgerade: $y = 2,996x - 0,5476$ $R^2 = 0,9998$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
216546	8,09	2,7	5,8 $\mu\text{g/L}$

Analyt: BrO_3^-

c Bromat / $\mu\text{g/L}$	Peakfläche (m = 1)
5	5,224
10	12,671
20	27,347
30	43,366
40	56,436
50	72,175

Regressionsgerade: $y = 1,483x - 2,1086$ $R^2 = 0,9995$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
1521	0,64	0,43	1,1 $\mu\text{g/L}$

Analyt: Br^-

c Bromid / $\mu\text{g/L}$	Peakfläche (m = 1)
5	10,445
15	34,753
25	78,442
75	195,991
200	545,286
500	1342,24

Regressionsgerade: $y = 2,6881x + 0,4925$ $R^2 = 0,9998$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
216546	8,05	2,99	6,5 $\mu\text{g/L}$

Analyt: ClO_3^-

c Chlorat / $\mu\text{g/L}$	Peakfläche (m = 1)
5	17,902
15	36,393
25	45,641
75	169,9
200	466,68
500	1185,632

Regressionsgerade: $y = 2,3747x - 4,187$ $R^2 = 0,9998$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
216546	8,04	3,38	7,3 $\mu\text{g/L}$

13.5.6 Kalibrationsdaten der VIS-Detektion der Methode 3 (Kapitel 9.3)

Nachsäulenreaktion: ortho-Dianisidin

Analyt: BrO_3^-

c Bromat / $\mu\text{g/L}$	Peakfläche (m = 1)
0,5	101,806
1	207,863
2	373,209
5	960,478
10	2265,194
15	3339,2

Regressionsgerade: $y = 226,39x - 56,06$

$R^2 = 0,9976$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
1682	71,68	0,32	0,7 $\mu\text{g/L}$

13.5.7 Kalibrationsdaten der VIS-Detektion der Methode 4 (Kapitel 9.4)

Anionenaustauschersäule: P 160497 I DMEA

Nachsäulenreaktion: ortho-Dianisidin

- für die Kalibration in Reinstwasser

Analyt: BrO_3^-

c Bromat / $\mu\text{g/L}$	Peakfläche (m = 1)
0,25	104,6
0,5	208,9
1	571
2	1427
5	4027
10	8240
20	16765
20	20747

Regressionsgerade: $y = 841,91x - 197,62$

$R^2 = 0,9999$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
647	85,8	0,1	0,2 $\mu\text{g/L}$

Analyt: ClO₂⁻

c Chlorit / µg/L	Peakfläche (m = 1)
1	193,5
2	497,1
5	1427
10	3133
20	6158
50	15590
100	31778

Regressionsgerade: $y = 318,45x - 156,13$

$R^2 = 0,9999$

Q _x	S _{y,x}	S _{x0}	NWG
7977,7	104	0,33	0,7 µg/L

- für die Kalibration in Trinkwasser

Analyt: BrO₃⁻

c Bromat / µg/L	Peakfläche (m = 1)
1	579
2	1658
5	4670
10	8604
20	17693
25	23331

Regressionsgerade: $y = 925,64x - 296,7$

$R^2 = 0,9982$

Q _x	S _{y,x}	S _{x0}	NWG
493,5	437	0,47	0,9 µg/L

Analyt: ClO₂⁻

c Chlorit / µg/L	Peakfläche (m = 1)
5	1329
10	2957
20	7716
50	17404
100	34969

Regressionsgerade: $y = 352,06x - 151,39$ $R^2 = 0,9988$

Q _x	S _{y,x}	S _{x0}	NWG
6180	559	1,59	3,7 µg/L

13.5.8 Kalibrationsdaten der VIS-Detektion der Methode 5 (Kapitel 9.5)

Anionenaustauschersäule: P 160497 I DMEA

Nachsäulenreaktion: Tribromid

- für die Kalibration in Reinstwasser

Analyt: BrO_3^-

c Bromat / $\mu\text{g/L}$	Peakfläche (m = 1)
10	7263
20	19953
30	33912
40	46831
50	60852

Regressionsgerade: $y = 1340,6x - 6454,6$ $R^2 = 0,9997$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
1000	397	0,3	0,8 $\mu\text{g/L}$

Analyt: ClO_2^-

c Chlorit / $\mu\text{g/L}$	Peakfläche (m = 1)
10	6133
20	14236
30	20667
40	29436
50	36044

Regressionsgerade: $y = 750,22x - 1203,4$ $R^2 = 0,9981$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
1000	602	0,8	2,2 $\mu\text{g/L}$

- für die Kalibration in Trinkwasser

Analyt: BrO₃⁻

c Bromat / µg/L	Peakfläche (m = 1)
10	12862
20	21551
30	29963
40	39614
50	49645

Regressionsgerade: $y = 916,29x + 3238,3$ $R^2 = 0,9985$

Q _x	S _{y,x}	S _{x0}	NWG
1000	638	0,7	2,0 µg/L

Analyt: ClO₂⁻

c Chlorit / µg/L	Peakfläche (m = 1)
10	11952
20	17344
30	20146
40	25682
50	29061

Regressionsgerade: $y = 425,56x + 8070,2$ $R^2 = 0,9911$

Q _x	S _{y,x}	S _{x0}	NWG
1000	737	1,7	4,7 µg/L

13.5.9 Kalibrationsdaten der VIS-Detektion der Methode 6 (Kapitel 9.6)

Anionenaustauschersäule: IONPac AS9-HC
Nachsäulenreaktion: Tribromid

- für die Kalibration in Reinstwasser

Analyt: BrO_3^-

c Bromat / $\mu\text{g/L}$	Peakfläche (m = 1)
10	1365
20	7318
30	10927
40	16120
50	21360

Regressionsgerade: $y = 487,92x - 3219,6$ $R^2 = 0,9958$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
1000	577	1,2	3,3 $\mu\text{g/L}$

Analyt: ClO_2^-

c Chlorit / $\mu\text{g/L}$	Peakfläche (m = 1)
10	1881
20	5651
30	8535
40	11266
50	13455
100	31342

Regressionsgerade: $y = 322,63x - 1421,4$ $R^2 = 0,9956$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
5087	765	2,48	5,7 $\mu\text{g/L}$

- für die Kalibration Trinkwasser

Analyt: BrO₃⁻

c Bromat / µg/L	Peakfläche (m = 1)
20	4683
30	8693
40	20072
50	27143
100	66931

Regressionsgerade: $y = 795,5x - 12679$

$R^2 = 0,9963$

Q _x	S _{y,x}	S _{x0}	NWG
3880	1751	2,2	5,7 µg/L

Analyt: ClO₂⁻

c Chlorit / µg/L	Peakfläche (m = 1)
20	4491
30	10777
40	13817
50	23384
100	52141

Regressionsgerade: $y = 599,96x - 7875,6$

$R^2 = 0,9947$

Q _x	S _{y,x}	S _{x0}	NWG
3880	1578	2,6	6,7 µg/L

13.5.10 Kalibrationsdaten der On-Line-Kopplung IC-ICP-MS (Kapitel 10)

Anionenaustauschersäule: P 150497 MN V DEMA

Analyt: BrO_3^-

c Bromat / $\mu\text{g/L}$	Peakfläche (m = 3)	Peakfläche S
4	13363	501
8	26179	812
12	37852	60
16	50164	1038
20	63369	698

Regressionsgerade: $y = 3099,9x + 986,3$

$R^2 = 0,9996$

Q_x	$S_{y,x}$	S_{x0}	NWG
160	444	0,14	0,3 $\mu\text{g/L}$

14 Allgemeines Literaturverzeichnis

- Aced G., Möckel H.J., „Liquidchromatographie“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991
- Achilli M., Romele L., J Chromatogr A 847 (1999) 271 – 277
- Ahrer W., Buchberger W., J Chromatogr A 850 (1999) 99 – 106
- Ahrer W., Buchberger W., J Chromatogr A 854 (1999) 275 – 287
- Arbeitskreis Chromatographie, „Deutsche chromatographische Grundbegriffe zur IUPAC-Nomenklatur“, Fachgruppe der Analytischen Chemie, Gesellschaft Deutscher Chemiker
- Beyer H., Walter W., Lehrbuch der Organischen Chemie, 22. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1991
- Böhme U., Schmidt W., Dietrich P.G., Matschi A., Sacher F., Brauch H.-J., Fresenius J Anal Chem 357 (1997) 629 - 634
- Borrmann G., Dissertation, Universität Hannover, 1997
- Bigalke H., Vorlesung „Toxikologie für Chemiker“, Universität Hannover, SS 1999
- BIORAD Katalog S, „Produkte für die Bioanalytik“, BIORAD, München, 1993
- Broekaert J.A.C., „ICP-Massenspektrometrie“, Analytiker Taschenbuch, Band 9, Springer Verlag, Berlin, 1990
- Busch M., Seubert A., Anal Chim Acta 399 (1999) 223 – 235
- Charles L., Pepin D., Anal Chem 70 (1998) 353 – 359
- Charles L., Pepin D., J Chromatogr A 804 (1998) 105 – 111
- Charles L., Pepin D., Casette B., Anal Chem 68 (1996) 2554 – 2558
- Commission of the European Communities, „Proposal for a Council Directive Concerning the Quality of Water Intended for Human Consumption“, CEC, Brüssel, 1994
- Condie L.W., J Am Water Works Assoc 78 (1986) 73 – 78
- Creed J.T., Brockhoff C.A., Anal Chem 71 (1999) 722 - 726
- Creed J.T., Magnuson M.L., Pfaff J.D., Brockhoff C., J Chromatogr 753 (1996) 261 – 267
- Diemer J., Heumann K.G., Fresenius J Anal Chem 357 (1997) 74 – 79
- Dilly W., Welsch M., „Trinkwasserverordnung: Leitfaden zur Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe“, 2. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1992
- DIN EN 12671, „Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch: Chlordioxid“, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag, Berlin, 1997

- DIN 19643, „Wasseraufbereitung für Schwimmbeckenwasser“, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag, Berlin, 1984
- DIN 32645, „Chemische Analyse: Nachweisgrenze, Erfassungsgrenze, Bestimmungsgrenze“, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag, Berlin, 1994
- DIN 38402 Teil 41, „Allgemeine Angaben – Ringversuche, Planung und Organisation“, Beuth Verlag, Berlin, Mai 1984
- DIN 38402 Teil 42, „Allgemeine Angaben – Ringversuche, Auswertung“, Beuth Verlag, Berlin, Mai 1984
- DIN-ISO 5725, „Bestimmung von Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit durch Ringversuche“, Beuth Verlag, Berlin, November 1981
- DIONEX CD-ROM 07/98 Revision 03, DIONEX Corporation, Sunnyvale, CA, 1998
- DIONEX Application Note 101, „Trace Level Determination of Bromate in Ozonated Drinking Water Using Ion Chromatography“, DIONEX Corporation, Sunnyvale, CA, 1995
- Divjak B., Novic M., Goessler W., J Chromatogr A 862 (1999) 39 – 47
- Doerffel K., „Statistik in der analytischen Chemie“, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1994
- Echigo S., Yamada H., Minear R.A., Division Environ Chem 39 (1) March 1999
- Farrell S., Joa J.F. Pacey G.E., Anal Chim Acta 313 (1995) 121 – 129
- Fritz J.S., Schenk G.H., „Quantitative Analytische Chemie“, 4. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig, 1989
- Funk W., Dammann V., Donnevert G., „Quality Assurance in Analytical Chemistry“, First Edition, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995
- Gahr A., Huber N., Niessner R., Microchim Acta 129 (1998) 281 – 290
- Gates D.J., „The Chlorine Dioxide Handbook – Water Disinfection Series“, American Water Works Association, Denver, CO, 1998
- Gjerde D.T., Fritz J.S., J Chromatogr A 186 (1979) 509
- Gjerde D.T., Fritz J.S., „Ion Chromatography“, 2. Auflage, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 1987
- Gladilovich D.B., J Anal Chem 48 (9) (1993) 1520 – 1525
- Glaze W.H., Weinberg H.S., „Identification and Occurrence of Ozonation By-Products in Drinking Water“, AWWA Research Foundation and American Water Works Association, Denver, 1993

- Gordon G., Bubnis B., *Ozone Science & Engineering* 17 (1995) 551 – 559
- Gordon G., Bubnis B., Sweetin D., Kuo C., *Ozone Science Engineering* 16 (1994) 79 – 87
- Grohmann A., „Bewertung chemischer Stoffe im Wasserkreislauf“, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1981
- Günzler H., „Akkreditierung und Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie“, 1. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1994
- Gupta R.R., „Bioactive Molecules Volume 4: Phenothiazines and 1,4-Benzothiazines, Chemical and Biochemical Aspects“, 1. Auflage, Elsevier Verlag, Amsterdam, 1988
- Haag W.R., Hoigné J., *Environ Sci Technol* 17 (1983) 261 – 267
- Haddad P.R., Jackson P.E., *Food Technology in Australia* 37 (7) (1985) 305 - 317
- Haddad P.R., Jackson P.E., „ion chromatography: principles and applications“, *J Chromatogr. Library* Vol. 46, Elsevier Verlag, Amsterdam, 1990
- Hautman D.P., persönliche Mitteilung, US EPA, Cincinnati, OHIO, 2000
- Hautman D.P., Bolyard M., *J Chromatogr* 602 (1992) 65 – 74
- Heitkemper D.T., Kaine L.A., Jackson D.S., Wolnik K.A., *J Chromatogr A* 671 (1994) 101 – 108
- Heumann K.G., Diemer J., *Fresenius J Anal Chem* 357 (1997) 74 – 79
- Holleman A.F., Wiberg E., „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 1985
- Höll K., „Wasser: Untersuchung, Beurteilung, Aufbereitung, Chemie, Bakteriologie, Virologie, Biologie“, 7. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 1986
- Inoue Y., Sakai T., Kumagai H., Hanaoka Y., *Anal Chim Acta* 346 (1997) 299 – 305
- Ishidate M., Sofuni T., Yoshikawa K., Hayashi M., *Fd Chem Toxic*, 22 (1984) 8, 623 – 636
- ISO 8466-1, „Water quality – calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function.“, International Organization for Standardization, Genf, 1990
- ISO 8466-2, „Water quality – calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 2: Calibration strategy for non-linear second order calibration functions.“, International Organization for Standardization, Genf, 1993

- ISO DIS 15061, „Water quality – Determination of dissolved bromate – Method by liquid chromatography of ions“, International Organization for Standardization, Genf, 1999
- ISO 10304-1, „Water quality – Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate and sulfate ions, using liquid chromatography of ions Part 1, International Organization for Standardization, Genf, 1992
- Jackson P., Hautman D.P., Wagner H., „ASTM/EPA Collaborative Test to Determine Precision and Bias for the Analysis of Bromate, Bromide, Chlorate and Chlorite in Drinking Water by Ion Chromatography with the Addition of a Postcolumn Reagent for Trace Bromate Analysis“, U.S. EPA, 1999
- Jackson L.K., Joyce R.J., Laikhtman M., Jackson P.E., J Chromatogr A 829 (1998) 187 – 192
- Jonnalagadda S.B., Munkombwe N.M., Hensman P., Mushinga T., International Journal of Chemical Kinetics, Vol 23 (1991) 113-125
- Joyce R. J., Dhillon H.S., J Chromatogr A 671 (1994) 165 – 171
- Kläntschi N., Lienemann P., Richner P., Vonmont H., „Elementanalytik“, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1996
- Köhler K., Diplomarbeit, Universität Hannover, 1995
- Köhler K., Dissertation, Universität Hannover, 1998
- Köhler K., Nowak M., Seubert A., Fresenius J Anal Chem 358 (1997) 551 – 553
- Koswig S., Hofsommer H.-J., Weiß J., Jensen D., in: „Spurenanalytische Bestimmung von Ionen“, Editoren: Kettrup A., Weiß J., Jensen D., Ecomed Verlag, München, 1996
- Küke F., „Chlordioxid in der Trink- und Prozesswasserbehandlung“, Nachr Chem 04 (2000) 544 – 546
- Kurokawa Y., Environ Health Perspect 87 (1990) 309
- Kurokawa Y., Maekawa A., Takahashi M., Hayashi Y., Environ Health Perspect 87 (1990) 309 – 335
- Kurokawa Y., Takayama S., Konishi Y., Hiasa Y., Environ Health Perspect 69 (1986) 221 – 135;
- Kurzmann G.E., „Ozonanwendung in der Wasseraufbereitung“, 2. Auflage, Expert Verlag, Ehningen, 1993
- Method 317, „Determination of inorganic oxyhalide disinfection by-products in drinking water using ion chromatography with the addition of a postcolumn reagent for trace bromate analysis“, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio 45268, October 1999

- Müller S., Diplomarbeit, Universität Hannover, 1997
- Mutschler E., „Arzneimittelwirkungen – Lehrbuch der Pharmakologie und Toxikologie“, 5. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1986
- Neitzel V., Middeke K., „Praktische Qualitätssicherung in der Analytik“, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994
- Nowak M., Diplomarbeit, Universität Hannover, 1996
- Nowak M., Dissertation, Universität Hannover, 1999
- Nowak M., Seubert A., *Anal Chim Acta* 359 (1998) 193 – 204
- Nowak M., Seubert A., *Fresenius J Anal Chem* 360 (1998) 777 – 780
- Osborne B.G., *Analyst* 112 (1987) 137 – 139
- Otto M., „Analytische Chemie“, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995
- Otto M., „Chemometrie“, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997
- Pantsar-Kallio M., Manninen P.K.G., *Anal Chim Acta* 360 (1998) 161 – 166
- Patel Y., „Review of Ozone and by-Products Criteria Document“, U.S. EPA, Washington D.C., 1992
- Pfaff J.D., Brockhoff C.A., *J Am Water Works Ass* 82 (4) (1990) 192 – 195
- Pfaff J.D., „Method 300.0 – Determination of inorganic anions by ion chromatography“, US EPA, Cincinnati, Ohio, 1993
- Pfaff J.D., „Method 300.1 – Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography“, US EPA, Cincinnati, Ohio, 1997
- Proposal for ISO/DIS 15061, „Water Quality – Determination of dissolved bromate by liquid chromatography“, 1998
- Retzlaff G., Rust G., Waibel J., „Statistische Versuchsplanung“, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1978
- Rink G., Schwahn M., „Einführung in die Kunststoffchemie“, Verlag Moritz Diesterweg, Frankfurt a.M., 1983
- Romele L., Achilli M., *Analyst* 123 (1998) 291 – 294
- Römpp, „Lexikon der Chemie“, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995
- Sacher F., in „AWBR Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee – Rhein, Jahresbericht 1994“, Redaktion: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, 1994
- Sacher F., Schmidt W., Böhme U., Brauch H.-J., *GWF Wasser, Abwasser* 138 (1997) 4, 199 – 207
- Sachez F.G., Diaz A.N., Navas M.S., *Analyst* 114 (1989) 743 – 745

- Salov V.V., Yoshinaga J., Shibata Y., Morita M., *Anal Chem* 64 (1992) 2425 – 2428
- Schminke G., Diplomarbeit, Universität Hannover, 1997
- Schminke G., Seubert A., *Fresenius J Anal Chem* 366 (2000) 387 – 391
- Schmitz F., „Interlaboratory Trial Bromate – Graphical representation of performance of the ISO/DIS 15061“, London, 1999
- Schwedt G., „Chromatographische Trennmethoden“, 2.Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, 1986
- Schwedt G., „Ionen-Chromatographie anorganischer Anionen und Kationen“, Analytiker Taschenbuch, Band 7, Springer Verlag, Heidelberg, 1990
- Schwedt G., „Taschenatlas der Analytik“, 1. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992
- Seubert A., Habilitationsschrift, Universität Hannover, 1995
- Seubert A., Vorlesung „Chromatographische Methoden“, Universität Hannover, SS 1998.
- Seubert A., Nowak M., *Fresenius J Anal Chem* 360 (1998) 777 – 780
- Seubert A., Schminke G., Nowak M., Ahrer W., Buchberger W., eingereicht bei ? (2000)
- Small H., Stevens T.S., Bauman W.C., *Anal Chem* 47 (1975) 1801
- Sorrell R.K., Hautman D.P., *Proceedings American Water Works Association WQTC*, „A Simple Concentration Technique for the Analysis of Bromate at Low Levels in Drinking water“, (1992)
- Technischer Gemeindebetrieb Amsriswil, Schweiz, in: „AWBR Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee – Rhein, Jahresbericht 1994“, Redaktion: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, 1994
- TRGS 900, *Bundesarbeitsblatt*, 10 (1996) 106 – 128
- Trinkwasserverordnung (TrinkwV), 5.12.1990, *BGBI. I*, 2612
- Umemura T., Takagi A., Sai K., Hasegawa R., Kurokawa Y., *Arch Toxicol* (1998) 264 – 269
- Unger K.K., Weber E., „Handbuch der HPLC“, GIT Verlag GmbH, Weinheim, 1995
- v. Gunten U., Hoigné J., *Environ Sci Technol* 28 (1994) 1234 – 1242
- Verordnung über natürliches Mineralwasser, Quellwasser und Tafelwasser (Mineral- und Tafelwasserverordnung - MTTVO), 01.08.1984, *BGBI.* 1036
- Wagner H.P., Pepich B.V., Hautman D.P., Munch D.J., *J Chromatogr A* 850 (1999) 119 – 129
- Walters B.D., Gordon G., *Anal Chem* 69 (1997) 4275 – 4277
- Warner C.R., Daniels D.H., Joe F.L., Diachenko G.W., *Food Additives and Contaminants* 13 (6) (1996) 633 – 636

-
- Weinberg H., J Chromatogr A 671 (1994) 141 – 149
- Weinberg H.S., Yamada H., Anal Chem 70 (1998) 1-6
- Weinberg H.S., Yamada H., Joyce R.J., J Chromatogr A 804 (1998) 137 – 142
- Weiß J., „Ionenchromatographie“, 2. Auflage, VCH Verlag, Weinheim, 1991
- WHO, „Revision of the WHO Guidelines for Drinking Water Quality“, Genf, 1991
- Wollenweber D., Dissertation, Universität Hannover, 1999
- Wünsch G., Vorlesung „Chemometrie“, SS 1998, Universität Hannover
- Yamanaka M., Sakai T., Kumagai H., Inoue Y., J Chromatogr A 789 (1997) 259 – 265

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich,

Gabriele Schminke, geboren am 16.09.1970 in Witzenhausen

an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt,
alle Hilfsmittel angegeben und nur diese verwendet habe.

Hannover, den 05.06.2000