

**Ionenchromatographische Elementspeziesanalyse
des Aluminiums - Grundlagen und Anwendung
am Beispiel der Hortensie (*Hydrangea macrophylla*)**

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

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

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Matthias Busch

geboren am 20. November 1970 in Kassel

Hannover 2001

Referent: Prof. Dr. Andreas Seubert
Korreferent: Prof. Dr. Gerold Wunsch
Tag der Promotion: 22. Juni 2001
Veröffentlichung: Juli 2001

Die vorliegende Dissertation wurde von Februar 1998 bis Mai 2001 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Seubert möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung des Themas, die stetige Diskussions- und Hilfsbereitschaft, seinen wissenschaftlichen Rat sowie für die vielen wertvollen Anregungen, die sehr zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, danken.

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

Für die finanzielle und materielle Unterstützung dieser Arbeit danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).

Folgenden Personen gilt mein besonderer Dank:

Fr. Dipl.-Biologin A. Naumann und Hr. Prof. Dr. W. Horst vom Institut für Pflanzenernährung der Universität Hannover für die sehr gute Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Hortensien

Fr. Dipl.-Chemikerin R. Costa Casado von der Universität Valencia für ihre Messtätigkeit im Rahmen ihres ERASMUS-Austauschprogramms

Hr. Dipl.-Chemiker J. Priebe für den guten Service am SpectroFlame-EOP

Bei den Herren Dipl.-Chemikern R. Ohlhof und T. Haase als „Rest“ des Arbeitskreises Seubert in Hannover und bei den Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises Wunsch bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme, die kooperative Zusammenarbeit und für ein angenehmes Arbeitsklima.

Kurzzusammenfassung

Busch, Matthias

Ionenchromatographische Elementspeziesanalyse des Aluminiums - Grundlagen und Anwendung am Beispiel der Hortensie (*Hydrangea macrophylla*)

Stichworte: Ionenchromatographie, Aluminium-Speziiierung, *Hydrangea macrophylla*

Die Bewertung der ökologischen und physiologischen Wirkung eines chemischen Elementes hängt ausschlaggebend von seinen Erscheinungsformen ab. Unter pflanzenphysiologischen und bodenkundlichen Aspekten ist unter anderem die Identifizierung und Quantifizierung der in der Umwelt vorkommenden Aluminiumspezies notwendig.

Eine universell einsetzbare Messmethode hierfür gibt es nicht. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, kann auf den Einsatz der Ionenchromatographie zur Trennung und Quantifizierung von Al-Ladungsspezies nicht verzichtet werden.

Bei Hortensien (*Hydrangea macrophylla*) kann durch eine ausreichende Aufnahme und Verlagerung von Al eine Blaufärbung der Blütenblätter (Sepalen) hervorgerufen werden. Die Charakterisierung der im Xylemsaft vorkommenden Al-Spezies ist dabei von Interesse.

Anhand kationenchromatographischer Untersuchungen an einem Al-Fluorid-Modellsystem wird gezeigt, dass die Ergebnisse der verwendeten Methode von Parametern wie Probenvolumen (10...200 μL), Al-Konzentration in den Modellösungen (1...100 mg L^{-1}) und Eluent-pH-Wert (3 bzw. 4) unbeeinflusst bleiben. Zudem wird die Speziesdesintegration der $\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0}$ -Spezies zu AlF_2^+ -Spezies durch Verwendung der Microboresäulenteknik und einer Messtemperatur von 0 °C fast vollständig unterdrückt.

Die entwickelte Methode für die Anionenchromatographie ermöglicht die Trennung von Al-Komplexspezies mit Citrat-, Succinat- und Oxalatliganden. Dabei erzeugt jeder der eingesetzten Liganden zumeist mehr als nur eine Spezies. Neben dem pH-Wert und der Zusammensetzung der Probe werden die Speziesgleichgewichte maßgeblich durch die Messtemperatur beeinflusst. Dabei zeigt der Vergleich der Messergebnisse bei 0 °C mit den berechneten Werten des Speziations-Programms GEOCHEM-PC eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse.

Auf kationen- bzw. anionenchromatographischem Wege können bei den Untersuchungen von Xylemsaftproben von Hortensien die folgenden Al-Ligand-Spezies voneinander getrennt werden: $\text{AlLig}_x^{\geq 3-}$, $\text{AlLig}_x^{\geq 1-}$, $\text{AlLig}_x^{\leq 1+}$, $\text{AlLig}_x^{\leq 2+}$ und Al^{3+} . Dabei werden die Al-Speziesverteilungen maßgeblich durch den pH-Wert des Substrates, in dem die Pflanze kultiviert wird, beeinflusst.

Abstract

Busch, Matthias

Basics of ionchromatographic speciation of aluminium with an example of its application in hydrangea (*Hydrangea macrophylla*)

Keywords: Ion chromatography, Speciation of aluminium, *Hydrangea macrophylla*

A clear comprehension of the forms of an element present in the environment is significant to diagnose and predict the ecological and physiological effects. For example, an identification and a quantitation of aluminium species is necessary in soil science and plant physiology.

Currently, a universal method for the speciation of Al in aqueous solutions does not exist. This dissertation shows that the use of ion chromatography for the detection of Al and its complexes is unavoidable.

The participation of Al in the blueing of sepal colour of hydrangea (*Hydrangea macrophylla*) has been proved. Therefore, the quantitation of Al species in hydrangea xylem saps could be interesting.

Cation chromatography allows the determination of cationic Al fluoride complexes in synthetic aqueous systems. The results of this method show that the injection volume (10...200 μL), the concentration of Al in the model solutions (1...100 mg L^{-1}) and the pH of the eluent (3 or 4) do not influence the species' distributions. In addition to that, a minimized disintegration of the higher fluoride species ($\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0}$) during the chromatographic run is obtained using the microbore technique and a column temperature of 0 °C.

A newly developed anion chromatographic method allows the separation of Al and its citrate, oxalate and succinate complexes. Several different species for each ligand can be detected. The pH of the samples, the molar ratio of Al and ligand in the solutions and the temperature of the separation column greatly influence the species' distributions. The comparison of these distributions obtained by anion chromatography and by GEOCHEM-PC shows good agreement at the temperature of 0 °C.

Finally, the cation and anion chromatographic method presented was used for the determination of species' distributions of hydrangea xylem saps. The obtained results showed that the $\text{AlLig}_x^{\geq 3-}$, $\text{AlLig}_x^{\geq 1-}$, $\text{AlLig}_x^{\leq 1+}$, $\text{AlLig}_x^{\leq 2+}$ -species and Al^{3+} could be separated in the samples. The observed species' distributions are decisively influenced by the pH of the breeding ground.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Chemie des Aluminiums	5
2.1	Allgemeine Grundlagen	5
2.2	Aluminium in wässrigen Lösungen	8
2.3	Die untersuchten Ligandsysteme	12
3	Grundlagen der Elementspeziesanalytik (ESA)	17
3.1	Elementspeziesarten	18
3.2	Systematische Ansätze für die ESA	20
3.3	Allgemeine Probleme bei der ESA	22
3.4	Methoden der ESA	25
4	Ionenchromatographie (IC)	29
4.1	Grundlagen der chromatographischen Trennung	29
4.2	Retentionsmodelle in der Anionenchromatographie	38
4.2.1	Retentionsmodell für einwertige Eluentanionen	39
4.2.2	Retentionsmodelle für mehrwertige Eluentanionen	42
4.3	Stationäre Phasen in der IC	44
4.4	Anwendungsmöglichkeiten in der ESA	48
5	Kationenchromatographische Aluminium-Speziierung	51
5.1	Einfluss des Eluent-pH-Wertes	51
5.2	Einfluss des Probenvolumens	56
5.3	Einfluss der Säulengeometrie	58
5.4	Einfluss des Aluminium-Gehaltes der Modellösung	68
5.5	Zusammenfassung	74

6	Anionenchromatographische Aluminium-Speziierung	75
6.1	Methodenentwicklung	75
6.1.1	Untersuchungen an kommerziellen Anionenaustauschmaterialien	75
6.1.2	Ladungsbestimmung von anionischen Aluminiumspezies mittels Retentionsmodell für einwertige Eluentanionen	77
6.1.2.1	Das Methylsulfonat-Sulfat-System	79
6.1.2.2	Das Aluminium-Oxalat-System	81
6.1.2.3	Das Aluminium-Succinat-System	83
6.1.2.4	Das Aluminium-Citrat-System	85
6.1.2.5	Zusammenfassung	86
6.2	Experimentelles	88
6.2.1	Online Kopplung Ionenchromatographie-Induktiv gekoppeltes Plasma-Atomemissionsspektrometrie (IC-ICP-AES)	88
6.2.2	Online Kopplung Fließinjektion-Induktiv gekoppeltes Plasma-Atomemissionsspektrometrie (FI-ICP-AES)	91
6.3	Einfluss der Temperatur der ionenchromatographischen Trennung auf die Aluminium-Speziesverteilungen in Modellsystemen	93
6.3.1	Das Aluminium-Oxalat-System	94
6.3.2	Das Aluminium-Succinat-System	104
6.3.3	Das Aluminium-Citrat-System	112
6.3.4	Einfluss des Eluent-pH-Wertes auf die gemessenen Aluminium-Speziesverteilungen	122
6.4	Zusammenfassung	125
7	Anwendung der ionenchromatographischen Aluminium-Speziierung in der Pflanzenphysiologie	127
7.1	Aluminium aus pflanzenphysiologischer Sicht	127
7.1.1	Aluminium-Toxizität bei Pflanzen	127
7.1.2	Aluminium-Toleranz bei Pflanzen	128
7.2	Die Hortensie (<i>Hydrangea macrophylla</i>)	129
7.2.1	Pflanzenkundliche Betrachtungen	129
7.2.2	Kulturführung	130

7.2.3	Blaufärbung von Hortensien	131
7.3	Untersuchungen an Xylemsaftproben von Hortensien	136
7.4	Zusammenfassung	155
8	Zusammenfassung und Ausblick	156
9	Anhang	162
9.1	Verwendete Chemikalien	162
9.2	Verwendete Geräte und Trennsäulen	163
9.3	Herstellung der verwendeten Lösungen	168
9.4	Das Kalkulationsprogramm GEOCHEM-PC	169
10	Literaturverzeichnis	180

Abkürzungsverzeichnis

8-HQS	8-Hydroxychinolinsulfonsäure
AAS	Atomabsorptions-Spektrometrie
cps	counts per second
Cit	Citrat
DMEA	Dimethylethanolamin
DVB-MMA	Divinylbenzol-Methylmethacrylat-Copolymere
EDA	Ethylendiamin
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
ESA	Elementspeziesanalytik
FI-ICP-AES	Fließinjektion-Induktiv gekoppeltes Plasma-Atomemissions- spektrometrie
FPLC	Fast Protein Liquid Chromatographie
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
HPCE	High Performance Capillary Electrophoresis (Kapillarelektrophorese)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigchromatographie)
HPLC-ICP-MS	Hochleistungsflüssigchromatographie- Induktiv gekoppeltes Plasma- Massenspektrometrie
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases (Harte und weiche Säuren und Basen)
IC	Ionenchromatographie
IC-ESI-MS	Ionenchromatographie-Elektrospray Interface-Massenspektrometrie
IC-ICP-AES	Ionenchromatographie-Induktiv gekoppeltes Plasma-Atomemissions- spektrometrie
IC-ICP-MS	Ionenchromatographie-Induktiv gekoppeltes Plasma- Massenspektrometrie
IEC	Ion Exclusion Chromatography (Ionenausschlußchromatographie)
IIC	Ion-Interaction-Chromatography (Ionenpaarchromatographie)
LC	Liquid Chromatography (Flüssigchromatographie)
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanz)
NPC	Normalphasen-Chromatographie

Ox	Oxalat
PAR	4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol
PCV	Pyrocatecholviolett
PEEK	Poly-Ether-Ether-Keton
PS-DVB	Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymere
RPC	Reversed-Phase-Chromatography (Umkehrphasenchromatographie)
SEC	Size-Exclusion-Chromatography (Größenausschlußchromatographie)
Suc	Succinat
TMA	Trimethylamin
UV/VIS	Spektralphotometrie im ultravioletten und sichtbaren (visuellen) Bereich

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Aluminium (Al) kommt in der Natur in vielen unterschiedlichen Gesteinsformen vor, weil es das häufigste Metall in der Erdkruste darstellt. Bis zum jetzigen Zeitpunkt hat sich noch keine bedeutende biologische Funktion für dieses Metall gefunden. In jüngster Zeit häufen sich Forschungsergebnisse, in denen die Toxizität von Al untersucht wurde. Nachteilige Folgen durch eine erhöhte Al-Aufnahme für Menschen, Tiere und Pflanzen konnten nachgewiesen werden [1-3].

Dabei bildet die moderne Analytische Chemie mit ihren präzisen und empfindlichen Messmethoden die Grundlage dieser Ergebnisse. Die Bewertung der biologischen, physiologischen und ökologischen Wirkung eines Elementes hängt ausschlaggebend von seinen Erscheinungsformen ab. Deshalb rücken mehr und mehr Fragen nach Bindungsformen und Oxidationsstufen, nach Metabolisierung und Bioverfügbarkeit eines Elementes in den Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses und nicht mehr die Bestimmung des Elementgesamtgehaltes, wie es noch vor wenigen Jahren im Rahmen der eher „klassisch“ anorganisch ausgerichteten Analytik ausschlaggebend war. Vor diesem Hintergrund begann seit 1980 eine rasante Entwicklung der Elementspeziesanalytik (ESA), die die Etablierung als wichtigen Zweig der Analytischen Chemie zur Folge hatte.

Jedoch stehen derzeit nur für wenige Elemente, wie z.B. Quecksilber [4] und Arsen [5], Methoden zur Verfügung, die Daten über die Speziesverteilung in Umweltkompartimenten und die Metabolisierung in Flora und Fauna zugänglich machen. Beim Al hingegen erschwert die komplexe Chemie in wässrigen Lösungen mit ihrer starken pH-Wertabhängigkeit und ihren reversiblen und labilen Gleichgewichten häufig eine sinnvolle Speziesanalytik. Meistens muss deshalb auf eine Modellbildung zurückgegriffen werden und eine Verallgemeinerung der Ergebnisse ist dadurch nur begrenzt möglich. Bisher wurden eine Vielzahl von Messverfahren im Rahmen der Al-Speziesanalytik eingesetzt. Dabei kristallisierte sich heraus, dass chromatographische Trennverfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Al-Spezies unumgänglich sind [6,7]. Die Rolle, welche die im Rahmen dieser Arbeit angewendete chromatographische Al-Speziesierung im Vergleich zu anderen Verfahren einnimmt, ist in Abbildung 1-1 aufgezeigt.

Fraktionierende Verfahren werden immer dann eingesetzt, wenn die zu untersuchende Speziesgruppe labil in ihrem chemischen Verhalten, sehr komplex aufgebaut oder nur schwer

messtechnisch zu erfassen ist. Iterative Rechenverfahren ignorieren je nach Güte mehr oder minder viele Parameter der zu berechnenden Speziesverteilung. Hierzu zählen nicht erfasste Liganden, fehlende oder ungenaue Gleichgewichtskonstanten, Veränderungen des Lösungsmittels und weitere Wechselwirkungen der Probenkomponente. Spektroskopische Verfahren für die direkte Bestimmung von Al-Spezies sind aufgrund ihrer minimierten Wechselwirkungen mit der Probe als ideal anzusehen. Jedoch sind sie entweder nicht oder wenig aussagekräftig und/oder in ihrer Anwendbarkeit auf hohe Al-Konzentrationen limitiert. Beispielsweise sind die Signale für Al in ^{27}Al -Kernresonanzspektren aufgrund ob des Quadrupolmomentes des Al-Kerns breit und wenig differenziert.

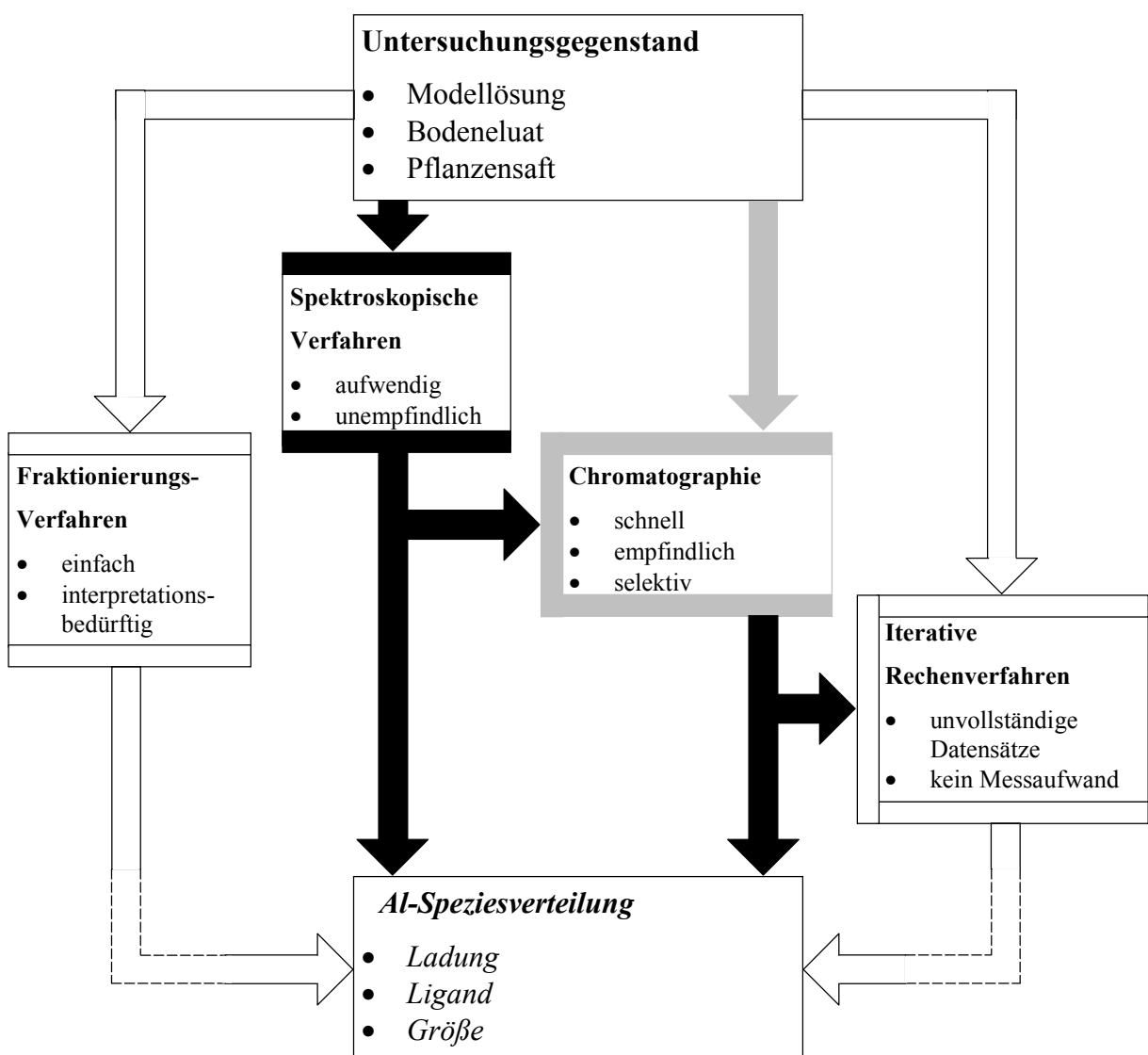


Abbildung 1-1.

Rolle der Chromatographie im Bereich der Speziesanalytik des Al. Weiße bzw. unterbrochene Pfeile symbolisieren bedenkliche bzw. unvollständige Verfahren, graue Pfeile stehen für Verfahren mit klar definierten Grenzen und schwarze Pfeile für uneingeschränkt speziestaugliche Verfahren [8].

Die chromatographische Trennung ist von ihrer Komplexität vergleichbar zu fraktionierenden Methoden einzuordnen. Jedoch ist ihre Aussagekraft wesentlich höher und ihre Zuverlässigkeit sollte aufgrund der Verlegung der Trennung in ein automatisiertes System ebenfalls steigen. Zudem liegt der Zeitaufwand für eine Messung mit derzeit 10...15 min weit unter dem der fraktionierenden Verfahren. Im Vergleich zu den spektroskopischen Methoden ist die Chromatographie durch ihren Eingriff in bestehende Gleichgewichte bezüglich der Richtigkeit der Aussagen für viele Anwendungsfälle weit unterlegen [9]. Andererseits sind chromatographische Methoden im Hinblick auf die Detektion von Al frei mit spektroskopischen und massenspektrometrischen Techniken koppelbar und somit wesentlich nachweisstärker und im Bereich von realen Al-Konzentrationen direkt einsetzbar. Dies ist gerade im Hinblick auf angewendete Forschung im Bereich der Speziierung eine extrem wichtige Eigenschaft.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist unter anderem die Verknüpfung von spektroskopischen Untersuchungen mit vorheriger chromatographischer Trennung im Bereich der Al-Speziesanalytik zu etablieren und dabei klar die Grenzen und Fehler der chromatographischen Speziierung abzustecken. Dabei steht die Frage, inwieweit sich die Chromatographie als Methode zur Trennung von Al-Spezies in Realproben anwenden lässt, im Vordergrund der Untersuchungen.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der kationenchromatographischen Al-Speziiierung. Anhand vieler Untersuchungen konnte bisher gezeigt werden, dass man die Kationenchromatographie zum quantitativen und qualitativen Nachweis von Al-Ladungsspezies erfolgreich einsetzen kann [6,7,9-11]. Um eindeutig die Grenzen dieser Methode für die Al-Speziation definieren zu können, soll der Einfluss einer Reihe von Parametern, die die chromatographische Effizienz und die Ergebnisse bezüglich der Speziesinformation beeinflussen können, auf die bisher verwendete Messmethode untersucht werden. Hierzu zählen der pH-Wert des Eluenten, das Probenvolumen, die Trennsäulengeometrie und die Al-Konzentration der zu untersuchenden Proben.

Im Vergleich zur Kationenchromatographie fand die Anwendung der Anionenchromatographie im Rahmen der Al-Speziesanalytik bisher wenig Beachtung. Zudem stehen in biologischen Matrices meist Carbonsäuren, die häufig negativ geladene Komplexe mit Metallionen bilden, als Komplexbildner für Al zu Verfügung. Deshalb beinhaltet der zweite Teil dieser Arbeit als Schwerpunkt die Entwicklung einer

anionenchromatographischen Trennmethode. Dabei soll die Online-Kopplung IC-ICP-AES standardmäßig verwendet werden. Zuerst ist die Wahl eines geeigneten Anionenaustauschers zu treffen. Dazu sollen kommerziell erhältliche Austauschmaterialien auf ihre Speziestauglichkeit geprüft werden. Zur Bestimmung der Ladungen der anionischen Al-Spezies der untersuchten Modellsysteme mit Citrat (Cit), Oxalat (Ox) und Succinat (Suc) wird ein Retentionsmodell herangezogen. Abschließend soll noch anhand des Einflusses der Temperatur der chromatographischen Trennung auf die beobachteten Al-Speziesverteilungen dieser Systeme untersucht werden, ob sich in Analogie zu früheren kationenchromatographischen Untersuchungen auch Speziesdesintegrationen nachweisen lassen [9].

Die Ergebnisse der ionenchromatographischen Untersuchungen von synthetischen Modellösungen werden zudem noch mit den berechneten Speziesverteilungen des Kalkulationsprogramms GEOCHEM-PC verglichen. Dadurch können beide Speziertechniken auf ihre Übereinstimmung und Unterschiede überprüft werden.

Im letzten Teil werden dann diese ionenchromatographischen Verfahren angewendet, um einen Einblick in die Speziesverteilung des Al in Xylemsaftproben von Hortensien (*Hydrangea macrophylla*) zu erhalten. Die Identifizierung und Quantifizierung der im Xylemsaft vorkommenden Al-Spezies ist für das Institut für Pflanzenernährung der Universität Hannover (IPE Hannover) von großem Interesse. Bei Hortensien kann durch eine ausreichende Aufnahme und Verlagerung von Al eine Blaufärbung der Blütenblätter (Sepalen) hervorgerufen werden [12,13]. Die Ergebnisse der ionenchromatographischen Untersuchungen können somit einen Beitrag zur Optimierung der Blaufärbestrategien für die Anzucht von Hortensien liefern.

2 Chemie des Aluminiums

2.1 Allgemeine Grundlagen

Aluminium gehört neben Bor, Gallium, Indium und Thallium zur III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente. Am Aufbau der Erdkrinde einschließlich Wasser- und Lufthülle sind diese Elemente mit $1,4 \times 10^{-3}$ (B), 7,57 (Al), $1,4 \times 10^{-3}$ (Ga), 1×10^{-5} (In) und 3×10^{-5} (Tl) Gew.-% beteiligt. Al ist das häufigste Metall in der Erdkrinde und stellt mit einem Gewichtsanteil von 7,57 % das dritthäufigste Element hinter Sauerstoff und Silicium dar [14]. Tabelle 2-1 listet einige wichtige Eigenschaften des Al auf.

Tabelle 2-1.

Physikalische und chemische Eigenschaften des Al [14-17].

Eigenschaft	Wert
Ordnungszahl	13
Elektronenkonfiguration	[Ne] $3s^2 3p^1$
Relative Atommasse	26,98
Stabile Isotope	^{26}Al , ^{27}Al
Dichte / g cm^{-3}	2,702
Farbe	silberweiß
Schmelzpunkt / °C	660,37
Siedepunkt / °C	2467
Atomradius / pm	143
Ionenradius (Al^{3+}) / pm	67,5
1. Ionisierungsenergie / eV	6,0
2. Ionisierungsenergie / eV	18,8
3. Ionisierungsenergie / eV	28,4
Normalpotential / V	-1,662
Elektronegativität	1,5
Elektroaffinität / eV	0,4
Al/ Al^{3+} -Standardpotential / V	- 0,53
Thermische Leitfähigkeit (λ) / W (cm K)^{-1}	2,1-2,32
Elektrische Leitfähigkeit (χ) / $\text{m } (\Omega \text{ mm}^2)^{-1}$	34-38
Maximale Arbeitsplatzkonzentration	6 mg Feinstaub / m^3
Schmelzenthalpie / kJ mol^{-1}	10,79
Verdampfungsenthalpie / kJ mol^{-1}	293,40
Atomisierungsenthalpie / kJ mol^{-1}	326

Al kommt zu etwa 8,13 % in der obersten Erdkruste vor und ist somit das bei weitem häufigste Metall unseres Lebensraumes. Man findet es wegen seiner starken Affinität zum Sauerstoff allerdings nie gediegen, sondern stets in Form seiner Verbindungen. Als wichtigste Mineralien seien hier Feldspäte (z.B. $K[AlSi_3O_8]$ = Orthoklas), Glimmer (z.B. $CaAl_2[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$ = Margarit) und ihre Verwitterungsprodukte, die sogenannten Tone, genannt [15]. Das für die Al-Gewinnung bei weitem wichtigste Mineral ist der von Eisenoxiden meist rötlich gefärbte Bauxit. Dabei handelt es sich um ein Sedimentgestein mit folgender Zusammensetzung 55-65 % Al_2O_3 , <28 % Fe_2O_3 , <7 % SiO_2 , <4 % TiO_2 und 12-30 % H_2O [16]. Die größten Lagerstätten von Bauxit findet man in Guinea und Australien. Die Herstellung von Al erfolgt ausschließlich durch Schmelzflusselektrolyse von Aluminiumoxid (Al_2O_3) in geschmolzenem Kryolith ($Na_3[AlF_6]$). Mittels eines nassen Aufschlussverfahrens (Bayer-Verfahren) wird zuerst aus dem Rohgestein das zur weiteren Verarbeitung benötigte Al_2O_3 hergestellt. Abbildung 2-1 zeigt die einzelnen Reaktionsschritte [14].

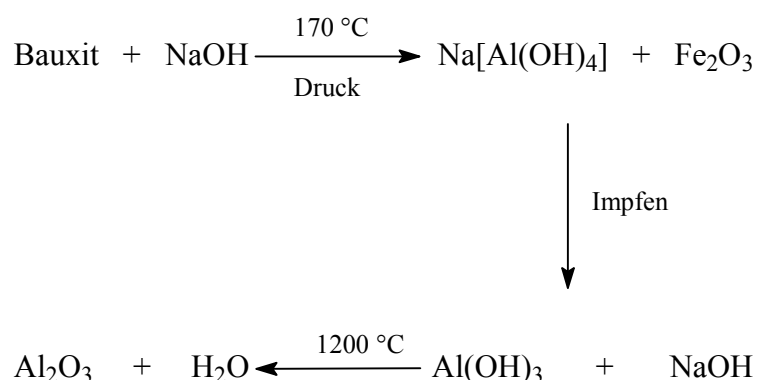
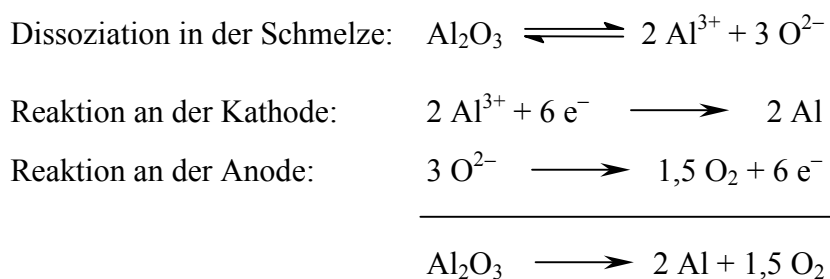


Abbildung 2-1.

Darstellung des Bayer-Verfahrens [15].

Zur Schmelzpunkterniedrigung wird dann dem Al_2O_3 synthetisches Kryolith zugesetzt, weil Al_2O_3 einen Schmelzpunkt von 2050 °C hat. Man kann die Elektrolyse mit einer Schmelze annähernd eutektischer Zusammensetzung (18,5 % Al_2O_3 , 81,5 % $Na_3[AlF_6]$) bei 950 °C durchführen. Als Elektrodenmaterial wird Kohle verwendet. Schematisch spielen sich die in Abbildung 2-2 gezeigten Vorgänge an den Elektroden ab [14]. Man elektrolysiert bei einer Spannung von 5-7 V. Wegen der höheren Redoxpotentiale werden bei der Elektrolyse störende Ionen (Na^+ , Li^+ und F^-) nicht entladen. Das abgeschiedene Al hat eine größere Dichte als die Schmelze und sammelt sich flüssig am Boden des Elektrolyseofens. Dies hat den Vorteil, dass das Al so vor Oxidation vom Luftsauerstoff geschützt wird. Das flüssige Al kann nach dem Ablassen dann weiterverarbeitet werden.

**Abbildung 2-2.**

Redox-Gleichungen der Schmelzflusselektrolyse zur Al-Herstellung [15].

Zur Herstellung von 1 t Al benötigt man 4 t Bauxit, 0,6 t Elektrodenkohle, 0,08 t Kryolith und eine Energiemenge von $(14 \dots 16) \times 10^3$ kWh. Dieser immense Energieaufwand ist der Grund für den relativ hohen Preis von 18 US-\$ pro kg Al [17].

Obwohl Al in der Spannungsreihe zwischen Mangan und Magnesium steht und damit ein sehr unedles Metall ist, ist es gegen Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit viel unempfindlicher als z.B. Eisen. Die Korrosionsbeständigkeit des Al beruht auf einer wenige Molekül-Lagen dicken, harten, zusammenhängenden, durchsichtigen Oxid-Schicht, die sich z.B. auf frisch angeritztem Al an der Luft und im Wasser schon in wenigen Sekunden bildet [16]. Beim Eloxal-Verfahren (Eloxal = Elektrisch oxidiertes Al) nutzt man diesen Sachverhalt aus, um Al zu passivieren. Wegen der daraus resultierenden guten Korrosionsbeständigkeit und der geringen Dichte wird Al sehr häufig als Werkstoff eingesetzt. Die wichtigsten Einsatzgebiete von Al sind zum einen Al-Legierungen und zum anderen als Leichtmetall in der Technik. Hierzu zählen z.B. Rohre, Armaturen, Metallwaren, Verpackungs- und Isoliermaterial, Leitungen in der Elektroindustrie und Verbundwerkstoffe mit Al-Matrix für den Flugzeug- und Fahrzeugbau. Aufgrund der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Al wurden z.B. 1987 weltweit 23,4 Mio. t produziert [16].

Das toxikologische Potential des Al gegenüber Mensch und Tier steht aktuell im Interesse der Forschung. Es können jedoch noch keine eindeutigen Aussagen über die Toxizität getroffen werden. Der menschliche Körper enthält 50-150 mg Al. Die gastrale Aufnahme jedweder Al-Spezies, sei sie poly-, oligo- oder monomer, überführt sie durch den dort vorherrschenden pH-Wert von 1...2 in eine monomere Form, d.h. der Magen übt einen gewissen Nivellierungseffekt auf die Speziesverteilung aus [18]. Der größte Teil der täglich aufgenommenen Al-Menge (10-40 mg) geht unresorbiert in den Stuhl über. Die Al-Konzentrationen im menschlichen Gewebe liegen im allgemeinen zwischen 0,004 und 0,5 mg pro 100 g Gewebe. Für die Leber wurden Werte von $0,16 \text{ mg (100 g)}^{-1}$ und für Herz $0,056 \text{ mg (100 g)}^{-1}$ gefunden [16]. Al und im Kontakt mit Lebensmitteln entstehende Al-

Verbindungen gelten generell als toxikologisch unbedenklich. Jedoch konnte gezeigt werden, dass hohe Al-Gehalte in der Nahrung (z.B. Schweinefleisch $0,07\text{-}0,185\text{ mg Al (100 g)}^{-1}$ und Rindfleisch $0,1\text{-}0,8\text{ mg Al (100 g)}^{-1}$) die Arteriosklerose (mit Verdickung und Verhärtung einhergehende chronische Erkrankung der arteriellen Gefäßwand) fördern und den Phosphat-Stoffwechsel stören können [16]. Jedoch sind die medizinischen Zusammenhänge zwischen erhöhter Al-Aufnahme und diversen anderen Krankheitsbildern beim Menschen noch nicht eindeutig geklärt. Die gesundheitlichen Aspekte der Al-Aufnahme, sei es durch Stäube, Flüssigkeiten oder direkten Kontakt mit industriellen Produkten wie Kochgeschirr oder Getränkedosen, werden weiterhin diskutiert [19-23].

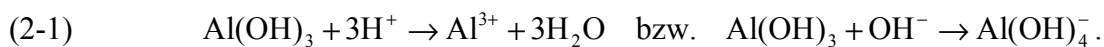
Die Toxizität von Al gegenüber Tieren ist nachgewiesen. Untersuchungen bei Fischen zeigen ab einem Schwellenwert von etwa $0,1\text{ mg L}^{-1}$ Al ein geringeres Wachstum und eine erhöhte Larvensterblichkeit [1]. Bei Ratten wurden bei oraler Applikation von etwa $1\text{ mg Al (g Nahrung)}^{-1}$ Al-Akkumulationen in den Nieren und Knochen festgestellt, während gleiche Dosen Al, verabreicht in Verbindung mit Citronensäure, Al-Ablagerungen in Knochen, Blutserum und Muskeln verursachten. Zudem war die Aufnahmefähigkeit für Al um etwa 50 % gesteigert. Eine Beeinflussung der Calciumgehalte der Knochen und der Eisengehalte des Gewebes wurden dabei nicht beobachtet [24]. Bei einer Al-Aufnahme in Verbindung mit Fluorid findet man eine Anreicherung in der Knochensubstanz, deren schädigende Wirkung allerdings nicht nachgewiesen werden konnte [25].

Auf die Darstellung der Auswirkungen von Al auf Pflanzen soll an dieser Stelle verzichtet werden, weil dies ausführlich im Zusammenhang mit der Anwendung der ionenchromatographischen Al-Speziierung in der Pflanzenphysiologie in Kapitel 7 getan wird. Diese kurzen Ausführungen zur Toxizität von Al sollen einen groben Überblick geben und zusammenfassend zeigen, dass bei der Beurteilung des toxikologischen Al-Potential auf die Speziesanalytik des Al nicht verzichtet werden kann, weil die Anwesenheit von Komplexbildnern die Akkumulation von Al deutlich beeinflusst.

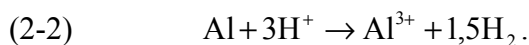
2.2 Aluminium in wässrigen Lösungen

In den stabilen Al-Verbindungen hat Al die Oxidationszahl +3. Verbindungen der Oxidationszahl +1 sind endotherme Verbindungen, die nur bei hohen Temperaturen beständig sind. Das Element (Oxidationsstufe 0) kommt wie oben beschrieben auf der Erde nie gediegen vor [14].

Allgemein kann sich in stark saurer oder alkalischer Lösung die Oxid-Schutzschicht nicht ausbilden, weil das amphotere Al(OH)_3 hierin unter Bildung von Al^{3+} bzw. Aluminat (Al(OH)_4^-) gemäß Gleichung 2-1 löslich ist:



Beim Lösen von Al in diesen Medien kommt es daher zu einer dauernden Wasserstoffentwicklung [14]. In nicht oxidierenden Säuren wie Salzsäure löst sich Al entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe unter Wasserstoffentwicklung als $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ auf (Gleichung 2-2):



In oxidierenden Säuren wie Salpetersäure löst es sich wegen der sich bildenden Oxid-Schutzschicht dagegen nicht auf [14]. Von schwachen (z. B. organischen) Säuren und Wasser wird Al in der Kälte kaum angegriffen, weil in solchen Lösungen die Hydroxidionen-Konzentration groß genug ist, um das Löslichkeitsprodukt (L) des sehr schwer löslichen Aluminiumhydroxids ($L = c_{\text{Al}^{3+}} \times c_{\text{OH}^-}^3 = 1,9 \times 10^{-33}$) zu überschreiten, welches das Al vor weiterer Einwirkung des Wassers oder der Säure schützt [14].

Zusammenfassend betrachtet, ist das Verhalten von Al in Lösungen vom pH-Wert des Elektrolyten abhängig. Die das Al schützende Oxidschicht ist im pH-Wertbereich zwischen 4,5 und 8,5 weitgehend unlöslich. Von Blei-, Kupfer-, Silber-, Zink- und Zinn-Salzen, sowie von Bromwasserstoffsäure, Flusssäure, Salzsäure, Schwefelsäure, alkoholischer Iod-Lösung, Eisenchlorid, Kalilauge und Natriumcarbonat wird Al angegriffen, frisch hergestelltes, schutzschichtfreies Al-Pulver auch von Wasser und niederen Alkoholen [26]. Dagegen ist es unempfindlich gegen etherische Öle, Benzin, Benzol, Bier, Fette, Fixiersalz, Glycerin, Harze, Kaliumpermanganat, Lacke, Petroleum, (kalte) Salpetersäure und die meisten Lebensmittel [26].

Wegen der vorhandenen d-Orbitale bildet Al (Elektronenkonfiguration: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$) vornehmlich Komplexe mit der Koordinationszahl 6 mit einer oktaedrischen Anordnung der Liganden. Zudem ist Al dadurch in der Lage $d_{\pi}p_{\pi}$ -Bindungen auszubilden. Aus diesem Grund erfolgt z.B. die Valenzstabilisierung der Aluminiumhalogenide (AlX_3), die ein Elektronensextett aufweisen, durch intermolekulare $d_{\pi}p_{\pi}$ -Bindungen, d.h. der Elektronenmangel wird durch eine Dimerisierung unter Ausbildung von Halogenbrücken

kompensiert (Abbildung 2-3). Somit müssten die Aluminiumhalogenide richtigerweise mit der Summenformel Al_2X_6 bezeichnet werden [15].

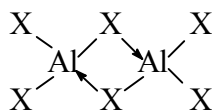
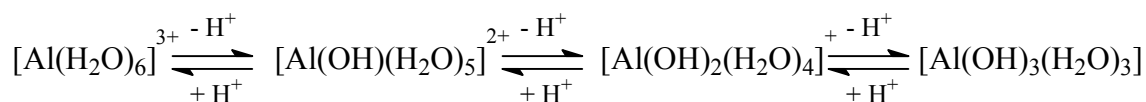


Abbildung 2-3.

Intermolekulare $d_{\pi p_{\pi}}$ -Bindung durch Dimerisierung bei Aluminiumhalogeniden [15].

An die Stelle der Halogenbrücken-Koordinationsbindungen treten z.B. beim Aluminiumwasserstoff (AlH_3) die Wasserstoffbrücken-Dreizentrenbindungen. Infolge der Koordinationszahl von 6 kommt dem AlH_3 die polymere Formel $(AlH_3)_x$ zu, bei der jedes Aluminiumatom an sechs Wasserstoffbrücken partizipiert [23].

Die niedrige Elektronegativität des Al (1,5) ermöglicht die Existenz einer wässrigen Kationenchemie. Bei sehr kleiner Konzentration (ca. 10^{-5} mol) lässt sich die Kationensäure $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ durch Zugabe von Alkali auf dem in Abbildung 2-4 dargestellten Weg sukzessive bis zum stark basisch wirkenden Hexahydroxoaluminat-Ion $[Al(OH)_6]^{3-}$ deprotonieren. Aus den stark bis weniger stark verdünnten $[Al(OH)_3(H_2O)_3]^{3-}$ -Lösung fällt $Al(OH)_3$ im pH-Wertbereich von 5...9 trotz seiner hohen Unlöslichkeit nicht aus, weil die $Al(OH)_3$ -Bildung gemäß dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes gehemmt ist [14].

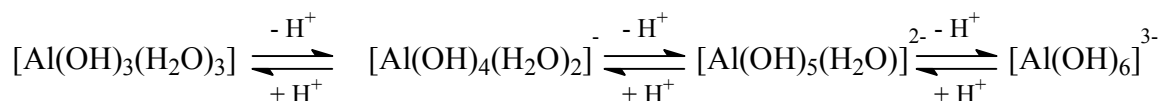


pH ≥ 6

3 - 7

4 - 8

5 - 9



pH 5 - 9

> 6

groß

sehr groß

Abbildung 2-4.

Wässrige Chemie der Kationensäure $[Al(H_2O)_6]^{3+}$; die pH-Wertangaben beziehen sich auf eine Al-Konzentration von 10^{-5} mol in den Lösungen [14].

Bei höheren Al-Konzentrationen (ca. 0,1 mol) ist die Kationensäure $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ nur bei pH-Werten kleiner 3 in Wasser stabil. Bei höheren pH-Werten bildet sich über $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ unter Wasserabspaltung ein zweikerniger Komplex $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$. Dies ist ein

Reaktionsbeispiel für eine Verolung, bei der eine Verbrückung von Elementatomen mit Hydroxid-Ionen unter Verdrängung von koordinativ gebundenem Wasser erfolgt [14]. Das $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ -Ion entsteht beim Versetzen einer $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Lösung mit Alkali nur im pH-Wertbereich von 3...4. Seine Konzentration bleibt zudem klein, weil es auf dem Wege über das $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$ -Ion schließlich in das $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ -Ion übergeht, welches in einer 0,1 molaren Aluminiumsalzlösung bei pH-Werten 4...8 praktisch ausschließlich vorliegt [14]. In den Kationen $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ und $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$ weisen alle Al^{3+} -Ionen, im Kation $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ alle bis auf ein vierzähliges Al^{3+} -Ion die Koordinationszahl 6 auf: die Al-Ionen sind oktaedrisch von sechs bzw. in dem einem Fall tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Wird jede AlO_6 -Gruppierung durch einen Oktaeder und die AlO_4 -Gruppierung durch einen Tetraeder dargestellt, so erhält man die in Abbildung 2-5 dargestellten Strukturen. Hierin bedeutet jede freie Oktaederecke ein H_2O -Molekül, jede mehreren Oktaedern gemeinsame Ecke eine OH-Gruppe und jede drei Okta- und einem Tetraeder gemeinsame Ecke ein O-Atom [14].

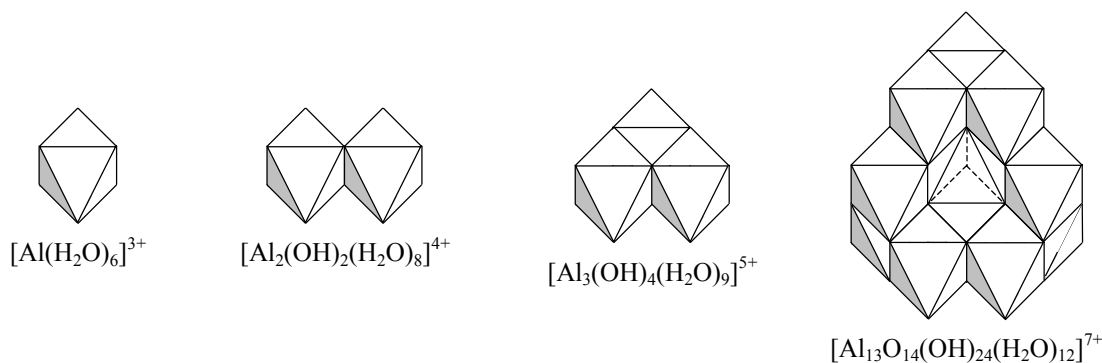


Abbildung 2-5.

Strukturen einiger Al-Kationen in wässriger Lösung [14].

Hiernach bildet das $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ -Ion einen Käfig der Zusammensetzung $[\text{Al}_{12}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$, in dessen Mitte ein tetraedrisch von Sauerstoff koordiniertes Al^{3+} -Ion sitzt (Abbildung 2-5). Auch aus den bei hohen bis sehr hohen pH-Werten in Lösung vorliegenden Hydroxoaluminaten $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ und $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ vermögen sich mehrkernige, unter geeigneten Bedingungen in Form von Salzen ausfällbare Hydroxoaluminat zu bilden. Beispiele hierfür sind $[(\text{HO})_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_4]^{4-}$ als Bariumsalz, $[(\text{HO})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3]_{\text{aq}}^{2-}$ als Kaliumsalz und $[(\text{HO})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_2\text{OAl}(\text{OH})_3]_{\text{aq}}^{3-}$ als Natriumsalz. Salze des letzteren Typs gehen beim Erhitzen über Zwischenstufen in wasserfreie Aluminate $([\text{AlO}_2^-])_x$ über [14].

Man zählt die in wässrigen Aluminiumsalzlösungen vorliegenden mehrkernigen Al-Kationen mit der allgemeinen Summenformel $[\text{Al}_m(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_o]^{(3m-n)}$ zur Gruppe der Isopolyoxo-Kationen [15]. Allgemein versteht man hierunter positiv geladene meist hydratisierte Spezies, die aus mehreren, durch Sauerstoff in Form von OH^- oder O^{2-} verbrückten Element-Kationen bestehen. Die Verknüpfungsmöglichkeiten von den Element-Kationen (E) mit dem Sauerstoff sind in Abbildung 2-6 dargestellt.

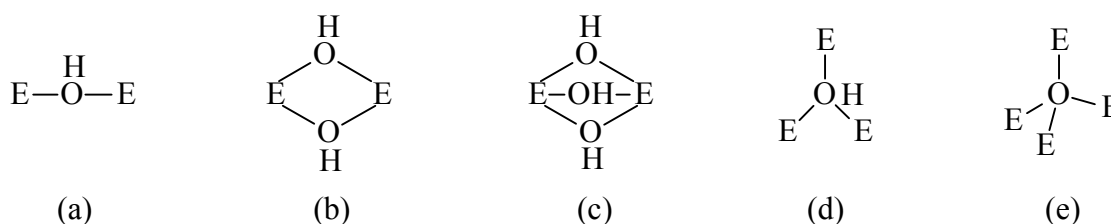


Abbildung 2-6.

Allgemein Strukturen von Isopolyoxo-Kationen [14].

Folgende Verknüpfungsmöglichkeiten bestehen: zwei Element-Kationen können über ein, zwei oder drei OH^- bzw. O^{2-} -Ionen (Abbildung 2-6 a...c), drei Element-Kationen über ein OH^- bzw. O^{2-} -Ion (Abbildung 2-6 d) und vier Element-Kationen über ein O^{2-} -Ion (Abbildung 2-6 e) verbrückt werden. Der Fall (b) ist etwa im $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ -Ion, die Möglichkeit (d) im $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$ -Ion und die Struktur aus Abbildung 2-6 e im $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ -Ion verwirklicht [14]. Das Gegenstück zu den Isopolyoxo-Kationen stellen die Isopolyoxo-Anionen dar, also negativ geladene Spezies aus mehreren über OH^- und O^{2-} -Ionen verbrückte Elementeinheiten. Als Beispiele seien hier abschließend die folgenden Hydroxoaluminatate $[\text{Al}_2(\text{OH})_{10}]^{4-}$, $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$ und $[\text{Al}_3\text{O}_2(\text{OH})_8]^{3-}$ genannt [14].

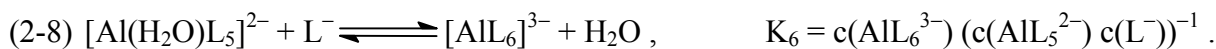
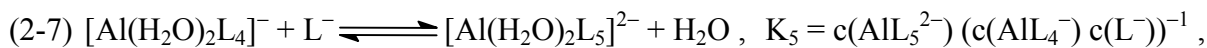
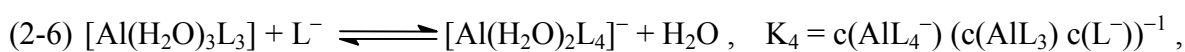
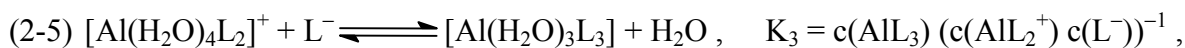
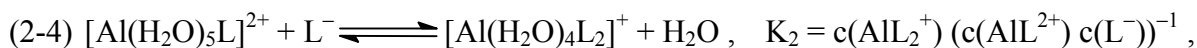
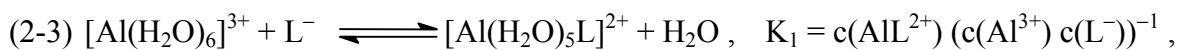
Zusammenfassend sieht man an diesen Ausführungen, dass die komplexe Chemie von Al in wässrigen Lösungen maßgeblich durch die Al-Konzentration und den pH-Wert der Lösung bestimmt wird.

2.3 Die untersuchten Ligandsysteme

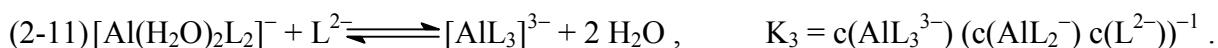
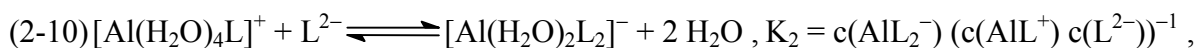
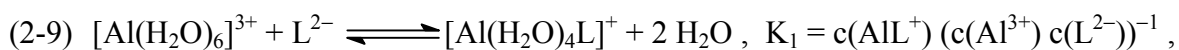
Im Einklang mit den vorhergehenden Untersuchungen zur Al-Speziiierung mittels Kationenchromatographie im Arbeitskreis Seubert, werden auch in der vorliegenden Arbeit die Modellligandsysteme von Al mit Fluorid, Oxalat und Citrat verwendet [6,7,9-11]. Diese Ligandenwahl wurde getroffen, um eine Vergleichbarkeit mit diesen Untersuchungen herstellen zu können. In Hinblick auf die Untersuchungen an Realproben mittels

Anionenchromatographie wird Fluorid als anorganischer Ligand durch Succinat ersetzt, weil zum einen Fluorid in den Xylemsäften von Hortensien als Komplexbildner für Al nicht vorkommt und zum anderen die Bersteinsäure die dominierende Carbonsäure in diesen Proben darstellt [27].

Al reagiert mit dem harten Anion Fluorid zu stabilen Komplexen, die je nach vorhandener Menge an Komplexbildner alle Stöchiometrien der Formel $AlF_n^{+(3-n)}$ mit $n = 0..6$ aufweisen können. Jedoch stellt diese Formulierung nur eine Vereinfachung der tatsächlichen Ligandensphäre dar, weil Al wie oben erwähnt aufgrund der d-Orbitale $d_{\pi p_{\pi}}$ -Bindungen ausbilden kann und dadurch vornehmlich oktaedrische Komplexe bildet. Somit liegt freies Al^{3+} als Hexaaquo-Al in der Form $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ vor. Das Eindringen eines Anions in diese oktaedrische Ligandensphäre bewirkt dessen Austausch gegen ein Wassermolekül nach Gleichung 2-3. Wie in Gleichung 2-8 zu sehen ist, kann die Komplexierung bis zur komplett oktaedrischen Anordnung der Liganden verlaufen:



Die Oxalsäure (Ethandisäure, $HOOC-COOH$) ist eine sehr weit verbreitete Pflanzensäure. Als saures Kaliumsalz findet man sie vor allem im Sauerklee (lat. *Oxalis acetosella*). Hieraus leitet sich auch ihr Name Oxal- bzw. Kleesäure ab. Ihre Salze, die Oxalate, finden sich zudem als Natriumoxalat in *Salicornia*-Arten und Rübenblättern, als Magnesiumoxalat in einigen Gräsern und als Calciumoxalat in Blättern, Wurzeln und Rinden vieler Pflanzen. Im Nahbereich des Wurzelraumes von Pflanzen stellt die Oxalsäure einen starken Komplexbildner für Al dar. Sie kann als einfachste Dicarbonsäure mit dem zentralen Al-Kation 5- und 6-Ringe ausbilden. Es werden jedoch aus energetischen Gründen bevorzugt Chelat-5-Ringe gebildet, weil diese geringere Ringspannungen aufgrund kleinerer Winkeldifferenzen aufweisen. Die Komplexierung von Al kann unter gegebenen Bedingungen bis zum dreifach-komplexierten $Al(Ox)_3^{3-}$ -Chelat verlaufen, so dass auch in diesem Fall das zentrale Al-Kation oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben ist (Gleichung 2-9 bis 2-11):



Die entsprechenden Strukturen der resultierenden Chelatkomplex sind in Abbildung 2-7 dargestellt.

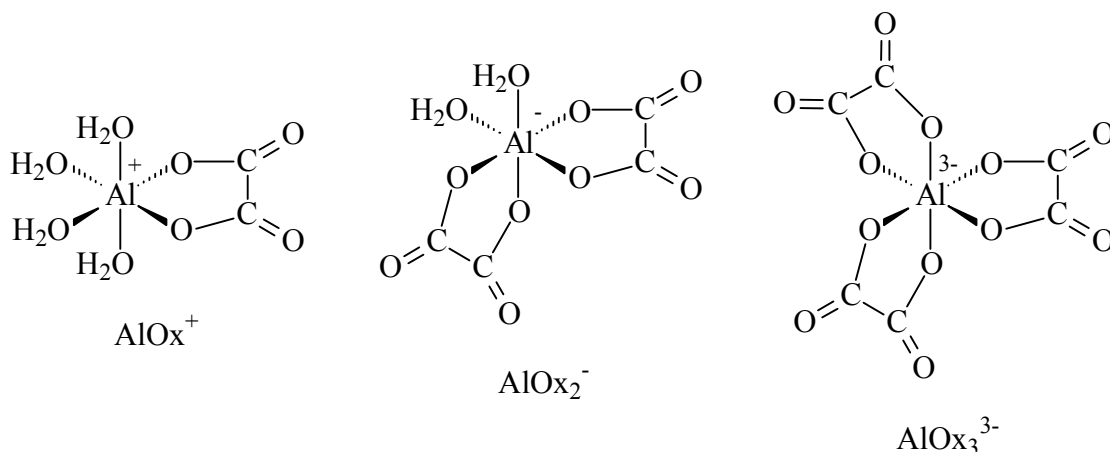


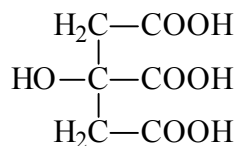
Abbildung 2-7.

Räumliche Strukturen von Al-Ox-Chelatkomplexen.

Darüber hinaus werden in der Literatur auch andere mögliche Strukturen von Al-Ox-Spezies wie z.B. AlHOx^{2+} , $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Ox}_4^{4-}$ oder $\text{Al}_3(\text{OH})_3\text{Ox}_3$ postuliert, die im betrachteten pH-Wertintervall von 2...6 jedoch noch nicht gefunden wurden [28-30].

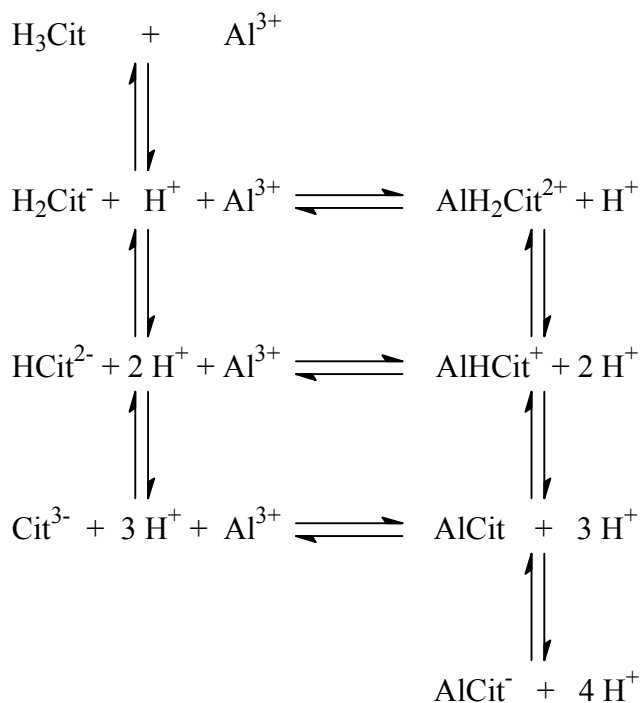
Die Bernsteinsäure (Butandisäure, $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$) gehört wie die Oxalsäure zur Gruppe der Dicarbonsäuren. 1546 wurde sie zum ersten mal von Agricola durch trockene Destillation aus fossilen Harzen, den sogenannten Bernsteinen, erhalten. Hieraus leitet sich auch ihr Trivialname ab. Sie kommt als Stoffwechsel-Produkt innerhalb des Citronensäure-Zyklusses vor. Daneben findet man sie in vielen Früchten und Gemüsearten, Hölzern, Braunkohle, Pilzen, Flechten und vielen Pflanzen. Obwohl die Bernsteinsäure ein Homolog der Oxalsäure ist, unterscheidet sich die jeweilige Komplexchemie mit Al sehr deutlich. Im Gegenteil zur Oxalsäure konnte man bei der Bernsteinsäure noch keine negativ geladenen Al-Komplexe nachweisen [31,32]. Als möglicher Grund hierfür wird in der Literatur die energetische Instabilität der Chelat-7-Komplexe aufgrund von sterischen Effekten genannt [33,34].

Die Citronensäure (2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure, siehe Abbildung 2-8) gehört neben der Oxalsäure zu den verbreitetsten Pflanzensäuren.

**Abbildung 2-8.**

Struktur der Citronensäure.

Sie wurde u.a. in zahlreichen Früchten, in Zitronensaft, Milch, Nadelhölzern und Wein nachgewiesen. Sie ist zudem in allen Organismen in kleinen Mengen zu finden, weil sie regelmäßig im Citronensäure-Zyklus als Zwischenprodukt bei der Oxidation von Fetten, Kohlenhydraten und Aminosäuren auftritt. Unter bodenkundlichen Aspekten ist sie einer der wichtigsten Komplexbildner für bodenbürtige Metalle, weil sie als pflanzliches Stoffwechselprodukt im Nahbereich von Wurzeln in den Boden gelangt und dort z.B. die Chemie des Al entscheidend beeinflusst (siehe auch Kapitel 7.1). Für Al-Cit-Komplexe in einer Stöchiometrie von 1:1 erhält man das in Abbildung 2-9 dargestellte Reaktionsschema der Deprotonierung der Citronensäure in Verbindung mit den verschiedenen möglichen Stufen der Komplexbildung. Die Gesamtladung der Komplexe wird durch den pH-Wert der umgebenden Lösung bestimmt. Dies wird durch die unterschiedlichen Säurestärken der drei Carboxylgruppen hervorgerufen, von denen eine immer an der Komplexbildung beteiligt ist.

**Abbildung 2-9.**

Reaktionsschema der Komplexbildung von Al mit Citronensäure nach [35].

Citronensäure wirkt bei tiefen pH-Werten als einzähniger Ligand. Der gebildete Komplex ist nicht sonderlich stabil und trägt eine doppelt-positive Ladung ($\text{AlH}_2\text{Cit}^{2+}$). Wenn die

Hydroxygruppe mit in die Komplexierung einbezogen wird, kommt es zur Chelatisierung und es wird ein Komplex mit einer einfach positiven Gesamtladung gebildet (AlHCit^+ , zweizähliger Cit-Ligand, Abbildung 2-10). Bei höheren pH-Werten wirkt dann auch die dritte Carboxylgruppe komplexierend auf das zentrale Al-Kation und es bilden sich ungeladene Al-Cit-Spezies (AlCit , dreizähliger Cit-Ligand, Abbildung 2-10). Die Carboxylgruppe, die noch nicht an der Komplexierung beteiligt ist, spaltet beim weiteren Anheben des pH-Wertes ein weiteres Proton ab und der Komplex erhält dadurch eine negative Ladung (AlCit^-).

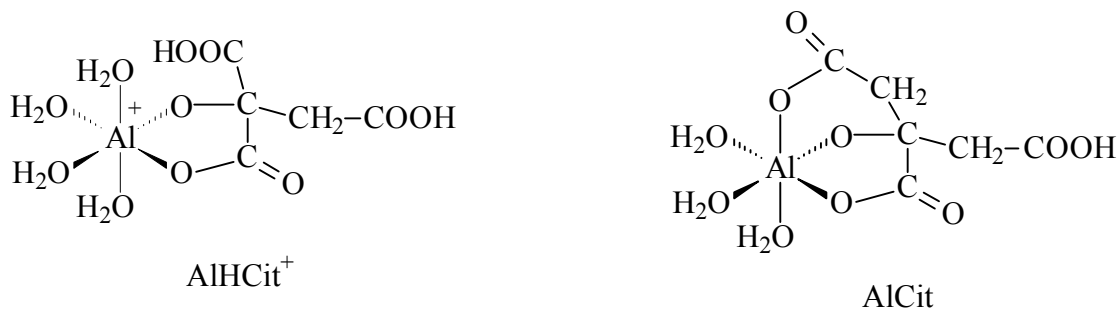


Abbildung 2-10.

Räumliche Strukturen von Al-Cit-Chelatkomplexen nach [35].

Generell nimmt mit zunehmenden pH-Wert die Komplexstabilität zu. Die Ausbildung von 5-Ring-Chelaten ist bei gesättigten Carbonsäuren generell bevorzugt, wobei sich die Hydroxygruppe als zweite komplexierende Komponente beteiligt. Sieben-Ring-Chelate, die durch die Chelatisierung von zwei Carboxylgruppen entstehen können, werden jedoch aufgrund der ungünstigen Reaktionsentropien eher seltener gebildet [36]. Es existieren zudem noch Komplexe der Stöchiometrie Al:Cit von 1:2. Zur Vollständigkeit seien hier die beiden wichtigsten Vertreter AlCit_2^{3-} und AlCit_2^{4-} genannt.

Abschließend sei darauf hingewiesen, dass in den Untersuchungen zugrunde liegenden pH-Wertbereich von 2...6 auch Al-Hydroxidspezies auftreten können. Zur ausführlichen Betrachtung der Komplexchemie von Al und OH^- sei an dieser Stelle auf die Ausführungen in Kapitel 2.2 verwiesen.

3 Grundlagen der Elementspeziesanalytik (ESA)

Herkömmliche Analysemethoden dienen dazu, Gesamtgehalte von Elementen oder deren Verbindungen in Proben zu bestimmen. Bei der organischen Analytik steht neben der Quantifizierung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehaltes die genaue Aufklärung der Struktur im Mittelpunkt der Forschung. Hingegen beschäftigt sich die anorganisch ausgerichtete Analytik seit geraumer Zeit mit der Determinierung von Elementkonzentrationen. Man verzichtet dabei bewußt auf eine Unterteilung dieser Gesamtgehalte in einzelne Spezies, weil für eine erfolgreiche Analytik von Gesamtgehalten eine Uniformierung der Spezies, z.B. durch die Atomisierung in einem induktiv gekoppelten Plasma (ICP), vorausgesetzt wird.

Die Erkenntnis, daß die Bioverfügbarkeit, die Verteilung, die Mobilität, die Toxizität und damit das Gefährdungspotential einzelner Elemente, weniger vom Gesamtgehalt als vielmehr von der spezifischen chemischen Form abhängt, führte zu einem stetig steigenden Interesse an der ESA. Als klassisches Beispiel sei hier die Unterscheidung zwischen Cr^{III} und Cr^{VI} genannt. Cr^{III} zählt zu den essentiellen Spurenstoffen, die dem Körper zugeführt werden müssen, wohingegen Cr^{VI} schon in geringen Konzentrationen toxisch wirkt. Vielfach werden in der Literatur wie auch in der vorliegenden Arbeit die Begriffe „Speziesanalytik“, „Speziierung“, „Speziation“ und das englische „Speciation“ als Synonym für die ESA verwendet.

Die Bestimmung von Oxidationsstufen (z.B. $\text{Hg}^{\text{I}}/\text{Hg}^{\text{II}}$) im anorganischen Trennungsgang [37] sowie die selektiven Extraktionsprozesse für die Bodenanalytik [38] können als Anfänge der Speziesanalytik gesehen werden. Die Entwicklung immer leistungsfähigerer Geräte, wie z.B. dem ICP-MS, mit Nachweisgrenzen im Bereich weniger ng L^{-1} , ermöglichen heutzutage die Ausdehnung auf weitere Elemente und neue Fragestellungen, weil die einzelnen Speziesgehalte in der Regel deutlich geringer sind als die Gesamtgehalte. Die Vielfältigkeit der Methoden und Ansatzpunkte der Speziesanalytik macht eine Begriffsdefinition schwierig, derzeit arbeitet die IUPAC an einer einheitlichen Definition. Es sei an dieser Stelle die allgemein anerkannte Definition von Ure et al. genannt, die als Grundlage für eine einheitliche Begriffbestimmung dienen sollte:

Unter Elementspezies sind sämtliche physikalische und chemische Zustands- und Bindungsformen eines Elements, die in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen auftreten können, zu verstehen [39].

Als Haupteinsatzbereiche der ESA sind neben den Abschätzungen des Gefährdungspotentials von Kontaminationen im Umweltbereich, die Untersuchungen von Metabolisierungen und Wirkungsweisen von Metallen und Metallverbindungen zu sehen. Noch mehr als die Gesamtgehaltsbestimmung ist sie daher Bestandteil interdisziplinärer Projekte mit Beteiligung von Biologie, Medizin und Pflanzenphysiologie. Im klassischen Gebiet der ESA, der Umweltanalytik, unterscheidet man die Kompartimente Atmosphäre, Wasser, Boden und Biota, d.h. Mikroorganismen sowie pflanzliche und tierische Lebewesen [40]. In jedem Kompartiment müssen spezielle Anforderungen in bezug auf die Zusammensetzung der Matrix, die erwarteten Spezies und den Konzentrationsbereich berücksichtigt werden. Daraus ergeben sich angepasste Verfahren, z.B. die sequentielle Extraktion für die Bodenanalytik [41], die Verbindung von Größenausschluß-Chromatographie und elementspezifischer Detektion für die Analyse von Pflanzenextrakten [42] oder die chromatographische Trennung von Komplexen in wässriger Matrix [6,7].

3.1 Elementspeziesarten

Aus der Definition von Ure et al. geht hervor, daß die Speziierung sowohl die Differenzierung eines Elements nach seinen unterschiedlichen Oxidationsstufen als auch die Unterscheidung der Art der Bindung eines Elementes an anorganische oder organische Bindungspartner umfaßt. Anhand einiger ausgewählter Beispiele sollen nun die wichtigsten Elementspeziesklassen kurz erklärt werden.

Oxidationsstufen-Spezies:

Die Unterscheidung zwischen verschiedenen Oxidationsstufen eines Elementes ist vielleicht die einfachste und bekannteste Form der ESA. Diese Spezies werden im wesentlichen von den Umgebungsbedingungen, wie z.B. der Temperatur, den Redoxverhältnissen, der Konzentration und dem pH-Wert geprägt. Ein Beispiel ist die oben beschriebene Unterscheidung zwischen Cr^{III} und Cr^{VI} . Beim Eisen ist eine Differenzierung zwischen den Oxidationsstufen +II und +III für den Menschen von Relevanz. Von medizinischer Relevanz ist dabei, daß nur lösliche Fe^{II} -Präparate (meist Fe^{II} -gluconat) gegen Eisenmangel wirken. Zudem spielt das Redoxpaar $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ bei Umweltproben eine wichtige Rolle, so dass auch hier seine Unterscheidung wünschenswert ist.

Niedermolekulare Spezies:

Hierzu zählen als die wichtigsten Vertreter in Umweltmatrizes und biologischen Proben die Alkylverbindungen der Elemente Arsen, Blei, Quecksilber und Zinn. Bei dem Übergang in den alkylierten Zustand ändern sich wegen einer Reduzierung der Hydrophilie die Löslichkeit und die Bioverfügbarkeit der Spezies drastisch. Eine Verallgemeinerung, dass alle alkylierten Spezies toxischer als ihre entsprechenden ionischen Erscheinungsformen sind, gilt nicht streng. Die Toxizität von Methylquecksilber ist sehr hoch, während Quecksilber als hydratisiertes Hg^{II} -Ion relativ untoxisch ist. Beim Arsen liegen die Verhältnisse genau umgekehrt: As^{III} und As^{V} sind als Gifte bekannt, während Monomethylarsonsäure weit weniger toxisch ist und das Arsenobetain sogar fast keine Toxizität aufweist [43].

Höhermolekulare Spezies:

Beispiele für diese Speziesklasse sind Metalloproteine, Metallothioneine und Metalloporphyrine. Unter Metalloproteinen versteht man generell Proteine, deren räumliche Struktur durch das zentrale Metall-Ion bestimmt wird, wohingegen Metallothioneine auch Metall-Ionen binden und dadurch zur Schwermetall-Entgiftung beitragen [16]. Metalloporphyrine bestehen aus Tetrapyrrol-Segmenten mit unterschiedlichen ionischen Metallen als Zentralatom. Sie erfüllen wichtige biologische Aufgaben z.B. beim Sauerstofftransport (Fe), bei der Photosynthese (Mg) und bei der Transmethylierung (Co) [41]. Diese Spezies weisen durch das komplexe Bindungsmuster ganz andere Eigenschaften als die freien Metall-Kationen auf. Mit Hilfe dieser Elementspezies kann man in Zukunft weitere Erkenntnisse über den Einfluß der Stabilität der Metallbindungen auf ihre Verfügbarkeit bzw. ihre Toxizität erwarten. Somit rücken neben den stabilen Komplexen auch labile Bindungsformen, die durch Ligandenaustausch in andere Formen umgewandelt werden, in das Interesse der ESA.

Physikalisch gebundene Spezies:

Physikalische Prozesse wie Adsorption an festen Oberflächen oder Inklusion in festen oder flüssigen Strukturen können neben chemischen Bindungen auch die Eigenschaften von Elementen verändern. Diese Art von Spezies tritt hauptsächlich in den Geowissenschaften auf. Ein Beispiel für eine besonders stabile Form einer solchen Bindung ist der Einschluß von Schwermetall-Ionen in Kristallstrukturen. Die Stärke einer solchen Bindung hat praktische Bedeutung bei der Abschätzung der Freisetzbarkeit von Schwermetallen aus Böden.

3.2 Systematische Ansätze für die ESA

Es lassen sich drei generelle Herangehensweisen für die ESA unterscheiden. Dies sind der operationelle -, der funktionelle - und der spezifische Ansatz. Kriterien für diese Einteilung ergeben sich aus den Definitionen von Spezies, Form und Phase, die verwendet werden, sowie aus der analytischen Methodik. Im folgenden sollen die drei Ansätze kurz erläutert werden.

Operationeller Ansatz:

Der operationelle Ansatz beschreibt die klassische Form der Speziesanalytik, wie sie z.B. bei der Beurteilung von Böden eingesetzt wird. Hierbei werden keine einzelnen Verbindungen oder Komplexe analysiert, sondern Fraktionen, die durch chemische oder physikalische Techniken erhalten werden. Der Fraktionierungsprozess ist bestimmend, so daß man von einer Definition über den analytischen Vorgang, die Operation, sprechen kann. Eines der bekanntesten Fraktionierungsschemata für Al ist das von Driscoll (Abbildung 3-1), welches zur Al-Speziierung unter bodenkundlichen Aspekten häufig eingesetzt wird [44].

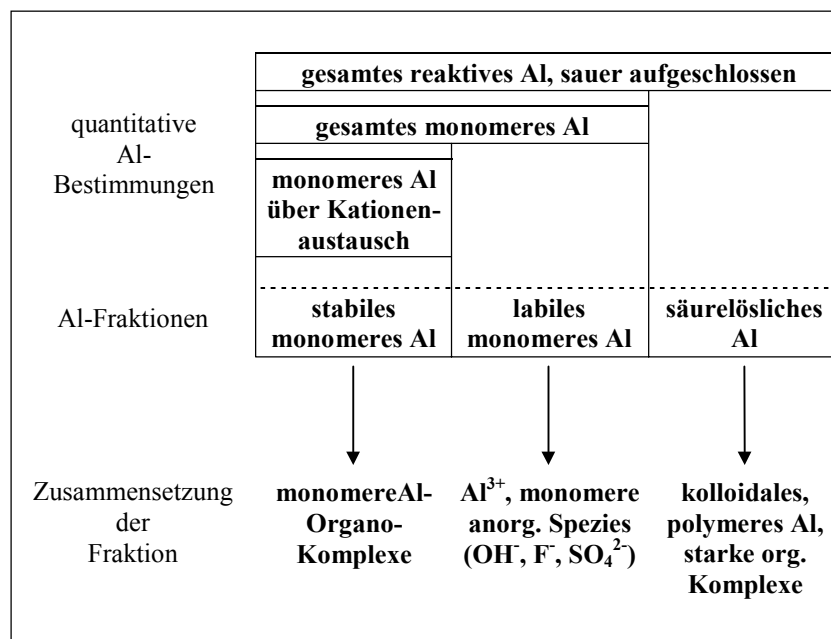


Abbildung 3-1.

Schematische Darstellung der Fraktionierungsmethode nach Driscoll [42].

Die vorhandenen Al-Spezies werden in diesem Verfahren von vornherein in drei Gruppen unterteilt. Zum einen sind dies stabile monomere Formen, die auf einem stark sauren Kationenaustauscher vom Rest der Al-Spezies getrennt werden können. Zum anderen werden

labile monomere Spezies durch zügige Extraktion mit 8-Hydroxychinolin erfaßt. Als letzte Gruppe wird säurelösliches Al bestimmt, indem man die Probe durch Ansäuern für eine Stunde auf pH-Wert 1 bringt. Säurelösliches Al ist dabei als Summenparameter aller reaktiven Spezies zu verstehen, wodurch schwerlösliche Al-Verbindungen in diesem Schema nicht erfaßt werden. Weitere allgemeine Beispiele für den operationellen Ansatz zur Abtrennung von Speziesgruppen sind: Sequentielle Extraktionsverfahren zur Bestimmung des wasserlöslichen, säurelöslichen, austauschbaren, reduzierbaren und oxidierbaren Anteils an bestimmten Elementen in der Probe und Filtration, Zentrifugieren und Dialyse von Proben zur Abtrennung von flüssigen und festen Bestandteilen und zur Größenfraktionierung [40]. Bei der Analyse, die nach der Trennung offline durchgeführt wird, kommen Standardverfahren wie Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS), Induktiv gekoppeltes Plasma-Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES) und Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) zum Einsatz. Die Verwendung von Kopplungstechniken für den operationellen Ansatz spielt eine untergeordnete Rolle.

Funktioneller Ansatz:

Begriffe wie Pflanzenverfügbarkeit, Mobilität oder Bioverfügbarkeit kennzeichnen den funktionellen Ansatz der Speziesanalytik. Es werden auch hierbei hauptsächlich Verbindungsgruppen und nicht einzelne Verbindungen nachgewiesen. Im Gegensatz zur operationellen Speziesanalytik steht jedoch die Funktion der Spezies im biologischen System oder im Umweltkompartiment im Mittelpunkt. Beispiele für den funktionellen Ansatz sind: Bestimmung der Aufnahme eines Elementes durch Pflanzen, Untersuchung der Mobilität von Metallen in Gewässern und Ermittlung des bioverfügbaren Metallanteils im Boden [45]. Die Methodik gleicht prinzipiell dem operationellen Ansatz, die Operationen werden der zu untersuchenden Funktionalität angepaßt.

Spezifischer Ansatz:

Der spezifische Ansatz beschäftigt sich mit der genauen chemischen Form der Spezies, dabei sollen möglichst keine Gruppentrennungen wie bei den beiden vorherigen Ansätzen eingesetzt werden. Die Lösung der analytischen Fragestellung ist dadurch am komplexesten, weil besonders spezifische und empfindliche Messmethoden eingesetzt werden müssen. Erst mit der Entwicklung von Kopplungstechniken eröffneten sich eine Vielzahl neuer Möglichkeiten. Fortschritte gab es hauptsächlich in der Wasseranalytik, wo z.B. verschiedene Quecksilberspezies [4] oder Zinnspezies [46] und anorganische und methylierte Arsenspezies [47] detektiert werden konnten. Weitere aktuelle Anwendungen sind z.B. Bestimmungen von

Al-Spezies in menschlichen Körperflüssigkeiten [48-51]. Auch bei den Untersuchungen in den Kapiteln 6 und 7 wird ein spezifischer Ansatz zur Bestimmung von Al-Speziesmustern gewählt.

3.3 Allgemeine Probleme bei der ESA

Bei der Speziesanalytik ist grundsätzlich zwischen der Frage nach Effekten einzelner Spezies oder Speziesgruppen auf definierte geologische oder biologische Systeme und der Charakterisierung von Spezies in situ zu unterscheiden. Dabei muß man zunächst die grundlegenden Anforderungen für die Elementspurenanalytik erfüllen. Das weitere Vorgehen muss sich jedoch an die Fragestellung anpassen. Im Falle der in-situ-Charakterisierung von Spezies muss deren weitgehende Erhaltung im nativen Zustand gewährleistet sein. Hierbei steht man vor einem Dilemma. Jeder Eingriff in ein dynamisches System, bestehend aus unterschiedlichen Elementspezies, muß zwangsläufig zu Störungen der ursprünglichen Verteilung führen. Diese Veränderungen so gering wie möglich zu halten, ist die Aufgabe des Analytikers. Darüber hinaus ist jeweils in Abhängigkeit von Problemstellung und möglichen Konsequenzen zu entscheiden, welche Art von Veränderungen noch akzeptiert werden können. Hierbei führt nur ein Vergleich von mindestens zwei Verfahren zu sinnvollen Ergebnissen. Die Minimierung von möglichen Speziesumwandlungen zieht sich durch den kompletten Ablauf analytischer Meßmethoden. Dabei sollte man neben den allgemeinen Problemen in der Elementspurenanalytik, wie z.B. der repräsentativen Probenahme und der Kontaminations- und Verschleppungsgefahr, in der Speziesanalytik zusätzlich auf die folgenden Schwierigkeiten achten:

Störungen der chemischen Gleichgewichte:

Während des analytischen Prozesses von Probenahme bis Auswertung der Messdaten unterliegen die Proben zahlreichen Einflüssen, die die teilweise labilen chemischen Gleichgewichte beeinflussen können. Die Probenahme sollte unter Berücksichtigung der Spezies und der umgebenden Matrix geplant und ausgeführt werden. Beispielsweise dürfen Gleichgewichte zwischen Gewebeprobe und Körperflüssigkeit oder zwischen fester und flüssiger Phase nicht gestört werden, ebenso können auftretende Temperaturunterschiede diese meist labilen Gleichgewichte verschieben. Neben der Art der Probenahme ist auch die Reproduzierbarkeit der Probenahme für eine erfolgreiche Speziation nötig. Auf die Art der Probenahme konnte im Rahmen dieser Arbeit kein Einfluß genommen werden, weil die untersuchten Realproben in Kapitel 7 vom IPE Hannover zur Verfügung gestellt worden sind.

Durch eine geeignete Probenlagerung sollte eine Umwandlung von Spezies und eine damit verbundene Verfälschung der Resultate unterdrückt werden. Lagerungsmöglichkeiten unter Ausschluß von Licht, Sauerstoff und Mikroorganismen bieten sich somit für die ESA an. Labile Spezies kann man durch eine Umkomplexierung in stabile Formen, die zur Lagerung besser geeignet sind, überführen. Bei festen Umweltproben bietet sich häufig die Gefriertrocknung bei maximal 40 °C an. Für biologische Proben ist Schockgefrieren in flüssigem Stickstoff und anschließender Lagerung bei -196 °C unumgänglich. Jedoch sollte man dabei beachten, dass zu lange Lagerungszeiten zu Verlusten oder zu Abbaureaktionen z.B. von Organometallverbindungen führen können und die Analyseergebnisse die tatsächliche Speziesverteilung nicht widerspiegeln. Die in dieser Arbeit untersuchten Pflanzensäften wurden nach der Probenahme in flüssigem Stickstoff schockgefroren und anschließend bei -40 °C gelagert. Aussagen über mögliche Abbau- und Umwandlungsreaktionen der Al-Spezies können hier nicht getroffen werden, weil aufgrund der komplexen Kulturführung der Pflanzen (siehe Kapitel 7.2.2) eine direkte Messung nach der Probenahme nicht möglich war. Die Probenvorbereitung in der Speziesanalytik sollte unter denselben Gesichtspunkten vorgenommen werden wie in der konventionellen Analytik. Jede Kontamination, auch wenn sie nicht den Analyten und seine Spezies direkt betrifft, könnte zu einer Verschiebung der vorherrschenden Gleichgewichte führen und so die physikalischen und/oder chemischen Ausgangsbedingungen der nativen Spezies verändern. So sollte man den Kontakt mit porösen oder metallhaltigen Werkstoffen vermeiden, weil diese wegen gesteigerter Reaktionsmöglichkeiten an den Oberflächen in die Speziesgleichgewichte eingreifen [52]. Derivatisierungsschritte sollte man nur durchführen, wenn es sich um nicht direkt detektierbare Spezies handelt. Auch auf die Konstanz von pH-Wert, Ionenstärke und Redoxbedingungen sollte geachtet werden, obwohl dies in der Praxis schwer zu realisieren ist. Auf eine Probenvorbereitung konnte im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden, weil die pflanzlichen Realproben direkt nach dem Auftauen vermessen werden konnten.

Isolierung der Spezies:

Für die meisten in der Speziesanalytik angewendeten Verfahren ist eine Abtrennung der Matrix sowie eine Separierung der Spezies notwendig. Auch hier kommt es zu einem Eingriff in die Gleichgewichte des Systems und zu möglicher Artefaktbildung [9]. Bei den komplexen Matrizes der ESA ergeben sich zudem Probleme bei der Isolierung der Komponenten. Im Idealfall sollten alle interessierenden Spezies komplett, zumindest aber reproduzierbar

abgetrennt werden, um Fehlinterpretationen und Verschiebungen der Speziesverteilungen zu vermeiden.

Empfindliche Bestimmungen:

Der Gesamtgehalt vieler Metalle in Umweltmatrizes liegt im Spuren- oder Ultraspurenbereich. Dieser Bereich teilt sich für die Speziesanalytik nochmals in mehrere Einzelspezies oder Fraktionen auf, so dass eine noch empfindlichere Detektion notwendig ist. Häufig kann für ein analytisches Problem nur auf eine einzige Methode, die die entsprechenden Empfindlichkeiten bieten kann, zurückgegriffen werden. Dadurch wird die Beurteilung und Validierung der Messergebnisse sehr erschwert.

Zertifizierte Referenzmaterialien:

Zur Validierung von Analysemethoden kann neben dem Vergleich mit unabhängigen Methoden auch die Messung von Referenzmaterialien eingesetzt werden. Leider kann man im Fall der Speziesanalytik nur in sehr wenigen Bereichen auf Referenzmaterialien zurückgreifen. Zudem beschränken sich diese auf bereits gut untersuchte Anwendungsfälle (z.B. Organozinn-Verbindungen in Sedimentproben, Methylquecksilber in Hummer- und Fischgewebe). Die Herstellung solcher Referenzmaterialien ist aus genannten Gründen schwierig und meist unmöglich [53]. Eine Möglichkeit diese bestehende Lücke zu schließen, wäre die Durchführung von Ringversuchen.

Standardmaterialien:

Ähnliche Probleme wie bei den Referenzmaterialien treten bei den Standardmaterialien bzw. -lösungen auf. Man benötigt sie bei der Verwendung von elementspezifischen Detektoren mit denen man nur Elementkonzentrationen bestimmt. Während des Analysevorganges geht dabei die Speziesinformation der Probe komplett verloren. Eine Zuordnung der Spezies muß dann über den Abgleich mit Vergleichssubstanzen vorgenommen werden. Es ist vor allem bei Realproben nicht auszuschließen, dass es zu Zuordnungsfehlern kommen kann. Denkbar wären z.B. Gruppentrennung bei der Extraktion und Peaküberlagerungen in Chromatogrammen. Meistens sind diese Substanzen von vielen Elementen kommerziell nicht erhältlich und ihre Synthese gestaltet sich meist als komplex oder teilweise nicht durchführbar [40].

An diesen Ausführungen sieht man, daß generell daraufhingearbeitet werden sollte, einfache Bedingungen für die Probenvorbereitung sowie für Trennung und Detektion von Spezies anzuwenden [54,55].

3.4 Methoden der ESA

Der erste Abschnitt dieses Kapitels befaßt sich mit der Klassifizierung von Methoden in der ESA. Diese Einteilung wird im zweiten Abschnitt anhand einiger ausgewählter Beispiele aus dem Bereich der AI-Speziesanalytik ausführlicher erläutert. Die Ausführungen zu den chromatographischen Methoden sind in Kapitel 4 zu finden. Prinzipiell unterscheidet man in der Speziesanalytik drei methodische Gruppen:

Direkte Methoden:

Bei den direkten Methoden erfolgt die Bestimmung der Speziesinformation ohne vorgeschaltete Trennung und damit praktisch ohne Eingriff in die Gleichgewichtsprozesse innerhalb der Probe. Daher sind sie eigentlich ideal für die Speziesanalytik. Zu den direkten, speziessensitiven Methoden gehören Kernresonanzspektroskopie (NMR), Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) und Röntgenmethoden, mit denen nicht nur elementspezifisch quantifiziert, sondern auch die chemische Umgebung analysiert werden kann. Die meisten direkten Methoden sind jedoch nicht empfindlich genug, um zu Realprobenuntersuchungen im Spuren- oder Ultraspurenbereich eingesetzt werden zu können. Sie sind daher nur begrenzt auf die Speziesanalytik anwendbar.

Kopplungstechniken:

Seit geraumer Zeit bilden Kopplungstechniken einen großen Bereich innerhalb der Speziesanalytik, weil im Regelfall der analytische Prozess zur Speziesbestimmung eine Trennphase und eine Detektionphase beinhaltet. Zu unterscheiden sind Offline-Kopplungen, bei denen die einzelnen Fraktionen gesammelt und in einem separaten Schritt detektiert werden und Online-Kopplungen, bei denen Trennung und Detektion innerhalb eines Prozesses in einem geschlossenen System durchgeführt werden. Für die Trennungsphase werden neben chromatographischen Verfahren, wie z.B. Standard-Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC), Gaschromatographie (GC) und Ionenchromatographie (IC), auch elektrochemische Verfahren, wie z.B. Polarographie und Kapillarelektrophorese (HPCE), eingesetzt. In der Detektionphase kommen Methoden wie z.B. UV-VIS, ICP-MS, ICP-AES, AAS und Massenspektrometrie (MS) zum Einsatz.

Theoretische Methoden:

Mit Hilfe von thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten, Aktivitätskoeffizienten und weiteren Parametern werden bei den theoretischen Methoden die Speziesverteilungen realer Proben im Computermodell simuliert. Im Idealfall kann so das Verhalten bestimmter Metalle vorhergesagt werden, ohne dass die Aufnahme von Messwerten notwendig ist. Ein zusätzlicher Vorteil ist, daß auch labile Komplexe und Spezies bei den Berechnungen berücksichtigt werden können. Besondere Bedeutung kommt den theoretischen Methoden in der Bodenkunde und der Pflanzenphysiologie zu. Man versucht dadurch Vorhersagen über die Bioverfügbarkeit von Metallionen treffen zu können. Jedoch sollte man dabei nicht vergessen, dass die Matrices im Umweltbereich häufig sehr komplex sind und die notwendigen Parameter nicht in ausreichender Präzision zur Verfügung stehen (vergl. Kapitel 6.3.3), so dass die Vorhersagen z.T. nicht mit den realen Messdaten übereinstimmen.

Einen guten Überblick über die Einsatzmöglichkeiten der verschiedenen analytischen Messmethoden in der Speziesanalytik liefern die Artikel von Kot et al. und Liu et al. [55,56]. Die Vielzahl der für die Al-Speziesierung erprobten und eingesetzten analytischen Arbeitstechniken spiegelt auch das Interesse an den komplexen Vorgängen gerade in wässrigen Medien wieder. Mehrere Übersichtsartikel bieten einen Überblick über das Gebiet der Speziesanalytik des Al und vergleichen bestimmte Speziesierungsmethoden [33,54,57-59]. Im folgenden soll anhand veröffentlichter Artikel der derzeitige Stand in der Al-Speziesanalytik aufgezeigt werden.

Der Transport von Al durch die Membran von Hefezellen wurde mittels ^{27}Al -NMR von der Forschergruppe Jagannatha Rao untersucht [60]. Dabei zeigte sich, daß Al (1mM $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung) schon nach 15 min die Membrane durchquert und sich nach ca. 4 h ein Gleichgewicht zwischen den Al-Konzentrationen innerhalb und außerhalb der Zellwand eingestellt hatte, d.h. der Transport somit zu Ende war. Ferner konnte nachgewiesen werden, dass bei der Anwesenheit von Citrat als Komplexbildner und pH-Werten größer 5 der Transport unterbleibt. Durch das Hinzugeben von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) zu den mit Al kontaminierten Hefezelle, konnte abschließend gezeigt werden, dass der Transport reversibel verläuft, d.h. das Al-Gleichgewicht wird mittels EDTA zum Zelläußeren verschoben. Zudem kann man die ^{27}Al -NMR dazu einsetzen, verschiedene Al^{III} -Hydroxide in Umweltmatrices nachzuweisen [61]. Faust et al. zeigten, dass bei einer Al-Konzentration von 10 μM in einem pH-Wertbereich von 2...5,2 die Al^{3+} -, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ -, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ - und $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Spezies durch ihre unterschiedlichen chemischen Verschiebungen mittels verschiedener ^{27}Al -NMR-Experimente nachgewiesen werden können. Bei einem Vergleich der

experimentellen Werte mit kalkulierten Werten zeigte sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden. Lambert et al. versuchten mittels Ergebnissen von ^{27}Al -NMR-Messungen Stabilitätskonstanten für Al-Komplexe abzuschätzen [62]. Hierbei zeigen sich jedoch die generellen Schwächen der ^{27}Al -NMR. Sie erwies sich als zu unempfindlich, d.h. minimal konnte eine Al-Konzentration von 1 mg L^{-1} vermessen werden. Außerdem besitzt Al ein magnetisches Quadrupolmoment, das zu Linienverbreiterungen und damit zu weniger aussagekräftigen Spektren führt.

Seit kurzem kommen immer mehr Kopplungstechniken in der Al-Speziesanalytik zum Einsatz. In Sickerwässern von Waldböden wurden mittels HPLC-ICP-MS verschiedene Al-Spezies nachgewiesen [63]. Dabei wurde der Anteil der polymeren Al-Hydroxidspezies (z.B. $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$) vor der eigentlichen Trennung der Spezies durch die Komplexierung mit Pyrocatecholviolett (PCV) und der anschließenden UV-VIS-Detektion bei 590 nm bestimmt. Die Trennung der organischen und anorganischen Al-Spezies erfolgte auf dem Kationenaustauscher IONPAC CG12 (Dionex, Idstein). Die Gehaltsbestimmung der einzelnen Spezies erfolgte dann durch eine Online-Kopplung mit der ICP-MS. Es konnten Nachweisgrenzen für die einzelnen Al-Spezies im Bereich von $0,3\text{...}0,6 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ erzielt werden. Einen interessanten Vergleich zwischen der UV-Detektion mit Nachsäulenderivatisierung mit 8-Hydroxychinolinsulfonsäure (8-HQS) und der ICP-MS als Detektionssystem für die HPLC lieferten Fairman et al. [64]. In Wasserproben wurden die Al^{3+} - und die AlF^{2+} -Spezies nach der Trennung auf einem Dionex CG2-Kationenaustauscher mit beiden Detektoren quantifiziert. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse beider Techniken für die Al^{3+} -Spezies. Differenzen traten bei der Bestimmung der AlF^{2+} -Spezies auf. Diese wurden auf ionische Interferenzen und die hohen Salzfrachten der mobilen Phase, die die Ergebnisse der ICP-MS-Detektion negativ beeinflussen, zurückgeführt. Auch die Online-Kopplung FPLC[®]-ICP-AES zeigte ihre Tauglichkeit bei der Trennung und der Detektion von Al-Spezies. Fast Protein Liquid Chromatography (FPLC[®]) ist ein eingetragenes Warenzeichen der Firma Pharmacia LKB Inc. (Schweden) und wurde speziell für Proteintrennungen auf Basis der HPLC entwickelt [16]. Die Trennung von anionischen Al-Citrat-, Al-Oxalat-, Al-EDTA- und Al-Hydroxid-Spezies auf einer Mono Q HR 5/5 FPLC-Anionenaustauschersäule (Pharmacia LKB Inc., Schweden) konnte von Bantan et al. im pH-Wertbereich von $3,5\text{...}11$ verwirklicht werden [65]. Die Nachweisgrenze für Al mit der ICP-AES als Detektor betrug bei den durchgeführten Messungen 1 mg L^{-1} . Die Forschergruppe um Mitrović setzte die FPLC[®]-ICP-AES zur Bestimmung von kationischen Al-Spezies in Bodenextrakten ein [66]. Die Detektion der Spezies erfolgte in diesem Fall jedoch offline. Als Trennsäule wurde die Mono S HR 5/5 FPLC-Kationenaustauschersäule (Pharmacia LKB Inc., Schweden)

eingesetzt. Bei synthetischen Standardlösungen konnten Al(OH)_2^+ , Al(OH)^{2+} und Al^{3+} qualitativ und quantitativ bis zu einer Nachweisgrenze von $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ nachgewiesen werden. Jedoch ergaben sich bei den Realprobenmessungen Probleme mit koeluierenden Spezies, wie $\text{Al(SO}_4)^+$, AlF_2^+ , negativ geladenen Al-Citrat bzw. Al-Oxalat-Spezies und AlF^{2+} , die die vorgestellte Methode in Bezug auf den Nachweis von Al(OH)_2^+ und Al(OH)^{2+} -Spezies stark einschränken.

Bei den theoretischen Methoden kommen neben den kommerziellen Kalkulationsprogrammen wie MINEQL, GEOCHEM-PC, WHAM and ALCHEMI [67-70] auch selbst geschriebene Computerprogramme, die speziell auf die jeweilige Problemstellung zugeschnitten werden, zum Einsatz. Bi et al. entwickelten ein einfaches Computermodell, das auf chemischen Gleichgewichtskalkulationen basiert und Al-Speziesverteilungen in Oberflächenwässern mit geringen Ionenstärken (kleiner $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) vorhersagen kann [71]. Das Modell wurde anhand von experimentellen Messwerten entwickelt. Der Autor stellt ausdrücklich klar, dass dieses Programm nur Vorhersagen treffen kann, die im Anschluss mit experimentellen Werten abgeglichen werden sollten. Generell sollte man aus Sicht der Chemie theoretische Methoden nur zum Vergleich mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen heranziehen. Falls die Anschaffung eines kommerziellen Kalkulationsprogramms aus irgendwelchen Gründen nicht erstrebenswert ist, steht seit neuesten jedem Nutzer kostenlos eine Internetplattform unter <http://www.ndsu.nodak.edu/web/phreeq/> zur Verfügung, unter der er Speziesverteilungen kalkulieren kann [72].

Diese kurzen Ausführungen sollten zeigen, dass die Al-Speziesanalytik einen festen Platz innerhalb der ESA hat. Ferner sollte der Analytiker aufgrund der Vielzahl zur Verfügung stehenden Analysemethoden eine gewissenhafte und problemorientierte Auswahl treffen, welche Methode er für welchen Zweck in der ESA einsetzen möchte.

4 Ionenchromatographie (IC)

4.1 Grundlagen der chromatographischen Trennung

Unter Chromatographie versteht man ein physikalisch-chemisches Verfahren zur Trennung von Substanzgemischen. Dabei beruht der Trenneffekt auf einer wiederholten Verteilung zwischen zwei Phasen von denen eine Phase als stationär (ruhend) betrachtet wird, während die zweite, mobile Phase sich in einer definierten Richtung bewegt [73,74]. Wie in Tabelle 4-1 zu sehen ist, werden die chromatographischen Techniken nach dem Aggregatzustand der beiden beteiligten Phasen eingeteilt.

Tabelle 4-1.

Überblick über die verschiedenen Arten der Chromatographie [11].

Art der Chromatographie	Aufbau der mobilen Phase	Aufbau der stationären Phase
Gas-Liquid-Chromatography (GLC)	gasförmig	flüssig
Gas-Solid-Chromatography (GSC)	gasförmig	fest
Liquid-Liquid-Chromatography (LLC)	flüssig	flüssig
Liquid-Solid-Chromatography (LLC)	flüssig	fest

Eine weitere Unterscheidung chromatographischer Verfahren kann nach der Art der Ausführungstechnik (Planar- oder Säulenchromatographie) bzw. nach den grundlegenden Vorgängen während des Trennvorganges, wie etwa Adsorption oder Verteilung, erfolgen [75].

Die HPLC ist als Oberbegriff für zahlreiche moderne flüssigchromatographische Trennverfahren zu verstehen. Dabei zeichnet sie sich besonders durch ihr breites Anwendungsspektrum auf die verschiedensten Substanzklassen und ihre exzellente analytische Leistungsfähigkeit aus. Die HPLC, zu der man auch die IC zählt, ist damit eine der wichtigsten Trennmethode in der modernen Analytik [76,77].

Prinzipiell besteht ein HPLC-System unabhängig vom Einsatzgebiet aus den folgenden vier Komponenten: Hochleistungspumpe mit Vorrat für die mobile Phase (Eluent), Injektor (Probenaufgabe), Trennsäule (stationäre Phase) und Detektionssystem inklusive Datenaufnahme und Auswerteeinheit [75]. Das Kernstück eines jeden HPLC-Systems stellt neben der Trennsäule die Pumpe dar. Sie muss in der Lage sein, den Eluenten möglichst

konstant und pulsationsfrei auch gegen hohe Staudrucke zu fördern. Diese machen auch die Verwendung eines speziellen Schleifen-Injektors zur Probenaufgabe notwendig. Dafür werden meist 6-Wege-Ventile verwendet, die in der Lage sind, die Probe unter Normaldruck in einer Schleife definiertem Volumen aufzunehmen und in das unter hohem Druck stehende HPLC-System zu überführen. Die analytische Fragestellung und damit auch die Trennstrecke bestimmen die Zusammensetzung der mobilen Phase. Dies trifft auch auf die Auswahl des Detektors zu. Die Datenaufnahme und Verarbeitung erfolgt heute ausschließlich computergesteuert. Dieser kurz skizzierte grundlegende Aufbau einer HPLC-Apparatur lässt sich je nach Problemstellung beliebig erweitern.

Eine Differenzierung der HPLC kann anhand der verschiedenen physikalisch-chemischen Wechselwirkungen zwischen den Analyten in einer Probe und der stationären Phasen erfolgen. In der Realität sind für eine erfolgreiche Trennung meist mehrere Mechanismen verantwortlich [75], jedoch kann eine grobe Klassifizierung nach folgenden grundlegenden Trennmechanismen vorgenommen werden: Adsorption, Affinität, Größenausschluss, Verteilung, Ionenaustausch, Ionenpaarbildung und Ionenausschluss [76].

Adsorptionschromatographie:

Die Adsorptionschromatographie ist definiert durch Grenzflächenreaktionen, bei der gasförmige oder flüssige Stoffe an einer festen Phase angereichert werden. Es existieren zur qualitativen und quantitativen Beschreibung von Adsorptionsprozessen verschiedene Modelle, wobei an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur der Physikalischen Chemie verwiesen sei [78,79]. In der praktischen Ausführung lassen sich die Techniken der Normalphasen-Chromatographie (NPC) und die Umkehrphasenchromatographie (Reversed-Phase-Chromatography, RPC) unterscheiden. Bei der NPC ist die stationäre Phase meist Silicagel und damit wesentlich polarer als das Laufmittel (Kohlenwasserstoffe). In der RPC sind diese Verhältnisse genau umgekehrt. Aus praktischen Gründen, welche vor allem die Handhabung der Eluenten betreffen, wird heute fast ausschließlich die RPC eingesetzt [75,77].

Affinitätschromatographie:

Die Trennung von Stoffgemischen durch selektive oder spezifische Wechselwirkungen wird als Affinitätschromatographie bezeichnet. Sowohl zwischen Antikörpern und Antigenen (Schlüssel-Schloss-Prinzip) als auch bei Enzymen und ihren Substraten existieren hochspezifische Wechselwirkungen. In der Praxis werden z.B. Enzyme oder Antikörper auf

einer stationären Phasen chemisch immobilisiert. Befindet sich nun ein entsprechendes Substrat oder Antigen in der Probe, so wird dieses mit extremer Selektivität retardiert. Aus diesem Grund ist die Bioaffinitätschromatographie im Bereich der Wirkstoffanalytik (Pharmakologie) ein unverzichtbares Verfahren.

Größenausschlusschromatographie:

Siebeffekte ermöglichen bei der Größenausschlusschromatographie, auch Size-Exclusion-Chromatography (SEC) genannt, eine Trennung der Analyten nach der Molekülgröße. Als stationäre Phasen kommen Silicagele oder organische Polymerharze mit definierten Porenstrukturen zum Einsatz. Kleinere Analyten können in die Poren diffundieren und werden dadurch retardiert. Mit zunehmender Molekülgröße wird eine Wechselwirkung mit den Poren immer unwahrscheinlicher, bis ab einer bestimmten Größe Moleküle ganz ausgeschlossen werden und praktisch im Totvolumen eluieren. Anwendungsschwerpunkte der SEC sind die Polymer- und Bioanalytik.

Verteilungschromatographie:

Die stationäre Phase in der Verteilungschromatographie ist eine mit der mobilen Phase nicht mischbare Flüssigkeit. Die unterschiedlichen Löslichkeiten der Analyten in beiden Phasen sind dabei für die Trennung verantwortlich. Dabei gilt im Idealfall das Nernst'sche Verteilungsgesetz [76]. In der Gaschromatographie spielt dieser Trennmechanismus eine bedeutende Rolle, wenn mit Trennflüssigkeiten beschichtete Kapillaren als stationäre Phasen verwendet werden. Bei der Verwendung von mit unpolaren Kohlenwasserstoffen modifizierten Silicagelen (Octadecyl-Phasen) als stationäre Phase, kann in der HPLC auch die Verteilungschromatographie als Trennmechanismus vorliegen.

Ionenchromatographie:

Der Begriff IC umfasst alle schnellen Trennungen von Ionen in Säulen in Online-Kopplung mit Detektion und Quantifizierung in einem Durchflussdetektor [80,81]. Hierbei handelt es sich um eine ältere allgemeine Definition, die auf Schwedt zurückgeht und die die IC unabhängig von Trennmechanismus und Detektion beschreibt. Bei der Definition der IUPAC bezieht sich der Begriff der Ionenchromatographie lediglich auf die Trennung von anorganischen Ionen mit Leitfähigkeits- oder indirekter UV-Detektion [73,74]. Hierbei wird der vorliegende Trennmechanismus in Abhängigkeit der Detektionstechnik betrachtet, was den Begriff der Ionenchromatographie im klassischen Sinne stark einschränkt. Auch die Einschränkung auf die Trennung anorganischer Ionen ist schwer zu verstehen, weil mittels IC

auch organische Ionen voneinander getrennt werden können. Aus diesen Gründen scheint die IUPAC-Definition unglücklich gewählt worden zu sein.

Betrachtet man den klassischen Ionenaustausch an makroporösen Materialien, so kann man die moderne IC als Weiterentwicklung dieses Verfahrens verstehen. Als Trennprinzipien wirken in der IC: Ionenaustausch, Ionenpaarbildung und Ionenausschluss. Die chromatographische Methode wird durch den überwiegend vorliegenden Trennmechanismus definiert. Die Ionenaustauschchromatographie wird dabei heute vereinfacht Ionenchromatographie genannt, wobei die Ionenpaarchromatographie, auch als Ion-Interaction-Chromatography (IIC) bezeichnet, und die Ionenausschlusschromatographie (IEC, Ion Exclusion Chromatography) als speziellere Anwendungen gelten. In der Praxis wird man aber auch in der „reinen“ IC alle drei Trennmechanismen vorfinden, wobei daneben auch Adsorptions- und Größenausschlusseffekte, eine zum Teil erhebliche Rolle spielen können [82]. Im folgenden sollen die drei Trennmechanismen etwas ausführlicher beschrieben werden.

Ionenaustauschchromatographie:

Bei der Ionenaustauschchromatographie beruht wie der Name schon sagt die Trennung auf einer stöchiometrischen verlaufenden chemischen Reaktion zwischen Ionen in einer Lösung und einem üblicherweise festen Stoff, der die funktionellen Gruppen trägt und Ionen aufgrund elektrostatischer Kräfte fixieren kann (Abbildung 4-1).

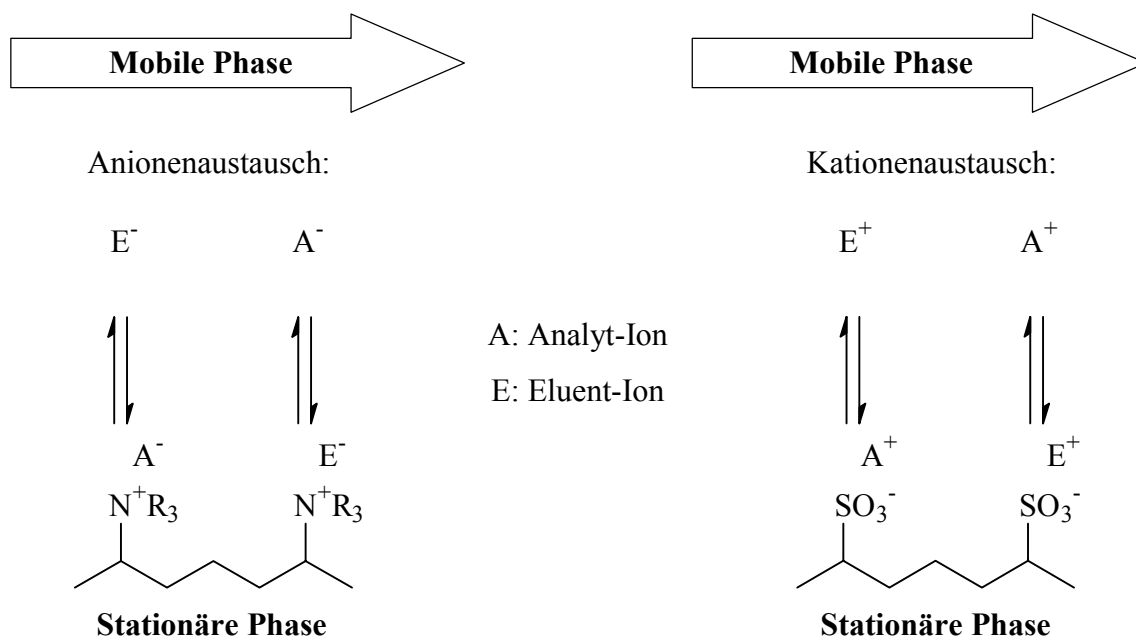
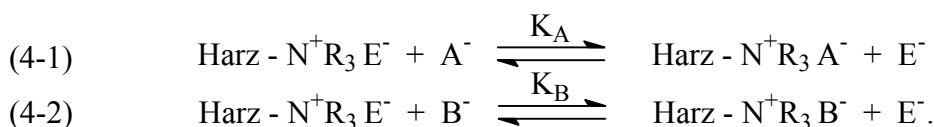


Abbildung 4-1.

Schematische Darstellung des Ionenaustauschprozesses in der Ionenchromatographie [76]. Links: Anionenaustausch, rechts: Kationenaustausch.

In der Kationenchromatographie sind dies im einfachsten Fall Sulfonsäuregruppen, in der Anionenchromatographie quartäre Ammoniumgruppen. Ionen gleichsinniger Ladung können theoretisch völlig reversibel zwischen beiden Phasen ausgetauscht werden. Abbildung 4-1 zeigt schematisch die Austauschvorgänge für Anionen und Kationen. Der Prozess des Ionenaustausches führt zu einem Gleichgewichtszustand. Betrachtet man die gleichionische Verdrängung, so befindet sich aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung immer ein entgegengesetzt geladenes Gegen-Ion in der Nähe der funktionellen Gruppe. Das Gegen-Ion stammt aus dem Laufmittel und wird deshalb auch als Eluent-Ion bezeichnet. Bei der Aufgabe von zwei Analyt-Ionen A^- und B^- verdrängen diese kurzzeitig die Eluent-Ionen E^- und werden an der fixierten Ladung der stationären Phase zurückgehalten (retardiert), bevor sie ihrerseits wieder durch das Eluent-Ion ausgetauscht werden. Für z.B. die Anionenchromatographie ergeben sich folgende Gleichgewichte:



Durch die unterschiedlichen Affinitäten von A^- und B^- zu den funktionellen Gruppen ist eine Trennung der Komponenten möglich. Die Gleichgewichtskonstante K wird auch in der Chromatographie als Selektivitätskoeffizient bezeichnet und berechnet sich für das Anion A^- wie folgt:

$$(4-3) \quad K_A = \frac{[\text{Harz} - N^+R_3 A^-] \cdot [E^-]}{[\text{Harz} - N^+R_3 E^-] \cdot [A^-]} = \frac{[A^-]_S \cdot [E^-]_M}{[E^-]_S \cdot [A^-]_M}.$$

Dabei ist K_A keine thermodynamische Gleichgewichtskonstante, sondern ein Gleichgewichtskoeffizient, welcher von experimentellen Bedingungen abhängt und nur für verdünnte wässrige Lösungen konstant ist. Dies ist auf die Unbestimmtheit der Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Komponenten in der Matrix des Ionenaustauschers zurückzuführen.

Ionenpaarchromatographie:

Mit Hilfe der IIC können die gleichen Analyten getrennt werden wie mit der IC, wobei ein völlig anderer Trennmechanismus vorliegt. Als stationäre Phasen werden die aus der Verteilungschromatographie bekannten, unpolaren Reversed-Phase-Materialien verwendet. Weil dadurch nur unpolare Wechselwirkungen möglich sind, wird dem Eluenten ein

sogenanntes Ionenpaarreagenz zugefügt. Chemisch gesehen sind dies im allgemeinen anionische oder kationische Tenside, z.B. Tetraalkylammonium-Salze oder n-Alkylsulfonsäuren. Diese Reagenzien können mit den Analyt-Ionen, die die entgegengesetzte Ladung tragen müssen, ein ungeladenes Ionenpaar bilden, welches dann an der stationären Phase durch hydrophobe Wechselwirkungen adsorbiert werden kann. Eine Stofftrennung erfolgt aufgrund der Bildungskonstanten der Ionenpaare und ihrer unterschiedlich starken Adsorption. Über die genauen mechanistischen Vorgänge auf der stationären Phase gibt es verschiedene Modellvorstellungen [82]. Abbildung 4-2 zeigt vereinfacht das statische Ionenaustausch-Modell. Hierbei wird angenommen, dass es erst nach der Adsorption des Ionenpaarreagenzes an der stationären Phase zu Wechselwirkungen mit den Analyten kommt.

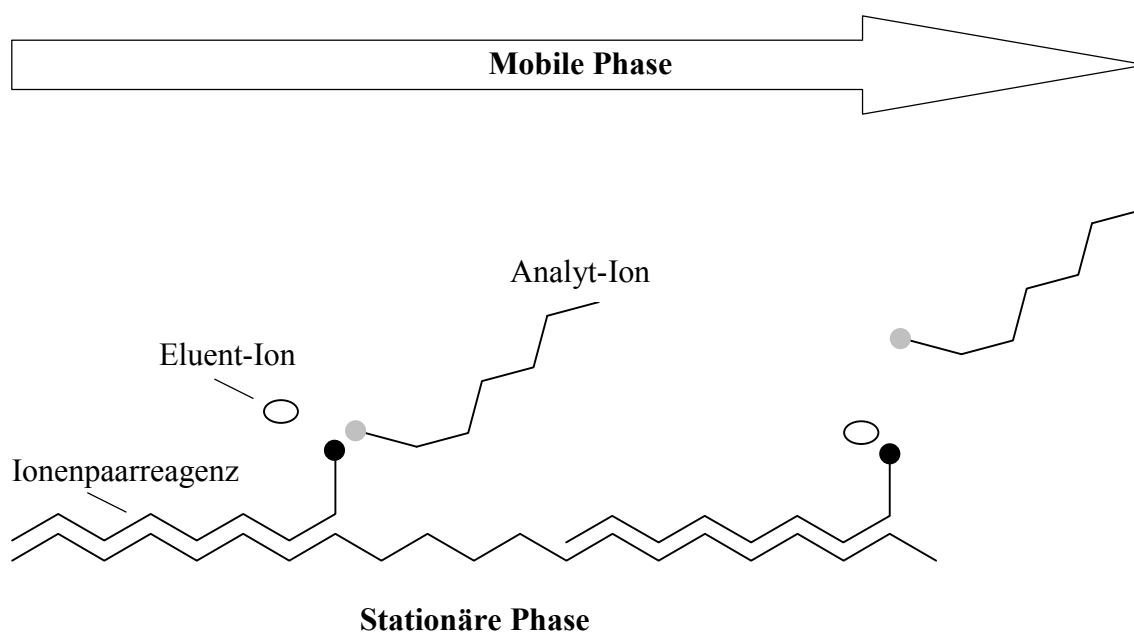


Abbildung 4-2.

Schematische Darstellung des statischen Ionenaustausch-Modells in der IIC [76]. Das Trennprinzip gilt sowohl für Anionen als auch für Kationen.

Ionenausschlusschromatographie:

Die IEC dient vor allem zur Trennung von schwachen Säuren oder Basen [82,83]. Den größten Stellenwert besitzt die IEC bei der Analytik von schwachen Säuren wie Carbonsäuren, Aminosäuren, Phenolen oder Kohlenhydraten. Abbildung 4-3 zeigt das Trennprinzip der IEC am Beispiel einer Carbonsäure R-COOH. Als Trennmaterial wird bei diesem Beispiel ein vollständig sulfonierter Kationenaustauscher verwendet, dessen Sulfonsäuregruppen mit Protonen als Gegen-Ionen elektrisch neutral sind. Bei wässrigen Eluenten sind die funktionellen Gruppen hydratisiert. Die Hydrathülle wird durch eine

(virtuelle) negativ geladene Membran, die sogenannte Donnan-Membran, begrenzt. Ungeladene, nicht dissoziierte Moleküle wie Wasser können diese passieren. Organische Carbonsäuren können getrennt werden, indem man starke Mineralsäuren als Laufmittel verwendet.

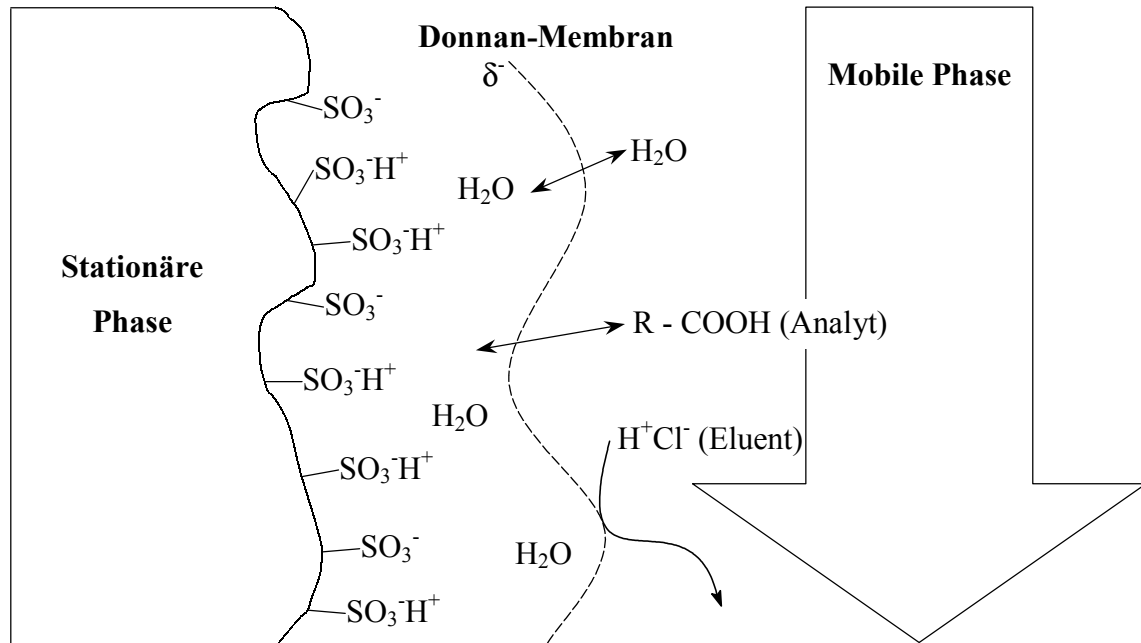


Abbildung 4-3.

Der Donnan-Ausschluss als Trennprinzip in der IEC [76].

Aufgrund der niedrigen Säurekonstanten (pK_S -Werte) der Carbonsäuren liegen diese in stark sauren Eluenten nahezu vollständig undissoziiert vor. Sie können somit die Donnan-Membran durchqueren und an der stationären Phase adsorbieren, während die Chlorid-Ionen der vollständig dissoziierten Salzsäure ausgeschlossen werden. Die Trennung der Carbonsäuren ist letztendlich auf ihre unterschiedlichen pK_S -Werte zurückzuführen. Unter genau entgegengesetzten Bedingungen erfolgt die Trennung schwacher Basen. Hierbei wird ein stark basischer Anionenaustauscher und Alkalilaugen als Eluenten eingesetzt. In der Praxis spielt die IEC bei der Trennung von schwachen Basen eine untergeordnete Rolle.

Detektionssysteme:

Am Ende dieses Kapitels sollen die Detektionssysteme, die der HPLC und somit auch der IC zur Verfügung stehen, beschrieben werden. Dabei wird der Schwerpunkt auf die in dieser Arbeit verwendeten Detektionssysteme gelegt.

Die Wahl eines Detektors sollte generell an das analytische Problem angepasst werden. Aufgrund der verschiedenen Trennmechanismen und der damit lösbaren Aufgabenstellungen

stehen heute in der HPLC viele verschiedene Detektionssysteme zur Verfügung [76,84]. Der Detektor soll den Analyten möglichst schnell und empfindlich registrieren können und das Messsignal soll proportional zur Analytmenge sein. Zudem sollte er möglichst wenig zur Peakverbreiterung des Systems beitragen und neben einem geringen Eigenrauschen nur eine minimale Veränderung der Basislinie (Drift) bewirken. Allgemein werden selektive und nicht selektive Detektoren unterschieden. Während ein selektiver Detektor direkt auf eine Eigenschaft des Analyten anspricht, registrieren unselektive Detektoren Eigenschaften, die durch eine Vielzahl von Analyten hervorgerufen werden können.

Die spektralphotometrische oder UV/VIS-Detektion ist aufgrund ihres sehr großen Anwendungsspektrums in der HPLC die wichtigste Detektionsvariante, weil nahezu alle organischen Moleküle über chromophore Gruppen verfügen, die im UV- oder im VIS-Bereich zu absorbieren vermögen. Voraussetzung ist, dass der verwendete Eluent im betreffenden Wellenlängenbereich keine Absorption zeigt. Bei einer direkten Detektion im Absorptionsmaximum eines Analyten ist die UV/VIS-Detektion praktisch selektiv. Substanzen, die im betrachteten Wellenlängenbereich nur eine geringe oder gar keine Absorption zeigen, können indirekt bestimmt werden, indem man im Absorptionsmaximum des Elutionssystems misst.

Im Bereich der Analytik anorganischer Ionen spielt die UV/VIS-Detektion eine geringere Rolle, weil die wichtigen Analyten wie Fluorid, Sulfat oder Phosphat nur indirekt zugänglich sind [82]. Viele Kationen absorbieren überhaupt nicht, aus diesem Grund wird zur Detektion von allen Nichtalkali-Kationen häufig eine Nachsäulenderivatisierung eingesetzt. Durch sie wird zudem die Bildung von schwerlöslichen Hydroxiden beim Nachweis von Übergangs- und Schwermetallkationen vermieden, die bei anderen Detektionsarten (z.B. Leitfähigkeitsdetektion) störend wirken können. Bei der Nachsäulenderivatisierung mischt man dem Säuleneulat in einem Nachsäulenreaktor ein Farbreagens bei, welches mit dem Analyten unter hoher Bildungsgeschwindigkeit photometrisch detektierbare Metallkomplexe bildet. Dabei sollte der Absorptionskoeffizient des Komplexes sehr groß gegenüber dem des Reagenzes sein und/oder die Absorptionsmaxima von Farbreagens und Metallkomplex genügend weit auseinander liegen. Neben der häufigen Anwendung des Chelatbildners 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol (PAR) [85] finden unzählige weitere Farbreagenzien in der Kationenchromatographie Anwendung [86]. Der als Dinatriumsalz kommerziell erhältliche Farbstoff Tiron (Brenzkatechin-3,5-disulfonsäure, Abbildung 4-4) hat sich für die photometrische Detektions von Al im UV-Bereich bewährt [6,7,9,87].

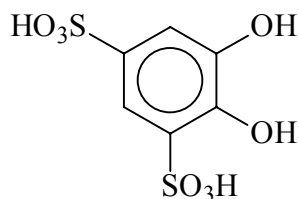


Abbildung 4-4.

Strukturformel von Brenzkatechin-3,5-disulfonsäure (Tiron, $pK_{a1} = 7,65$ und $pK_{a2} = 12,5$).

Bei der Chelatisierung bildet es mit Kationen, wie viele ortho-Diphenole, 5-Ringe aus. Es stellt einen starren bifunktionellen Liganden dar, dessen hohe Stabilität der Komplexe auf die sterisch günstige Anordnung dieser Liganden zurückzuführen ist. Bei dem für die Detektion von Al günstigen pH-Wert von ca. 6,7 bilden sich Komplexe der Stöchiometrie 1 zu 3, wobei sich eine Stabilitätskonstante für das $Al(Tiron)_3^{3-}$ von etwa 14,04 ergibt. Der molare Absorptionskoeffizient liegt bei einer Wellenlänge von 310 nm bei $2000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für das Reagenz und bei $1800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für den resultierenden Al-Komplex [88]. Selbst wenn für die Al-Speziierung störende Kationen wie Ba^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} und Zn^{2+} , die ebenfalls mit Tiron nachgewiesen werden können, mit einem hundertfachen Überschuss vorliegen, ist die Nachsäulenderivatisierung von Al mit Tiron relativ spezifisch, weil die Reaktionsoptima der sogenannten Stör-Kationen bei niedrigeren pH-Werten liegen [88]. Im Rahmen dieser Arbeit werden die kationenchromatographischen Untersuchungen zur Al-Speziierung in Kapitel 5 mittels Nachsäulenderivatisierung mit Tiron und anschließender UV-Detektion bei 310 nm durchgeführt.

Die sogenannten Kopplungstechniken stellen die Verbindung eines chromatographischen Systems mit einer eigenständigen Analysemethode, zumeist spektrochemischen Verfahren, dar [76,77]. In den letzten Jahren haben diese Verfahren deutlich an Bedeutung gewonnen. Für die Analytik von organischen Verbindungen mit der klassischen HPLC stehen heute Kopplungen mit der Massenspektrometrie (LC-MS), der IR-Spektroskopie (LC-FTIR) und der Kernresonanzspektroskopie (LC-NMR) zur Verfügung [77]. Für die IC finden insbesondere leistungsfähige atomspektroskopische Detektoren Verwendung [89]. Beispiele sind die ICP-AES bzw. ICP-MS, welche aufgrund ihrer Elementspezifität und Empfindlichkeit ausgezeichnete Leistungsdaten liefern. Daher werden solche Kopplungen trotz vergleichsweise hohen Anschaffungskosten im Bereich der Spezies- und Ultrapurenanalytik von Elementen angewendet [90-94]. Auch in Rahmen dieser Arbeit kommt die Online-Kopplung zwischen der IC und der ICP-AES bei den

anionenchromatographischen Untersuchungen in den Kapiteln 6 und 7 zum Einsatz. Als Interface kann man eine einfache Schlauchverbindung benutzen. Zudem ist die Kopplung einfach zu realisieren, weil die typischen Flussraten für die eingesetzten Zerstäuber mit $1\text{--}2\text{ mL min}^{-1}$ denen der HPLC entsprechen. Neben der eindeutigen und zweifelsfreien Zuordnung der Signale zu einem bestimmten Element, können aufgrund der Multielementfähigkeit der ICP-AES auch Aussagen über Elemente getroffen werden, die entweder am Aufbau der Spezies beteiligt sind oder in der zu untersuchenden Lösung vorliegen. Ferner stellte sich bei Untersuchungen an dem Al-Cit-System heraus, dass die Al-Cit-Spezies mittels Nachsäulenderivatisierung mit Tiron aufgrund ihrer Komplexstabilität nicht vollständig detektiert werden können. Diese geringeren Wiederfindungsraten machen die Detektion mit der ICP-AES unumgänglich [10]. Die Grenzen der ICP-AES als Detektionssystem für die IC sind durch die Zusammensetzung der mobilen Phase gegeben. So sind Eluenten mit organischen Verbindungen oder hohen Salzfrachten nur bedingt einsetzbar. Dieses muss bei der Methodenentwicklung für die Anionenchromatographie in Kapitel 6 berücksichtigt werden.

Desweiteren kommen bei der HPLC neben der Leitfähigkeits-, Differentialrefraktometrie- und Fluoreszenzdetektion noch die elektrochemische und photometrische Detektion zum Einsatz. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sollen diese zur Vollständigkeit hier nur erwähnt werden und auf die weiterführende Literatur zu diesen Detektionssystemen verwiesen werden [76,84].

4.2 Retentionsmodelle in der Anionenchromatographie

Bei der Entwicklung einer ionenchromatographischen Methode für die Speziesanalytik steht man bei der Bestimmung der effektiven Ladung der vorliegenden Spezies schnell vor einem Problem. Wenn es sich nicht um wohl definierte, bekannte Komplexspezies von Standardsystemen handelt, kann man aus dem Chromatogramm, als Resultat des Trennprozesses, nur die Grundgrößen wie Retentionszeit und -faktor ablesen. Mögliche Aussagen über die zugrunde liegenden Prozesse auf molekularer Ebene und der Wert der Ladungen der detektierten Spezies können nicht getroffen werden. Mit Hilfe von Retentionsmodellen wird versucht, diese Lücke zu schließen und gleichzeitig Voraussagen über das Retentionsverhalten der beteiligten Analyten unter bestimmten chromatographischen Bedingungen zu treffen. Wenn die resultierenden Modelle unter der Annahme, dass die sekundären Wechselwirkungen wie Adsorption oder Größenausschluss vernachlässigbar sind,

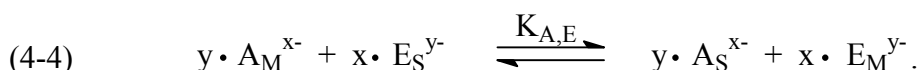
Gültigkeit besitzen, kann man z.B. effektive Ladungen von Spezies bestimmen und Elutionssysteme auf das jeweilige Trennproblem hin optimieren [95].

In Kapitel 6 soll bei der anionenchromatographische Al-Speziierung versucht werden mittels eines Retentionsmodells Formalladungen von Al-Spezies zu bestimmen und damit deren Struktur zu klären. Bei den folgenden Ausführungen wird deshalb das Hauptaugenmerk auf die Anionenchromatographie gelegt. Alle Überlegungen können aber analog auf die Kationenchromatographie übertragen werden.

4.2.1 Retentionsmodell für einwertige Eluentanionen

Der einfachste Ansatz für ein Retentionsmodell ist unter der Voraussetzung der Elektroneutralität die gleichionische Verdrängung, bei der nur ein einziges Eluent-Anion E^{y-} mit einem Analyt-Anion A^{x-} um die funktionellen Gruppen der stationären Phase konkurriert [82,96,97]. Die Konzentration des Eluent-Ion E^{y-} sei dabei zeitlich konstant, d.h. es handelt sich um eine isokratische Elution.

Zu Beginn des chromatographischen Prozesses sind die Austauschplätze der Trennsäule mit der Kapazität Q mit den Eluent-Anion E^{y-} belegt. Wenn die Probe mit dem Analyt-Anion A^{x-} aufgegeben wird, kommt es zwischen mobiler Phase (Index M) und stationärer Phase (Index S) zur Einstellung des folgenden Gleichgewichtes:



Dieses Gleichgewicht lässt sich durch eine thermodynamische Gleichgewichtskonstante $K_{A,E}$ beschreiben, wobei nach thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten die Aktivitäten der beteiligten Ionen berücksichtigt werden müssen. Somit erhält man für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante:

$$(4-5) \quad K_{A,E} = \frac{[A_S^{x-}]^y \cdot [E_M^{y-}]^x}{[A_M^{x-}]^y \cdot [E_S^{y-}]^x} \cdot \frac{\gamma_{A_S^{x-}}^y \cdot \gamma_{E_M^{y-}}^x}{\gamma_{A_M^{x-}}^y \cdot \gamma_{E_S^{y-}}^x}.$$

Die Aktivitäten der Ionen in der stationären Phase sind prinzipiell nicht zugänglich [82,83]. Für die am häufigsten eingesetzten Ionenaustauscher geringer Kapazität, die nur mit sehr verdünnten Elektrolyten als Laufmittel verwendet werden können, behilft man sich in dem

man die Aktivitäten der beteiligten Ionen in stationärer und mobiler Phase gleich Eins setzt und sie dadurch vernachlässigt [98].

Führt man für das Analyt-Anion A^{x-} den Verteilungskoeffizienten D_A (Verhältnis eines Stoffes A in der stationären und der mobilen Phase) und den Retentionsfaktor k'_A (Produkt des Verteilungskoeffizienten D des Stoffes A und dem Phasenvolumenverhältnis von mobiler und stationärer Phase) aus Gleichung 4-6 ein,

$$(4-6) \quad D_A = \frac{[A]_S}{[A]_M} \quad \text{mit} \quad k'_A = D_A \cdot \frac{V_S}{V_M},$$

so lässt sich Gleichung (4-5) unter Vernachlässigung der Aktivitäten und durch diese Beziehungen umformen zu:

$$(4-7) \quad K_{A,E} = \left(k'_A \cdot \frac{V_M}{V_S} \right)^y \cdot \left(\frac{[E_M^{y-}]}{[E_S^{y-}]} \right)^x.$$

In erster Näherung kann davon ausgegangen werden, dass alle funktionellen Gruppen mit Eluent-Anionen E^{y-} belegt sind, weil die Konzentration von E^{y-} im Regelfall um mehrere Zehnerpotenzen größer ist als die der Analyt-Anionen A^{x-} . Die nicht bestimmbare Konzentration von E^{y-} in der stationären Phase lässt sich unter dieser Annahme durch die leichter zugänglichen Parameter Austauschkapazität Q und Ladung des Eluent Anions y ersetzen:

$$(4-8) \quad [E_S^{y-}] = \frac{Q}{y}.$$

Gleichung 4-7 lässt sich damit umformen zu:

$$(4-9) \quad K_{A,E} = \left(k'_A \cdot \frac{V_M}{V_S} \right)^y \cdot \left(\frac{Q}{y} \right)^{-x} [E_M^{y-}]^x.$$

Weil der Retentionsfaktor k'_A des Analyt-Anions A^{x-} eine aus dem Chromatogramm leicht zugängliche Größe darstellt, wird Gleichung 4-9 nach k'_A aufgelöst:

$$(4-10) \quad k'_A = \frac{V_S}{V_M} (K_{A,E})^{\frac{1}{y}} \cdot \left(\frac{Q}{y} \right)^{\frac{x}{y}} [E_M^{y-}]^{-\frac{x}{y}}.$$

Diese Gleichung stellt eine Fundamentalgleichung der Anionenchromatographie dar. Durch sie wird ein quantitativer Zusammenhang zwischen dem Retentionsfaktor k'_A und einigen experimentell zugänglichen Parametern wie die Konzentration des Eluenten und der Austauschkapazität hergestellt. Aus Gründen der besseren Übersicht wird in der Praxis meist die logarithmierte Form von Gleichung 4-10 verwendet:

$$(4-11) \quad \log k'_A = \frac{1}{y} \log K_{A,E} + \frac{x}{y} \log \frac{Q}{y} + \log \Phi - \frac{x}{y} \log [E_M^{y-}] \quad \text{mit} \quad \Phi = \frac{V_S}{V_M}.$$

Hält man alle Parameter aus Gleichung 4-11 konstant und variiert nur die Eluentenkonzentration $[E^{y-}]$, so kann die vereinfachte Gleichung 4-12 zur Optimierung von Trennproblemen herangezogen werden:

$$(4-12) \quad \log k'_A = C_1 - \frac{x}{y} \log [E_M^{y-}].$$

Die graphische Auftragung der Gleichung 4-12 ergibt eine Gerade mit der Steigung $m = -x/y$ und dem Achsenabschnitt C_1 , der die Größen Φ , Q und $K_{A,E}$ enthält. Bei Verwendung einwertiger Eluentanionen ($y = -1$) wird m auch als effektive Ladung bezeichnet. Somit lässt sich Gleichung 4-12 auch zur Ladungsbestimmung der untersuchten Ionen verwenden, wenn nur die Eluentenkonzentration $[E^{y-}]$ variiert wird (Abbildung 4-5).

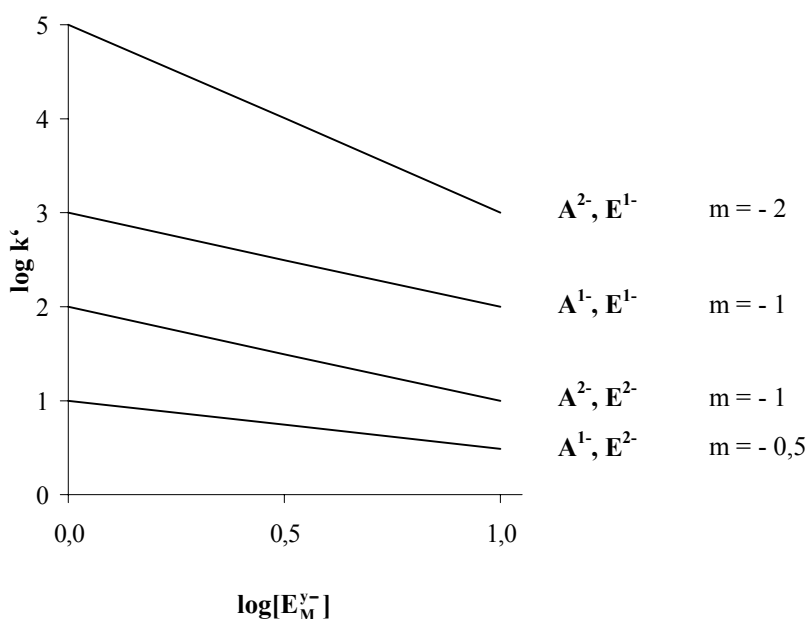


Abbildung 4-5.

Graphische Darstellung von Gleichung 4-12 für verschiedene Kombinationen unterschiedlich geladener Eluent- und Analyt-Anionen [82].

Abbildung 4-5 stellt exemplarisch Gleichung 4-12 für verschiedene Kombinationen unterschiedlich geladener Eluent- und Analyt-Anionen dar. Die Gleichung 4-12 wurde in einer Vielzahl von Publikationen bestätigt und soll auch im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel 6 zum Einsatz kommen [82].

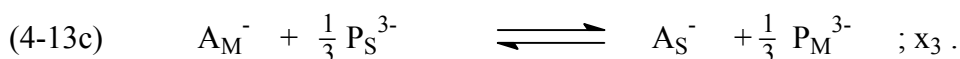
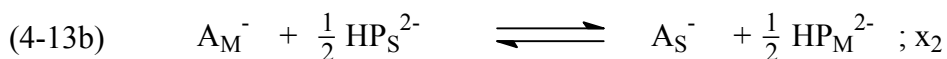
4.2.2 Retentionsmodelle für mehrwertige Eluentanionen

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf Elutionssysteme mit nur einem Eluent-Anion. In der Praxis liegen aber meist mehrere eluierende Spezies vor, etwa bei Carbonat/Hydrogencarbonat-Puffern oder mehrbasisigen Säuren wie Phosphorsäure, deren Dissoziation stark vom pH-Wert abhängt.

Man kann selbst in einfachen Fällen, d.h. wenn keines der beteiligten Eluent-Anionen an Säure-Base-Gleichgewichten beteiligt ist, den in Gleichung 4-12 dargestellten Zusammenhang zwischen dem Retentionsfaktor k' und der Eluentkonzentration $[E^-]$ nicht in der Form der doppellogarithmischen Beziehung verwenden. Dies wäre nur zulässig, wenn die Konzentration oder Elutionskraft der übrigen Eluent-Anionen zu vernachlässigen wäre, was in der Praxis so nicht zutrifft.

Zur Vollständigkeit sollen die in der Literatur diskutierten Modelle für mehrwertige Eluentanionen kurz vorgestellt werden. Hierzu zählen das Modell des dominanten Gleichgewichts [99], das Modell der effektiven Ladung [100-102] und das Modell der vielfachen Eluentspezies [95,96].

Bei der Betrachtung eines auf Phosphat basierenden Eluenten $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} und PO_4^{3-} (im weiteren kurz mit H_2P^- , HP^{2-} und P^{3-} bezeichnet) und dem monovalenten Analyt-Ion A^- bilden sich folgende Gleichgewichte aus:



Die Größen $x_1 \dots x_3$ entsprechen dabei den Anteilen der jeweiligen Reaktionen an der Retention und ergeben in ihrer Summe deshalb Eins:

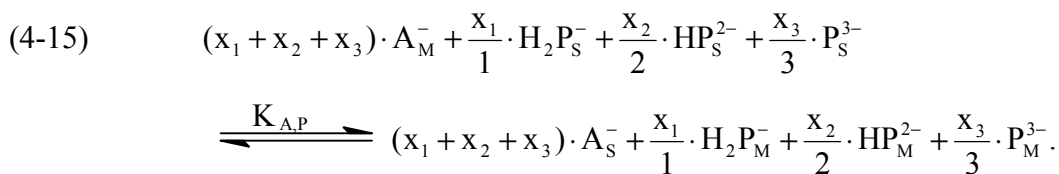
$$(4-14) \quad x_1 + x_2 + x_3 = 1 .$$

Sowohl das Modell des dominanten Gleichgewichts als auch das der effektiven Ladung postulieren, obwohl mehrere Spezies vorhanden sind, eine bestimmte Ladung für das Eluentanion, so dass das in Kapitel 4.2.1 für einwertige Eluentanionen abgeleitete Retentionsmodell verwendet werden kann.

Das Modell des dominanten Gleichgewichtes nimmt an, dass das in Gleichung 4-13 c dargestellte Gleichgewicht ganz zu Gunsten von P_S^{3-} verschoben wird. Begründet wird dies mit der höheren Ladung von P^{3-} , das dadurch wesentlich stärker als H_2P^- und HP^{2-} an der stationären Phase gebunden wird. Damit ist P^{3-} allein für die Elution verantwortlich, so dass sich die Ladung des Eluentanions zu -3 ergibt. Jedoch erzielt dieses Modell nur bei multivalenten Analyten eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen [82].

Beim Modell der effektiven Ladung wird unter Berücksichtigung des pH-Wertes aus den Molenbrüchen der möglichen Spezies H_2P^- , HP^{2-} und P^{3-} eine effektive Ladung berechnet [100]. Mit dieser und den vorliegenden Konzentrationen der Eluentspezies lässt sich eine Beziehung analog Gleichung 4-12 aufstellen. Solche Berechnungen gelten nur, wenn sich die Selektivitäten der Eluent-Spezies bezüglich des Analyt-Anions A^- nicht wesentlich unterscheiden. Eine sinnvolle Anwendung für diese Modell sind vor allem Systeme mit monovalenten Analyten [82].

Für die Praxis scheint das Modell der vielfachen Eluentspezies zur Beschreibung von Eluenten, deren Komponenten sich chemisch voneinander ableiten, am besten geeignet. [95,103]. Aus den Gleichungen 4-13 a bis c lässt sich das globale Gleichgewicht auf der Trennsäule darstellen:



Die Gleichgewichtskonstante $K_{A,P}$ für den Austauschprozess lässt sich wiederum unter Berücksichtigung von Gleichung 4-14 und bei Vernachlässigung der Aktivitäten durch folgende Gleichung darstellen:

$$(4-16) \quad K_{A,P} = \frac{[A_S^-] \cdot [H_2P_M^-]^{x_1/1} \cdot [HP_M^{2-}]^{x_2/2} \cdot [P_M^{3-}]^{x_3/3}}{[A_M^-] \cdot [H_2P_S^-]^{x_1/1} \cdot [HP_S^{2-}]^{x_2/2} \cdot [P_S^{3-}]^{x_3/3}}.$$

Die weitere mathematische Vorgehensweise verläuft analog dem Retentionsmodell für einwertige Eluentanionen (Kapitel 4.2.1). Man erhält als Ergebnis Gleichung 4-17:

$$(4-17) \quad \log k'_A = C_3 - \left(\frac{x_1}{1} + \frac{x_2}{2} + \frac{x_3}{3} \right) \cdot \log c_p, \text{ mit } c_p = [\text{H}_3\text{P}] + [\text{H}_2\text{P}^-] + [\text{HP}^{2-}] + [\text{P}^{3-}].$$

C_3 ist wieder eine Konstante, die analog Gleichung 4-12 die Größen wie das Phasenvolumenverhältnis, die Kapazität und die Gleichgewichtskonstante enthält. Der Parameter c_p stellt die Summe der Konzentrationen der Eluentspezies dar.

Abschließend sei darauf hingewiesen, dass für Eluentspezies, die sich chemisch nicht voneinander ableiten, ein Modell von Janoš et al. entwickelt wurde, das für die Verwendung von Phosphatpuffer und Perchlorat geeignet ist [104].

4.3 Stationäre Phasen in der Ionenchromatographie

Am Anfang der Entwicklung einer Methode für die Ionenchromatographie steht man vor der Wahl eines für das Trennproblem „geeigneten“ Ionenaustauschers. Aus der Vielzahl der kommerziell erhältlichen und selbst hergestellten Materialien ist es nicht immer leicht die optimale Trennsäule zu finden. Auch bei der ionenchromatographischen Al-Speziierung in Kapitel 6 tritt dieses Problem auf. Aus diesem Grund soll das folgende Kapitel einen Überblick über gebräuchliche stationäre Phasen in der Ionenchromatographie geben, dabei wird ein Schwerpunkt auf die in dieser Arbeit verwendeten Ionenaustauschmaterialien gelegt. Im Prinzip lässt sich der Großteil von anorganischen und organischen Materialien, die an ihrer Oberfläche funktionelle Gruppen tragen, die Ionen auszutauschen vermögen, für die Ionenchromatographie verwenden [82]. Hierzu zählen: modifizierte organische Polymerharze, modifizierte Silicagele, anorganische Salze (z.B. Polyphosphate), Gläser, Zeolithe, Metalloxide (z.B. Al_2O_3) und Cellulosederivate. An Abbildung 4-6 sieht man, dass die wichtigsten Vertreter in der Praxis auf modifizierten organischen Polymer-Harzen und Silicagelen basieren. Alle stationären Phasen lassen sich je nach Anwendungsbereich (Anionen- oder Kationenanalytik) oder der Struktur der funktionellen Gruppe noch weiter differenzieren. Silicagele werden zunehmend von Packungsmaterialien auf Basis organischer Polymere verdrängt. Sie besitzen zwar eine sehr gute Trennleistung und sind mechanisch extrem stabil, können aber aufgrund ihrer chemischen Labilität nur im pH-Bereich zwischen 2...7 eingesetzt werden [83].

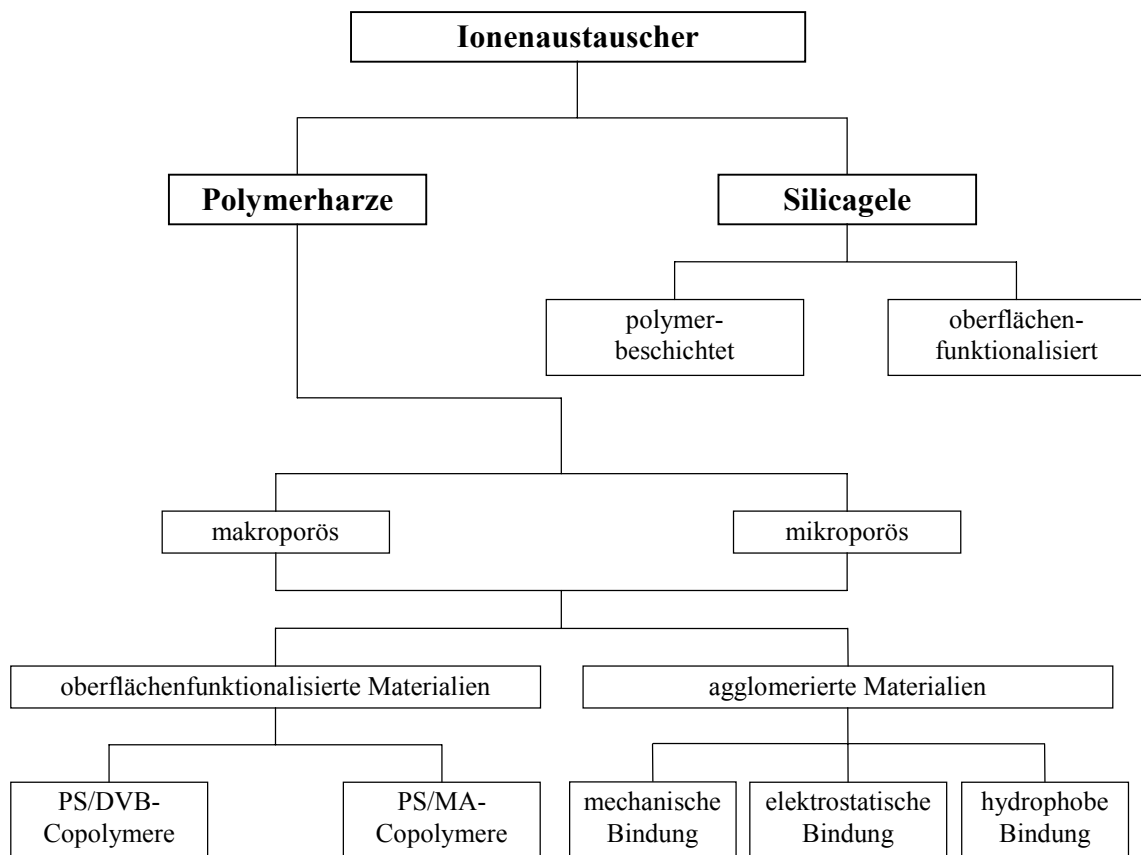


Abbildung 4-6.

Gebräuchliche stationäre Phasen in der Ionenchromatographie [82].

Aufgrund ihrer verbesserten Druckstabilität werden heute hauptsächlich Packungsmaterialien auf Basis organischer Polymere eingesetzt. Ihr Polymerengrundgerüst besteht entweder aus Divinylbenzol-Methylmethacrylat-Copolymeren (DVB-MMA) oder Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymeren (PS-DVB) (Abbildung 4-7). Der Hauptunterschied der beiden Grundtypen der Copolymere liegt in ihrer Polarität. Während PS-DVB-Copolymere völlig unpolar sind und RP-Phasen darstellen, wird bei den DVB-MMA-Copolymeren die Polarität mit steigendem MMA-Anteil größer. Beiden gemeinsam ist die große chemische Stabilität über den gesamten pH-Wertbereich, was auch den größten Vorteil der organischen Polymerharze ausmacht. Ihre chromatographische Effizienz ist nach anfänglichen Problemen im Bereich der Silicagele einzuordnen [103]. Bei den DVB-MMA-Phasen muss allerdings immer noch mit einer eingeschränkten mechanischen Stabilität gerechnet werden, die die Länge der zu verwendenden Trennsäule oder die maximal mögliche Flussrate des Eluenten begrenzt.

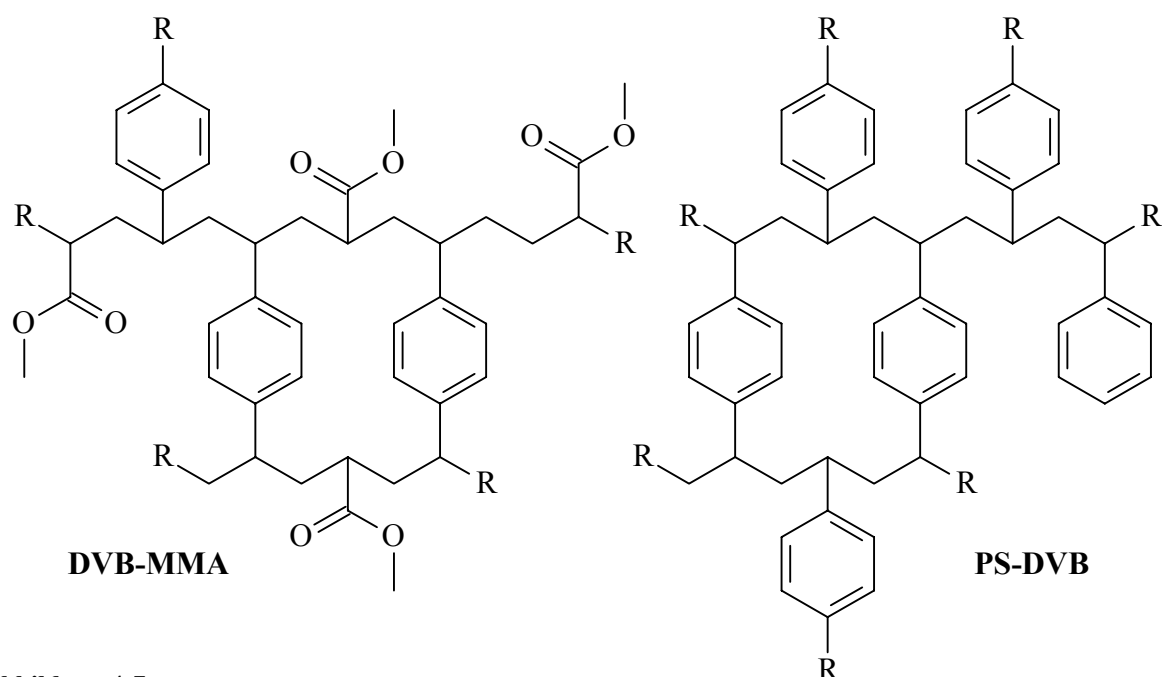


Abbildung 4-7.

Ausschnitte aus den Netzwerken der wichtigsten in der IC verwendeten Polymer-Grundgerüste. Links: DVB-MMA; rechts: PS-DVB.

Bei dem Aufbau der stationären Phasen auf Polymerbasis in der IC unterscheidet man prinzipiell oberflächenfunktionalisierte und pelliculare Ionenaustauscher. Abbildung 4-8 zeigt schematisch am Beispiel eines Anionenaustauschers den Aufbau beider Typen. Dabei sind bei den oberflächenfunktionalisierten Austauschern die funktionellen Gruppen direkt auf der Polymeroberfläche oder in den Poren lokalisiert. Während bei den pellicularen Materialien sehr kleine, ebenfalls oberflächenfunktionalisierte Partikel an größere Kernteilchen gebunden sind [82]. Die Bindung kann mechanisch oder durch hydrophobe bzw. elektrostatische Wechselwirkungen erfolgen.

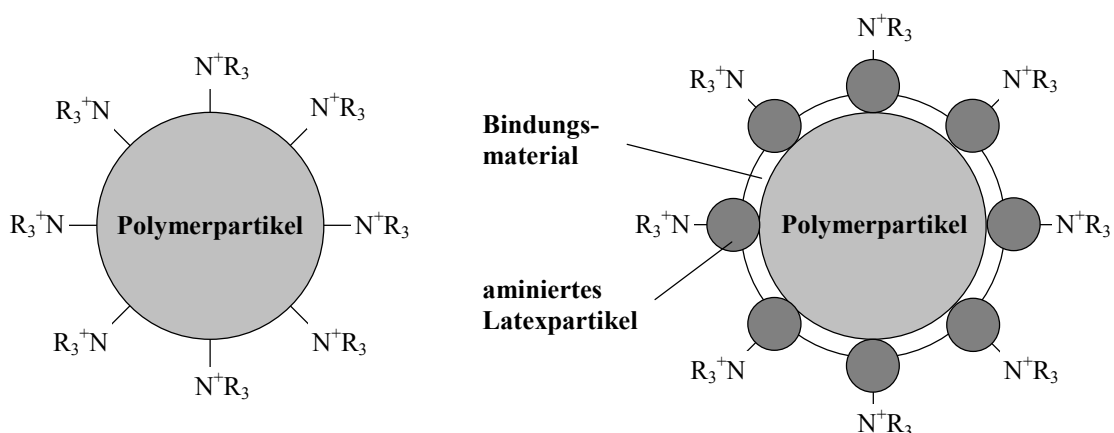


Abbildung 4-8.

Prinzipieller Aufbau von oberflächenfunktionalierten (linke Seite) und pellicularen Anionenaustauschern mit mechanischer Bindung (rechte Seite) [82,83].

Die oberflächenfunktionalisierten Materialien besitzen im Vergleich zu den pellicularen Trennphasen eine höhere chemische Stabilität. Jedoch besitzen die letzteren eine höhere chromatographische Effizienz, weil durch die ausschließliche Bindung der funktionellen Gruppen an den kleineren Latexpartikeln die Diffusionswege sehr kurz gehalten werden, woraus ein exzellenter Massentransfer resultiert. Einen ausführlichen Vergleich von kommerziellen Trennsäulen beider Typen von Packungsmaterialien findet sich in der Arbeit von Köhler [105].

Im Bereich der Anionenchromatographie werden die eigentlichen funktionellen Gruppen üblicherweise durch die Umsetzung einer Ankergruppe mit einem geeigneten Amin erzeugt. Diese Umsetzungen können sehr vielfältig sein. Eine sehr ausführliche Übersicht zur praktischen Darstellung von Anionenaustauschern findet sich in der Arbeit von Nowak [106]. Generell entstehen dabei auf der Polymeroberfläche fixierte Ammonium-Ionen. Bei den heute eingesetzten Anionenaustauschern werden fast ausschließlich auf Stickstoff basierende funktionelle Gruppen verwendet. Sie zeichnen sich durch ihre chemische Stabilität und ihre große chemische Strukturvielfalt aus. Die Generierung von Ammoniumgruppen auf Polymeroberflächen verläuft nach dem Mechanismus einer nucleophilen Substitution (S_N -Reaktion). Dabei können abhängig von der Versuchsdurchführung primäre bis quartäre Ammoniumgruppen dargestellt werden. Für die Chromatographie strebt man üblicherweise eine pH-unabhängige Kapazität an, so dass nur vollständig alkylierte Materialien verwendet werden. Man spricht dann auch von stark basischen, quartären Anionenaustauschern. Die Alkylreste am positiv geladenen Stickstoff können in weiten Grenzen variiert werden [97,107-110]. Jedoch verwenden praktisch alle kommerziell verfügbaren Trennmaterialien Trimethylamin (TMA) bzw. Dimethylethanolamin (DMEA) als Anionenaustauschgruppen. Bei den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten kommerziellen Trennsäulen handelt es um stark basische quartäre Anionenaustauscher (vergl. Kapitel 6.1.1). Es soll dabei der Einfluss des Polymergrundgerüsts und der Aufbau der stationären Phase auf die Al-Speziesverteilungen untersucht werden. Hierzu werden sowohl Packungsmaterialien auf Basis von PS-DVB- und DVB-MMA-Basis als auch oberflächenfunktionalisierte und pelliculare Anionenaustauscher verwendet.

In der Kationenchromatographie unterscheidet man je nach funktioneller Gruppe zwischen stark und schwach sauren Austauschfunktionen. Stark saure Kationenaustauscher enthalten Sulfonsäuregruppen, während schwach saure vorwiegend mit Carbonsäuregruppen funktionalisiert sind. Ähnlich wie bei der Anionenchromatographie kommen als Trägermaterial dieser Gruppen hauptsächlich organische Polymere zum Einsatz, obwohl dies nicht zwingend notwendig ist. Da für die Trennung von Kationen verdünnte Säuren als

Elutionsmittel dienen, ist die für organische Polymere typische pH-Stabilität über den gesamten pH-Wertbereich somit nicht notwendig. Aus diesem Grund werden in letzter Zeit verstärkt auch Kationenaustauscher auf Silicagel-Basis eingesetzt, die eine deutlich höhere chromatographische Effizienz besitzen [82]. Der Kationenaustauscher, der in dieser und früheren Arbeiten zum Thema Al-Speziierung verwendet wird, besitzt ein PS-DVB-Grundgerüst (RoGel SEC der Firma BioRad Lab.), das als funktionelle Gruppen Poly-(sulfopropionyl)-ethylen trägt [6,7,9,87].

4.4 Anwendungsmöglichkeiten in der Elementspeziesanalytik

Die IC hat sich wegen der mittlerweile vielfältigen Auswahl an Trennsäulen, Elutionssystemen und Detektoren vor allem in der Anionen-Analytik zur Methode der Wahl entwickelt [80]. Grund hierfür ist, dass für Anionen nur wenige nassanalytische Trennungsgänge existieren, die in der Praxis kaum sinnvoll zu verwenden sind. Für die Kationenanalytik existieren leistungsfähige atomspektroskopische Alternativen zur IC, z.B. die ICP-AES/MS, so dass der Stellenwert der Kationenchromatographie verglichen zur Anionenchromatographie wesentlich geringer ist. Im Bereich der Elementspeziesanalytik von ionischen Verbindungen ist sowohl die Kationen- als auch die Anionenchromatographie unverzichtbar. Die folgenden Ausführungen sollen nun diesen Stellenwert in der Al-Speziesanalytik verdeutlichen.

In den Anfängen fanden Campell et al. bei Säulenexperimenten an Chelex[®]-Austauschern heraus, dass sich unterschiedliche Retentionsverhalten von monomeren Fluorid- und Hydroxospezies auf der einen und von Fulvo- und Huminsäure komplexiertem Al auf der anderen Seite ergaben [110]. Bertsch und Anderson waren dann die ersten, die eine Trennung monomerer Ladungsspezies mittels IC verwirklichten [111-113]. Als Eluent wurde Ammoniumchlorid verwendet, detektiert wurde unter Verwendung einer Nachsäulenderivatisierung mit Tiron in einem Ammoniumacetat-Puffer bei pH-Wert 6,3 bei 310 nm mit einem UV-Detektor. Mit den Komplexbildnern Fluorid, Oxalat und Citrat versetzte Al-Lösungen zeigten nach isokratischer Trennung voneinander unterscheidbare Speziesverteilungen. Es konnte dabei jedoch nicht zwischen negativ-, un- und einfach-positiv-geladenen Spezies unterscheiden werden, weil diese alle im Totvolumen der Säule koeluierten. Neben freiem Al^{3+} konnten sie noch die AlF^{2+} und AlF_2^+ -Spezies nachweisen. Die Speziierung der organischen Komplexbildner ergab neben freiem Al^{3+} nur jeweils eine weitere Spezies, die ebenfalls im Totvolumen eluierte. Sie wurde als AlOx^+ bzw. einem Gemisch aus $\text{AlCit}^0/\text{AlHCit}^+$ beschrieben. Die Übereinstimmung mit berechneten Daten war

verhältnismäßig gut und wich nur im Falle der Citratspezies mitunter drastisch ab, was durch Einflüsse unterschiedlicher Ionenstärken begründet wurde. Zudem fiel auf, dass mit zunehmendem Eluent-pH-Wert von 2,0 über 3,2 bis hin zu 4,2 der Verlust an Gesamt-Al zunahm. Als möglicher Grund hierfür wurden der anwachsende Anteil an polymeren Al-Formen (z.B. $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$) genannt. Diese Spezies zeigen starke Wechselwirkungen mit dem Austauschmaterial und werden erst durch starke Säuren aufgelöst und somit von der Säule verdrängt. In Gemischtliganden-Systemen konnten nur Al^{3+} , AlF^{2+} und ein Summenparameter der koeluiierenden Spezies im Totvolumen bestimmt werden.

Borrmann untersuchte in ähnlicher Weise die Al-Speziesverteilungen mit Fluorid, Oxalat und Citrat als Komplexbildner [6,7,10]. Hierbei wurde jedoch ein Gradientenelutionssystem bestehend aus Perchloräure- und Ethylendiamin-Eluenten eingesetzt. Auch hier wurden die experimentell ermittelten Speziesverteilungen mit theoretisch berechneten Werten verglichen. Neben der Nachsäulenderivatisierung mit Tiron wurde zusätzlich noch die ICP-AES als Detektionssystem verwendet. Im Al-F-Modellsystem lagen neben Al^{3+} die AlF^{2+} - und AlF_2^+ -Spezies vor. Bei einem Al-Überschuss in den Lösungen verhielt sich das System gemäß den theoretischen Gleichgewichtsberechnungen. Bei höheren Fluoridanteilen wurden jedoch starke Abweichungen festgestellt. Diese konnten später auf die Speziesdesintegration der höher stöchiometrischen Komplexe von AlF_n (mit $n > 3$), hervorgerufen durch Wechselwirkungen dieser Spezies mit dem Austauschmaterial bzw. durch die räumliche Separation auf der Trennstrecke, zurückgeführt werden [9,11]. Die Speziesverteilung im Al-Cit-Modellsystem wies eine starke pH-Wertabhängigkeit auf, so dass unterhalb von pH-Wert 3 eine Bildung einer Al-Cit-Spezies, wie sie in der Theorie postuliert wird, nicht bestätigt werden konnte. Oberhalb von pH-Wert 4 traten hauptsächlich anionische, monomere Citrat-Spezies auf. Ferner ließ sich mit einer Kopplung von Anionen- und Kationenchromatographie mittels einer Säulenschalttechnik eine verbesserte Auflösung erzielen, wodurch die Abtrennung der Dicitrat-Spezies AlCit_2^{3-} auf einem Anionenaustauscher beobachtet wurde. Sowohl auf kationen- als auch auf anionenchromatographischem Weg wurden alle monomeren Oxalatspezies mit der Formel AlOx_n^{+3-2n} (mit $n = 0...3$) getrennt. Zudem trat bei der Oxalatspezies eine hohe Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen auf. Auf den Grundlagen des Verfahrens von Bertsch und Anderson stellt die Arbeit von Jones eine Anwendung zur Bestimmung von Fluoridspuren in Wasser dar [114,115]. Er nutzt die starke Komplexbildungstendenz von Al mit F zu AlF^{2+} und bestimmt dessen Gehalt. Dieser entspricht hinreichend genau dem Fluoridgehalt im Wasser, wenn das Verhältnis Al:F einen Wert von 8 überschreitet. Die Detektion wurde mit 8-HQS als Nachsäulenreagenz realisiert. Motellier und Pitsch befassten sich eingehender mit der Speziesierung von Al- und F-haltigen

Lösungen und untersuchten bzw. optimierten auch die Nachsäulenderivatisierung mit Tiron [88]. Die obere pH-Wertgrenze für eine sinnvolle Speziation mittel IC wurde mit 5 angegeben.

Ionenchromatographische Methoden fanden ebenfalls Anwendung bei der Bestimmung von Al-Bindungsformen in menschlichen Blutserum [116]. Hierbei wurde besonders auf die Wirkung des Fe- und Al-komplexierenden Medikamentes Desferal[®] (Wirkstoff: 30-Amino-3,14,25-trihydroxy-3,9,14,20,25-pentaaza-2,10,13,21,24-triacontan-pentaonmethan-sulfonat) geachtet, welches zur Behandlung von akuten Eisenvergiftungen eingesetzt wird. Eine Gradientenelution zur Verbesserung der Trenneigenschaften des chromatographischen Systems wandten erstmals Sutheimer und Cabaniss an [117]. Die Untersuchung der Verteilungsmuster von Fluorid-, Citrat-, Acetat- und Silikatspezies deuten auf weitere, bislang nicht beobachtete Erscheinungsformen hin. Auch wurden verschiedene Acetatspezies mit nicht näher definierten Zusammensetzungen beobachtet. Durch einen HNO₃/CaCl₂-Gradienten bei pH-Wert 4 wurde die Auflösung zwischen den Ladungsspezies verbessert, die Nachsäulenderivatisierung mit dem Fluoreszenzreagens Lumogallion (2,2',4'-Trihydroxy-5-chloroazobenzol-3-sulfonsäure [118]) brachte eine gegenüber der photometrischen Detektion verbesserte Nachweisgrenze von 0,2 µg L⁻¹ Al, was für die Speziation von Realproben in den meisten Fällen ausreichend sein dürfte. Bei der Analyse von Bodenextrakten mittels Gradientenelution bei unterschiedlichen pH-Werten und einer offline Detektion durch ICP-AES gelang die Trennung von monomeren Hydroxyspezies [66]. Ab einem Proben- und Eluenten-pH-Wert von 5 kam es dabei zu einer dramatischen Verschlechterung der Wiederfindung, oberhalb von pH-Wert 7 wurde kein Al mehr detektiert. Polymere-Spezies konnten nicht von der Säule eluiert werden. Aufschluss über deren Gehalte in den verschiedenen Al-Lösungen wurde über die Differenz von eingesetzter und detektierter Menge erhalten.

Diese Anwendungsmöglichkeiten der Ionenchromatographie in der Elementspeziesanalytik des Al stellen nur einen einführenden Überblick dar, der sich beliebig verlängern ließe. Um die Übersicht an dieser Stelle zu wahren, soll deshalb auf weitere Veröffentlichungen zu diesem Themenkomplex verwiesen werden [49,50,66,119-121].

5 Kationenchromatographische Aluminium-Speziierung

Im Arbeitskreis Seubert konnte anhand vieler Untersuchungen gezeigt werden, dass man die Kationenchromatographie zum quantitativen und qualitativen Nachweis von Al-Ladungsspezies einsetzen kann [6,7,9-11]. In den folgenden Kapiteln sollen die Einflüsse einer Reihe von Parametern, die die chromatographische Effizienz und die Ergebnisse bezüglich der Speziesinformation beeinflussen können, auf die bisher verwendete Messmethode untersucht werden. Hierzu zählen der pH-Wert des Eluenten, das Probenvolumen, die Trennsäulengeometrie und die Al-Konzentration in den Modellösungen. Alle Untersuchungen werden dabei am Al-F-Modellsystem durchgeführt.

5.1 Einfluss des Eluent-pH-Wertes

Bei den kationenchromatographischen Untersuchungen zur Al-Speziierung von Borrmann et al. wurde bei einem Proben-pH-Wert von 2 und 3 ein Eluent-pH-Wert von 3 gewählt. In Analogie hierzu wurden Proben mit einem pH-Wert von 4 und 5 mit einem Eluent-pH-Wert von 4 vermessen [10]. Die Eluent-pH-Werte wurden so gewählt, um zu starke Diskrepanzen zwischen den beiden Werten zu vermeiden. In wie weit der Eluent-pH-Wert die Al-Speziesmuster des Al-F-Modellsystems beeinflusst, soll durch die folgenden Untersuchungen geklärt werden. Die verwendeten experimentellen Parameter sind in Tabelle 5-1 aufgelistet. Bei der quantitativen Auswertung der Chromatogramme werden wie auch schon bei früheren Untersuchungen lediglich die Flächeninhalte der resultierenden Signale zur Bestimmung des prozentualen Al-Anteils herangezogen [10,11]. Die Peakfläche einer 10 mg L^{-1} Al-Standardlösung (pH-Wert 3), die genauso wie die Modellösungen behandelt wird, entspricht dabei 100 %. Die löslichen und die Festphasen-Al-Hydroxy-Spezies werden unter dem Summenparameter $\text{Al}(\text{OH})_x$ zusammengefasst, weil eine Unterscheidung dieser Spezies auf kationenchromatographischen Wege nicht möglich ist. Der prozentuale Anteil dieses Summenparameters entspricht dem Verlust an detektierbarem Al, d.h. er entspricht der Differenz der Summe der Peakflächen zu 100 % [10,11]. Die Berechnungen der jeweiligen Ionenstärke (I) erfolgte anhand der zugegebenen Konzentrationen der Reagenzien. Ferner wurde für die neutral bzw. negativ geladenen Al-F-Spezies der Summenparameter $\text{AlF}_{3..6}^{\leq 0}$ definiert, weil diese Spezies im Totvolumen koelulieren.

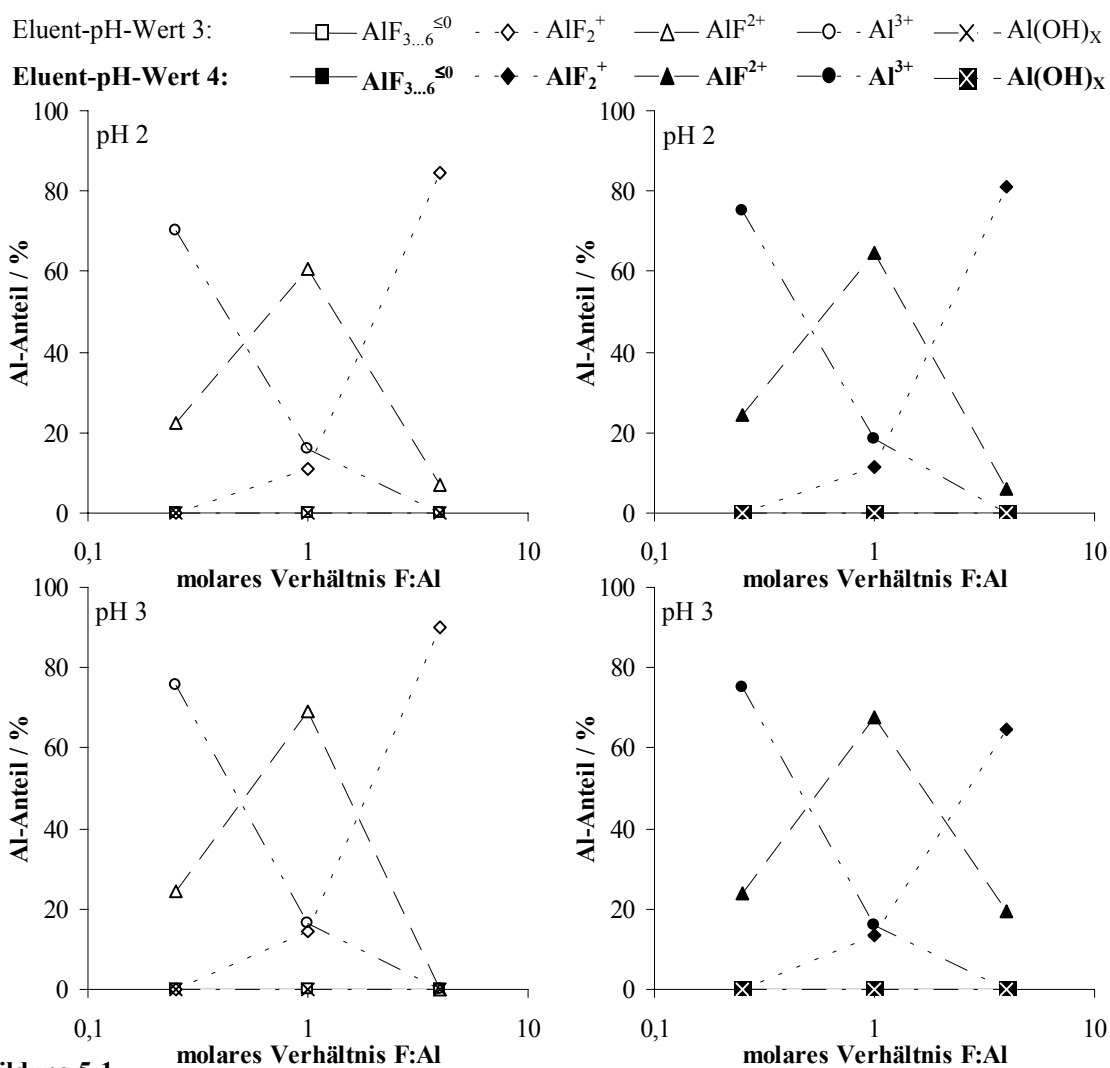
Tabelle 5-1.

Experimentelle Parameter für die kationenchromatographischen Bestimmungen von Al-F-Speziesverteilungen bei unterschiedlichen Eluent-pH-Werten.

Parameter	Einstellung / Wert
Standardlösungen	Aluminium (10 mg L^{-1}) F:Al molares Verhältnis von 1:4 (0,25), 1:1 (1) und 4:1 (4) mit 10 mg L^{-1} Al
Proben-pH-Wert	2, 3, 4 und 5 eingestellt mit Ammoniak bzw. Perchlorsäure
Eluent 1 ^a	$0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Ethylendiamin mit einem Massenanteil von 10 % Methanol pH-Wert 3 bzw. 4 eingestellt mit Perchlorsäure
Eluent 2 ^a	$0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Ethylendiamin mit einem Massenanteil von 10 % Methanol pH-Wert 3 bzw. 4 eingestellt mit Perchlorsäure
Eluent 3 ^a	$0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Ethylendiamin mit einem Massenanteil von 10 % Methanol pH-Wert 1,5 eingestellt mit Perchlorsäure
Flussrate	1 mL min^{-1}
Probenschleife	Poly-Ether-Ether-Keton (PEEK), $50 \mu\text{L}$
Trennsäule	Kationenaustauscher BioS3C311 (PEEK, $125 \times 4 \text{ mm ID}$)
Trennsäulentemperatur	$-5 \text{ }^\circ\text{C}$
Detektion	UV-Detektion mittels Nachsäulenderivatisierung mit Tiron bei 310 nm
Nachsäulenreagenz	$0,3 \text{ mmol L}^{-1}$ Tiron, 1 mol L^{-1} Ammoniumacetat, pH-Wert 6,7, Flussrate $0,5 \text{ mL min}^{-1}$

^{a)} Verwendetes Elutionsprogramm siehe Tabelle 9-6.

In Abbildung 5-1 sind die mit unterschiedlichen Eluent-pH-Werten detektierten Al-Speziesmuster für die Proben-pH-Werte 2 und 3 aufgetragen. Bei einem molaren Verhältnis F:Al von 0,25 liegt neben der AlF^{2+} -Spezies hauptsächlich freies Al vor. Mit zunehmenden Fluoridanteil in den Lösungen wird Al vermehrt komplex gebunden. Der prozentuale Al^{3+} -Anteil sinkt und die AlF^{2+} -Spezies erreicht bei einem äquimolaren Verhältnis ein Maximum. Bei einer weiteren Erhöhung der Fluoridkonzentration wird als dominante Spezies AlF_2^+ gemessen. In dem untersuchten Al-F-Verhältnisbereich treten die höher koordinierten Al-F-Spezies ($\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0}$) nicht auf. Dieser Verlauf ist bei allen in Abbildung 5-1 dargestellten Speziesmustern identisch. Als einzigen Unterschied detektiert man bei einem Eluent-pH-Wert von 4 und einem vierfachen Fluoridüberschuss in den Modellösungen mit pH-Wert 3 mehr AlF^{2+} -Spezies als bei einem Eluent-pH-Wert von 3. Diese Diskrepanz ist aber im Rahmen der Messgenauigkeit als vernachlässigbar anzusehen. Somit kann festgestellt werden, dass der Eluent-pH-Wert die Al-Speziesmuster bei einem Proben-pH-Wert von 2 und 3 nicht beeinflusst.



Vergleich von kationenchromatographisch bestimmten Al-F-Speziesverteilungen für die Proben-pH-Werte 2 und 3 ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,005 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 5-1.

Dieser Sachverhalt wird auch durch die Kationenchromatogramme in Abbildung 5-2 bestätigt. In erster Näherung erkennt man keinen Unterschied zwischen den Messungen mit unterschiedlichen Eluent-pH-Werten. Der Anstieg der Basislinie ist auf die Verwendung des Gradientenelutionsystems zurückzuführen. Die verschiedenen Konzentrationen und pH-Werte der Eluenten führen im UV-Spektrum nach dem Lambert-Beerschen Gesetz zu unterschiedlichen Absorptionsintensitäten. Dies hat zur Folge, dass sich die Gradientenrampe direkt im Chromatogramm in der Basislinie widerspiegelt.

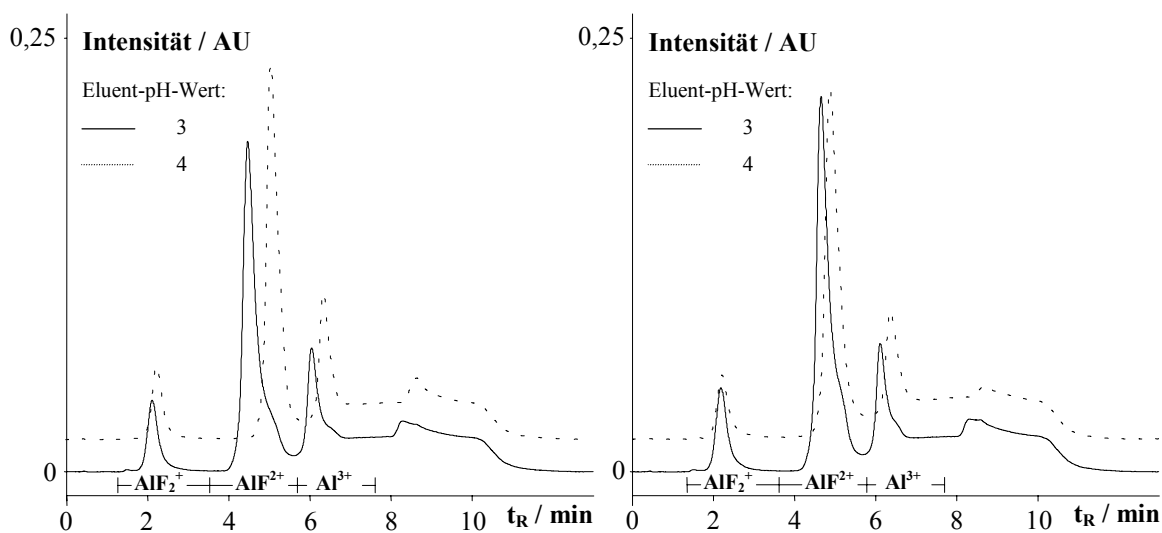


Abbildung 5-2.

Kationenchromatogramme von dem Modellstandard F:Al 1:1, Proben-pH-Wert 2 (linke Seite) und 3 (rechte Seite) ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,005 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 5-1.

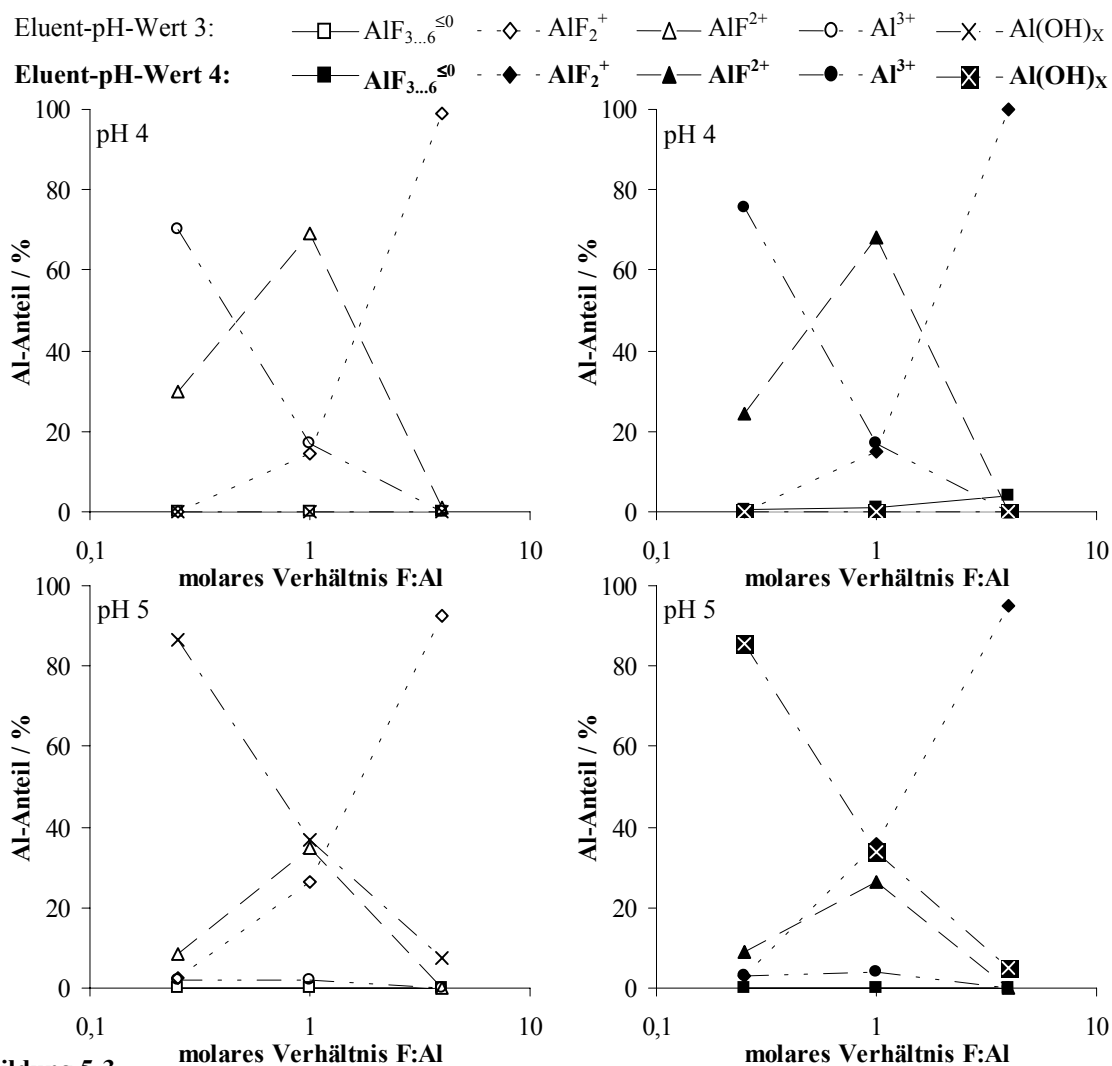


Abbildung 5-3.

Vergleich von kationenchromatographisch bestimmten Al-F-Speziesverteilungen für die Proben-pH-Werte 4 und 5 ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,005 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 5-1.

Erhöht man den pH-Wert in den Modellösungen auf 4 bzw. 5, so detektiert man die in Abbildung 5-3 dargestellten Al-Speziesverteilungen. Der Verlauf der Kurven für die einzelnen Spezies bei einem Proben-pH-Wert von 4 gleichen denen in Abbildung 5-1. Mit zunehmender Fluoridkonzentration wird freies Al (Al^{3+}) vermehrt komplex gebunden, die AlF^{2+} -Spezies hat ihr Maximum wieder bei einer äquimolaren Zusammensetzung der Modellstandards und die AlF_2^+ -Spezies weist einen maximalen prozentualen Anteil bei einem vierfachen Fluoridüberschuss in den Lösungen auf. Ab einem pH-Wert von 5 können sich Al-Hydroxy-Spezies bilden. Dies sieht man auch in den detektierten Speziesmuster. Es wird bei Proben-pH-Wert von 5 fast kein freies Al mehr detektiert (Abbildung 5-3 unten). Die Speziesgleichgewichte der anderen Al-F-Spezies werden dadurch nur geringfügig beeinflusst. Nur das Maximum der AlF^{2+} -Spezies nimmt im Vergleich zum Proben-pH-Wert von 4 bei einem äquimolaren Verhältnis ab. In Analogie zu den Proben-pH-Werten von 2 und 3 ist auch hier kein Einfluss des Eluent-pH-Wertes auf die detektierten Speziesverteilungen im untersuchten molaren Verhältnisbereich zu erkennen. Dies sieht man auch an den Kationenchromatogrammen in Abbildung 5-4. Die Speziesmuster in den Chromatogrammen hängen nur vom Proben-pH-Wert und nicht von dem Eluent-pH-Wert ab.

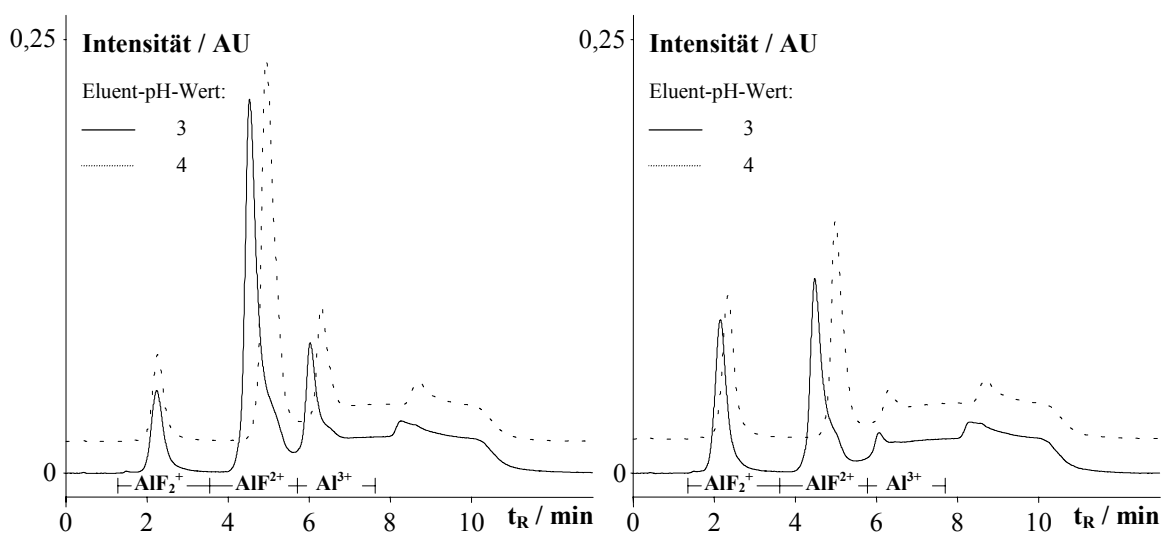


Abbildung 5-4.

Kationenchromatogramme von dem Modellstandard F:Al 1:1, Proben-pH-Wert 4 (linke Seite) und 5 (rechte Seite) ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,005 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 5-1.

Zusammenfassend kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass für das Al-F-Modellsystem im molaren Verhältnisbereich F:Al von 0,25...4 und den Proben-pH-Wertbereich von 2...5 die auf kationenchromatographischem Wege bestimmten Speziesmuster unabhängig davon sind, ob der Eluent-pH-Wert 3 oder 4 beträgt.

5.2 Einfluss des Probenvolumens

Als weiterer Parameter wird nun das Probenvolumen untersucht, d.h. durch Variation der Probenschleifenvolumina (10, 50, 100 und 200 μL) sollen für die in Tabelle 5-2 aufgelisteten Standardlösungen die entsprechenden Al-Speziesverteilungen bestimmt werden. Durch einen Vergleich dieser Verteilungen sollen mögliche Einflüsse erkannt werden. Die in Kapitel 5.1 erläuterte qualitative Auswertung der Chromatogramme wird auch bei diesen Untersuchungen angewendet. Alle weiteren experimentellen Parameter sind in Tabelle 5-2 beschrieben.

Tabelle 5-2.

Experimentelle Parameter für die kationenchromatographischen Bestimmungen von Al-F-Speziesverteilungen bei unterschiedlichen Probenvolumina.

Parameter	Einstellung / Wert
Standardlösungen	Aluminium (10 mg L^{-1}) F:Al molares Verhältnis von 1:8 (0,125), 1:1 (1) und 8:1 (8) mit 10 mg L^{-1} Al
Proben-pH-Wert	4 eingestellt mit Ammoniak bzw. Perchlorsäure
Eluent 1 ^a	$0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Ethylendiamin mit einem Massenanteil von 10 % Methanol pH-Wert 4 eingestellt mit Perchlorsäure
Eluent 2 ^a	$0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Ethylendiamin mit einem Massenanteil von 10 % Methanol pH-Wert 4 eingestellt mit Perchlorsäure
Eluent 3 ^a	$0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Ethylendiamin mit einem Massenanteil von 10 % Methanol pH-Wert 1,5 eingestellt mit Perchlorsäure
Flussrate	1 mL min^{-1}
Probenschleifen	10 μL , 50 μL , 100 μL und 200 μL (alle PEEK)
Trennsäule	Kationenaustauscher BioS3C311 (PEEK, 125 x 4 mm ID)
Trennsäulentemperatur	$-5 \text{ }^\circ\text{C}$
Detektion	UV-Detektion mittels Nachsäulenderivatisierung mit Tiron bei 310 nm
Nachsäulenreagenz	$0,3 \text{ mmol L}^{-1}$ Tiron, 1 mol L^{-1} Ammoniumacetat, pH-Wert 6,7, Flussrate $0,5 \text{ mL min}^{-1}$

^{a)} Verwendetes Elutionsprogramm siehe Tabelle 9-6.

Abbildung 5-5 zeigt Kationenchromatogramme von Modellösungen F:Al von 1:1 und 1:8 (beide pH-Wert 4), die mit unterschiedlichen Probenvolumina gemessen wurden sind. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, wird auf die Darstellung der Messung mit der 200 μL Probenschleife an dieser Stelle verzichtet. Als einzigen Unterschied stellt man mit zunehmenden Probenvolumen eine Zunahme der Signalintensitäten fest. Dies ist auf der Proportionalität der Absorption zu der Analytkonzentration nach dem Lambert-Beerschen

Gesetz zurückzuführen, d.h. je mehr Analytionen vorhanden sind, desto höher ist die resultierende Signalintensität. Einen Unterschied in der Anzahl der gemessenen Al-F-Spezies kann man bei beiden Standardlösungen nicht feststellen.

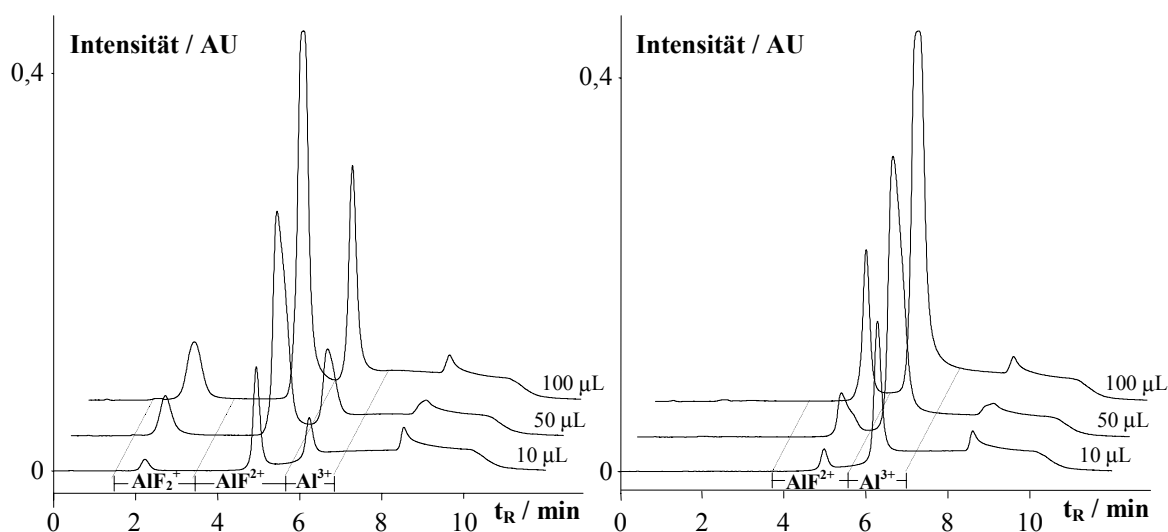


Abbildung 5-5.

Kationenchromatogramme von den Modellstandard-Lösungen F:Al 1:1 (linke Seite) und F:Al 1:8 (rechte Seite) gemessen mit den angegebenen Probenschleifen (Proben-pH-Wert 4, $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,005 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 5-2.

Berechnet man nun die relativen prozentualen Anteile der einzelnen Spezies aus ihren Peakflächen und trägt diese gegen die entsprechenden molaren Verhältnisse auf, so bekommt man die in Abbildung 5-6 dargestellten Speziesmuster. Bei einem molaren Verhältnis F:Al von 0,125 liegt neben der AlF^{2+} -Spezies hauptsächlich freies Al vor. Mit zunehmenden Fluoridanteil in den Lösungen wird Al vermehrt komplex gebunden. Der prozentuale Al^{3+} -Anteil sinkt und die einfach- und zweifach positiv geladenen Al-F-Spezies (AlF_2^+ und AlF^{2+}) erreichen bei einem äquimolaren Verhältnis in den Modelllösungen ein Maximum. Bei einer weiteren Erhöhung der Fluoridkonzentration werden bei einem molaren Verhältnis F:Al von 8 fast ausschließlich die höher koordinierten Al-F-Spezies ($\text{AlF}_{3..6}^{\leq 0}$) detektiert. Dieser beschriebene Verlauf der prozentualen Anteile jeder Spezies ist bei allen in Abbildung 5-6 dargestellten Speziesmuster identisch. Als einzigen Unterschied detektiert man bei einem Probenvolumen von $200 \mu\text{L}$ im Vergleich zu den anderen Volumina bei einem molaren Verhältnis F:Al von 8 einen leicht erhöhten Anteil der AlF_2^+ -Spezies. Diese Diskrepanz lässt sich chemisch nicht erklären und kann auf die Messungenauigkeit zurückgeführt werden.

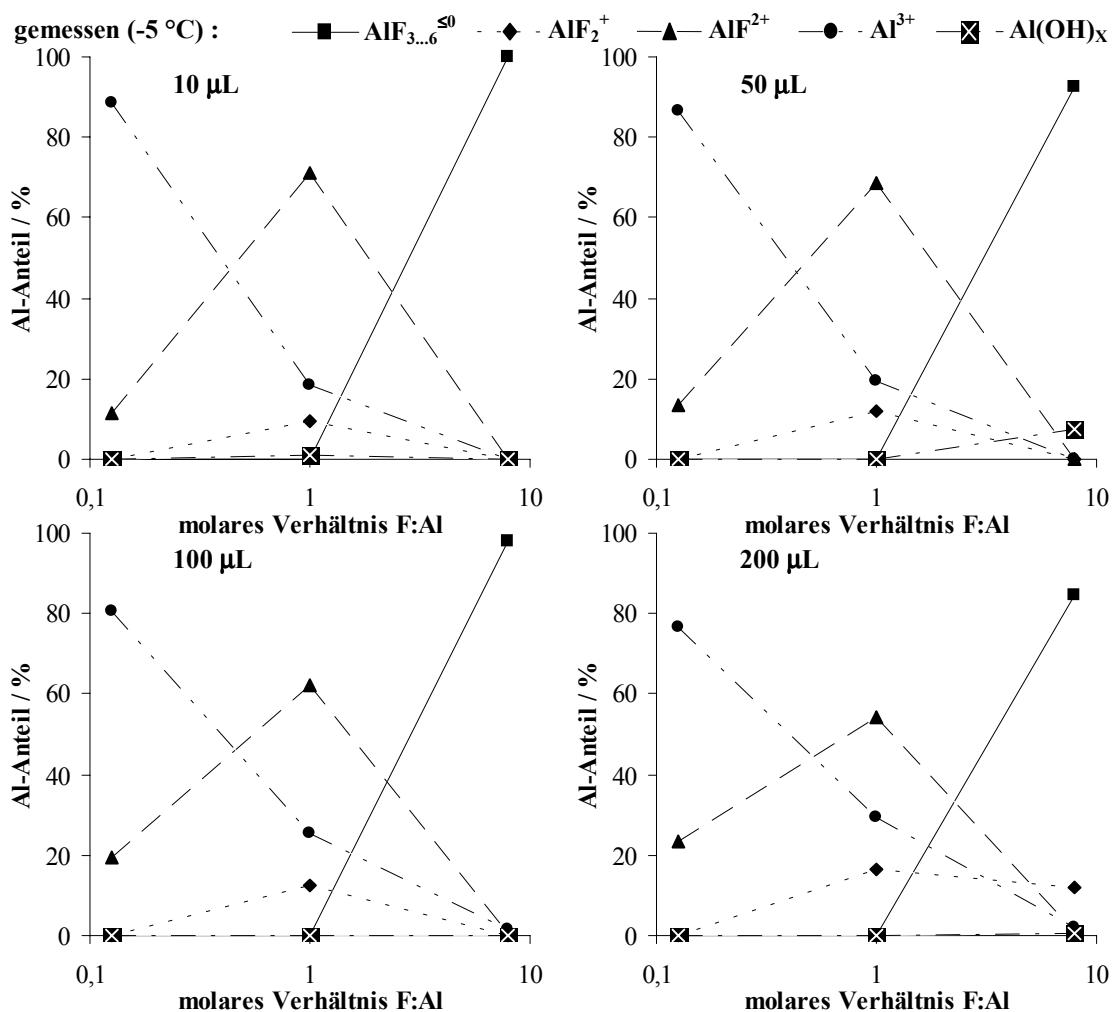


Abbildung 5-6.

Kationenchromatographisch bestimmten Al-F-Speziesverteilungen für die angegebenen Probenvolumina (Proben-pH-Wert 4, $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,005 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 5-2.

Somit kann abschließend festgestellt werden, dass für das Al-F-Modellsystem im molaren Verhältnisbereich F:Al von 0,125 bis 8 und den Proben-pH-Wert von 4 das Probenvolumen im Bereich von 10 bis 200 μL die auf kationenchromatographischem Wege bestimmten Speziesmuster nicht beeinflusst. Dieser Aspekt ist für mögliche Realprobenmessungen von Interesse, weil man nun die Probenschleife an das Volumen und damit auch an die Al-Konzentration der Realprobe anpassen kann.

5.3 Einfluss der Säulengeometrie

Frühere kationenchromatographische Untersuchungen haben gezeigt, dass bei einem Vergleich von experimentell bestimmten und kalkulierten Al-F-Speziesverteilungen bei 25 °C große Unterschiede für die höher koordinierten Al-F-Spezies ($\text{AlF}_{3..6}^{\leq 0}$) auftraten [10]. Diese Diskrepanzen konnten auf eine Speziesdesintegration während der chromatographischen

Trennung zurückgeführt werden [11]. Bei Temperaturen kleiner 0 °C sind die $\text{AlF}_{3..6}^{\leq 0}$ -Spezies auf der Trennstrecke stabil, d.h. der Desintegration dieser Spezies zu Difluoro-Spezies (AlF_2^+) durch räumliche Separation auf der Trennstrecke bzw. durch Wechselwirkungen mit dem Austauschermaterial wird entgegengewirkt [11]. Dadurch nehmen die Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen beider Speziierungstechniken mit sinkender Temperatur ab [11].

Inwieweit die Säulengeometrie die beobachtete Speziesdesintegration beeinflusst, soll anhand der folgenden Untersuchungen geklärt werden. Hierzu sollen Al-F-Speziesverteilungen mittels Standard- und Microboresäulentchnik bestimmt werden und die erhaltenen Ergebnisse im Anschluss mit den berechneten Werten des Speziations-Programm GEOCHEM verglichen werden. Vorab soll die Temperaturabhängigkeit der berechneten Speziesmuster untersucht werden, damit die Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Speziierungsmethoden eindeutig auf eine Speziesdesintegration und nicht auf die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Stabilitätskonstanten nach Van't Hoff zurückzuführen sind. Dafür werden die in Tabelle 5-3 aufgelisteten Stabilitätskonstanten, die nach der Van't Hoff'schen-Gleichung berechnet wurden, in die Datenfiles von GEOCHEM programmiert [122]. Die Zusammensetzung der zur Berechnung verwendeten Modellösungen sowie deren pH-Wert wird analog der Angaben in Tabelle 5-4 verwendet.

Tabelle 5-3.

Thermodynamische Stabilitätskonstanten für das Al-F-Modellsysteme für 0 °C, 25 °C und 40 °C [122].

Stabilitätskonstante	$K_{(0\text{ °C})}$	$K_{(25\text{ °C})}$	$K_{(40\text{ °C})}$
K_S (HF)	2,8	3,0	3,3
K (AlF^{2+})	6,9	7,0	7,1
K (AlF_2^+)	12,6	12,7	12,9
K (AlF_3)	16,6	16,8	17,2
K (AlF_4^-)	19,3	19,4	19,6
K (AlF_5^{2-})	20,5	20,6	20,8
K (AlF_6^{3-})	20,5	20,6	20,8

In Abbildung 5-7 sind die Al-F-Speziesverteilungen für die pH-Werte 2 und 3 die Temperaturen von 0 °C, 25 °C und 40 °C zu sehen. Auf den ersten Blick unterscheiden sich die Kurvenverläufe der jeweiligen Spezies nicht. Für den molaren Verhältnisbereich F:Al von 0,125...1 sind die prozentualen Anteile der auftretenden Spezies (AlF_2^+ , AlF^{2+} und Al^{3+}) temperaturunabhängig. Dies gilt für beide pH-Werte. Erst bei einem Fluoridüberschuss treten geringfügige Differenzen auf. So beobachtet man bei pH-Wert 2 und einem molaren

Verhältnis F:Al von 2 eine Abnahme des prozentualen Anteils für die AlF_2^+ -Spezies mit ansteigender Temperatur und parallel einen Anstieg für die AlF^{2+} -Spezies. Betrachtet man sich die entsprechenden Zahlenwerte dieser Differenzen, so sind sie mit $\sim 5\%$ vernachlässigbar klein.

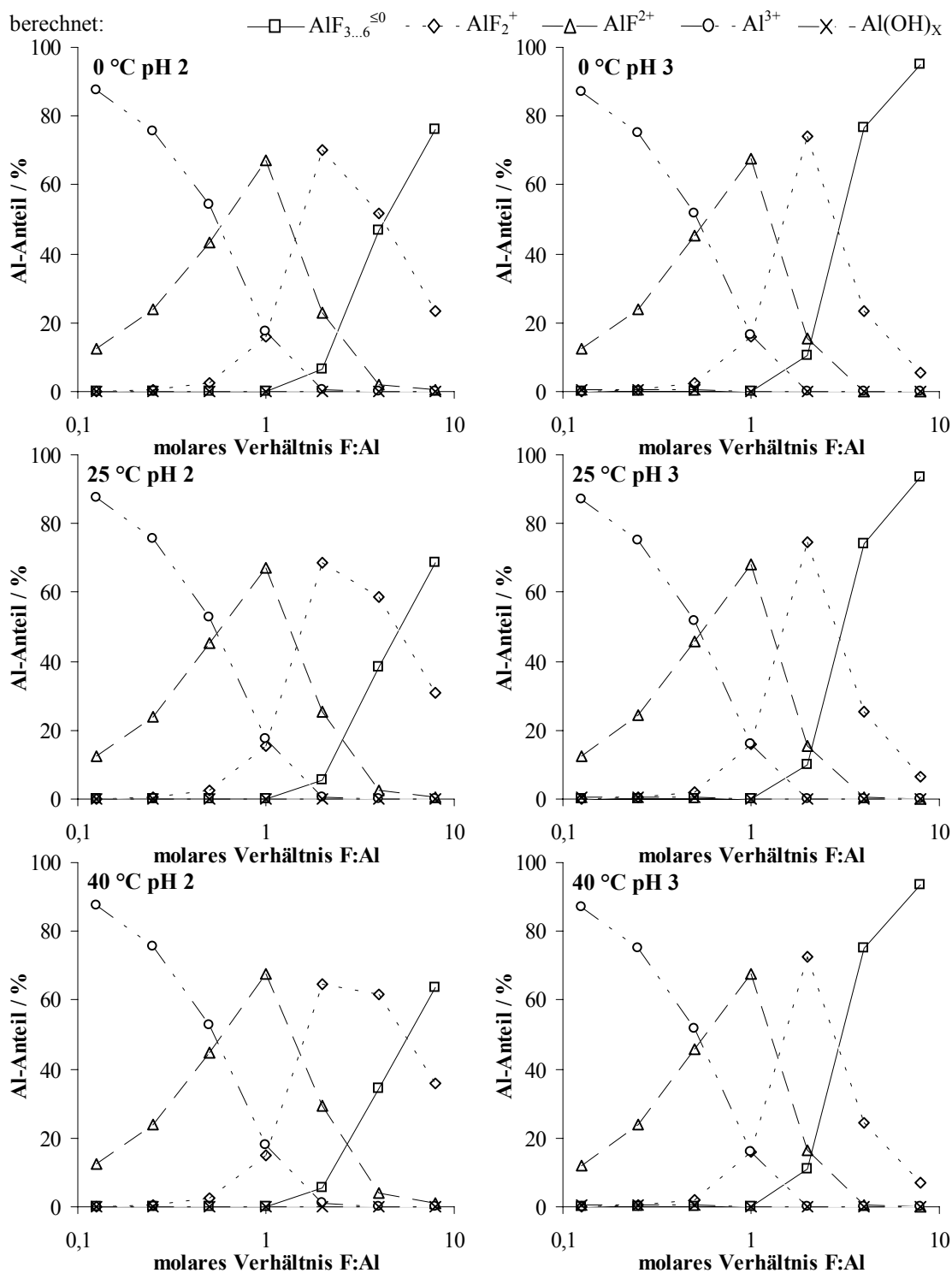


Abbildung 5-7.

Vergleich von berechneten Al-F-Speziesverteilungen für die pH-Werte 2 (links) und 3 (rechts) mit thermodynamischen Stabilitätskonstanten für 0 °C, 25 °C und 40 °C ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,005 \text{ mol L}^{-1}$) [122].

Bei einem pH-Wert 3 sind keine Unterschiede zwischen den einzelnen Speziesverteilungen für diesen molaren Verhältnisbereich ersichtlich. Hier verhalten sich die berechneten Speziesmuster unabhängig von der Temperatur.

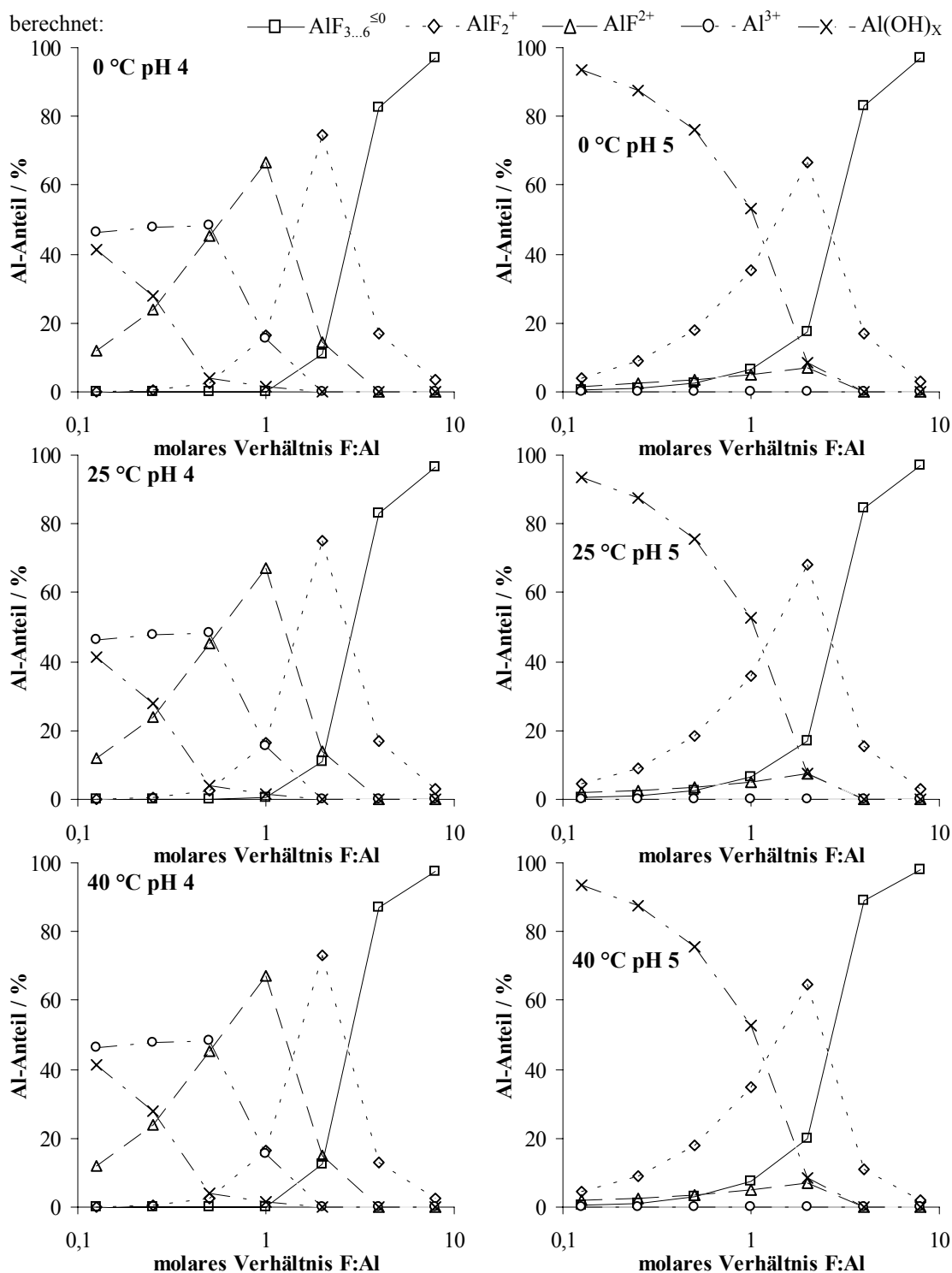


Abbildung 5-8.

Vergleich von berechneten Al-F-Speziesverteilungen für die pH-Werte 4 (links) und 5 (rechts) mit thermodynamischen Stabilitätskonstanten für 0 °C, 25 °C und 40 °C ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,005 \text{ mol L}^{-1}$) [122].

Die berechneten Al-F-Speziesverteilungen im Temperaturbereich von 0...40 °C für die pH-Werte 4 und 5 sind in Abbildung 5-8 dargestellt. Für beide pH-Werte sind die Speziesmuster bei 0 °C und 25 °C vollständig identisch. Erst bei einer Temperatur von 40 °C und ab einem molaren Verhältnis F:Al von 2 treten kleine Differenzen in den Kurvenverläufen für die AlF_2^+ - und $\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0}$ -Spezies auf. So kalkuliert GEOCHEM bei 40 °C einen höheren prozentualen Anteil für die $\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0}$ -Spezies und einen geringeren für die AlF_2^+ -Spezies. Dieser Sachverhalt tritt bei allen Modellstandards mit einem Fluoridüberschuss und bei beiden pH-Werten auf. Jedoch belaufen sich diese Differenzen zahlenmäßig auf maximal 5 %, so dass in erster Näherung als konstant angesehen werden können.

Wie die vergleichenden Ausführungen zur Temperaturabhängigkeit der kalkulierten Al-F-Speziesverteilungen gezeigt haben, beeinflusst die Temperatur die Ergebnisse der Berechnungen in erster Näherung nicht. Deshalb werden bei den folgenden Vergleichen von experimentell bestimmten mit berechneten Ergebnissen die unter Standardbedingungen (25 °C) kalkulierten Speziesmuster verwendet. Somit können die oben erläuterten Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Speziierungsmethoden eindeutig auf eine Speziesdesintegration und nicht auf die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Stabilitätskonstanten nach Van't Hoff zurückgeführt werden [87].

Um den Einfluss der Säulengeometrie auf die kationenchromatographisch bestimmten Al-F-Speziesverteilungen zu untersuchen, werden die in Tabelle 5-4 aufgelisteten Trennsäulen verwendet. Um eine Vergleichbarkeit der erhaltenen Ergebnisse gewährleisten zu können, ist der Kationenaustauscher bei allen drei Säulen BioGel SEC 305. Er besteht aus 5 µm Partikeln mit einer mittleren Porengröße von 3 nm. Die funktionellen Gruppen sind Poly-(sulfopropionylphenyl)-ethylen bei einer spezifischen Kapazität von 0,311 meq mL⁻¹. Definitionsgemäß zählen alle Trennsäulen mit einem Innendurchmesser von 2 mm zur Microboresäulentchnik und alle mit einem Innendurchmesser von 4 mm zur Standardsäulentchnik. Für die Microboretechnik wird ein Säulenkörper aus PEEK mit einer Länge von 100 mm und einer aus Stahl mit einer Länge von 50 mm verwendet. Für die Standardtechnik kommt ein Säulenkörper aus PEEK mit einer Länge von 125 mm zum Einsatz. Alle weiteren experimentellen Parameter sind der Tabelle 5-4 zu entnehmen.

Tabelle 5-4.

Experimentelle Parameter für die kationenchromatographischen Bestimmungen von Al-F-Speziesverteilungen bei unterschiedlichen Säulengeometrien.

Parameter	Einstellung / Wert
Standardlösungen	Aluminium (10 mg L ⁻¹) F:Al molares Verhältnis von 1:8 (0,125), 1:4 (0,25), 1:2 (0,5), 1:1 (1), 2:1 (2), 4:1 (4) und 8:1 (8) mit 10 mg L ⁻¹ Al
Proben-pH-Wert	4 eingestellt mit Ammoniak bzw. Perchlorsäure
Eluent 1	0,5 mmol L ⁻¹ Ethylendiamin, pH-Wert 4 eingestellt mit Perchlorsäure
Eluent 2	0,5 mol L ⁻¹ Ethylendiamin, pH-Wert 4 eingestellt mit Perchlorsäure
Eluent 3	0,5 mol L ⁻¹ Ethylendiamin, pH-Wert 1,5 eingestellt mit Perchlorsäure
Probenschleife	PEEK, 10 µL
Trennsäule	Kationenaustauscher BioS3C311 (PEEK, 125 x 4 mm ID) ^a , Eluent-Flussrate 1 mL min ⁻¹ Kationenaustauscher BioS3C311 (PEEK, 100 x 2 mm ID) ^b , Eluent-Flussrate 0,25 mL min ⁻¹ Kationenaustauscher BioS3C311 (Stahl, 50 x 2 mm ID) ^c , Eluent-Flussrate 0,25 mL min ⁻¹
Trennsäulentemperatur	0 °C, 10 °C, 20 °C, 30 °C und 40 °C
Detektion	UV-Detektion mittels Nachsäulenderivatisierung mit Tiron bei 310 nm
Nachsäulenreagenz	0,3 mmol L ⁻¹ Tiron, 1 mol L ⁻¹ Ammoniumacetat, pH-Wert 6,7, Flussrate 0,5 mL min ⁻¹

^{a)} Verwendetes Elutionsprogramm siehe Tabelle 9-6.

^{b)} Verwendetes Elutionsprogramm siehe Tabelle 9-7.

^{c)} Verwendetes Elutionsprogramm siehe Tabelle 9-8.

Abbildung 5-9 zeigt Kationenchromatogramme, die mit der Standardsäulentechnik detektiert werden. Eine Auswahl von Chromatogrammen von Al-F-Modellösungen mit unterschiedlichen molaren Verhältnissen ist auf der linken Seite dargestellt. Hieran erkennt man, dass mit zunehmenden Fluoridanteil in den Lösungen vermehrt Al komplex gebunden wird und die AlF²⁺- und AlF_{2...6}^{≤1+}-Spezies werden zugunsten von freiem Al detektiert. Den Einfluss der Temperatur auf die chromatographische Trennung zeigen die Chromatogramme auf der rechten Seite. Bei 20 °C und 40 °C detektiert man ein geteiltes Signal, was für die AlF₂⁺- und AlF_{3...6}^{≤0}-Spezies steht und unter dem Summenparameter AlF_{2...6}^{≤1+} zusammengefasst wird. Erst bei der 0 °C-Messung kann die Speziesdesintegration teilweise unterdrückt werden, so dass man zwei Peaks erkennen kann, die jedoch noch nicht basisliniengetrennt vorliegen [87].

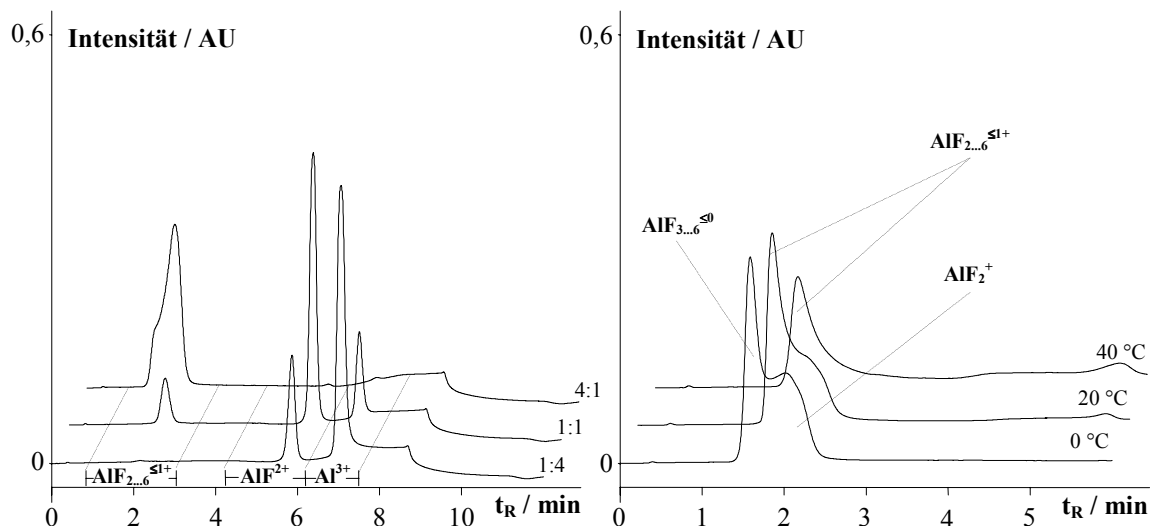


Abbildung 5-9.

Kationenchromatogramme von Al-F-Modellstandardlösungen mit pH-Wert 4 für unterschiedlichen molare Verhältnisse von F:Al (linke Seite) und von dem Modellstandard F:Al 8:1 pH-Wert 4 im Temperaturintervall von 0..40 °C (rechte Seite) (Trennsäule 125 x 4 mm ID, 10 mg L⁻¹ Al, I ≅ 0,005 mol L⁻¹). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 5-4.

Die aus den chromatographischen Messungen resultierenden Al-Speziesverteilungen sind in Abbildung 5-10 den Ergebnissen der GEOCHEM-Berechnungen gegenübergestellt. Die experimentell bestimmten prozentualen Anteile von Al³⁺ entsprechen im molaren Verhältnisbereich F:Al von 0,125...2 annähernd der Summe der kalkulierten Mengen von Al³⁺ und Al(OH)_x (Abbildung 5-10, rechte Seite).

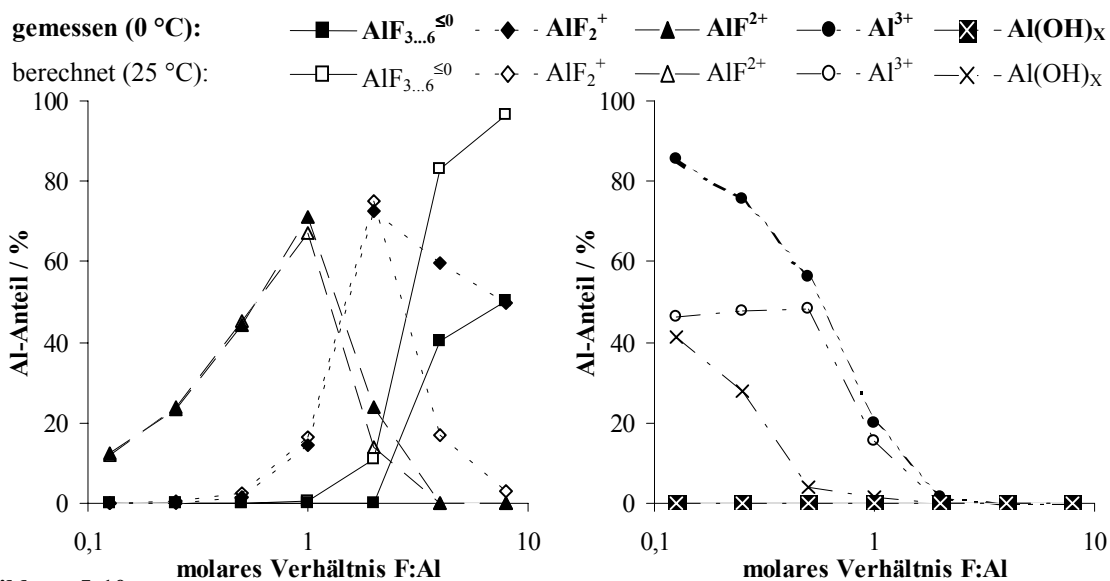


Abbildung 5-10.

Vergleich der kationenchromatographisch bestimmten (0 °C) mit den berechneten (25 °C) Al-F-Speziesverteilungen für pH-Wert 4 (Trennsäule 125 x 4 mm ID, 10 mg L⁻¹ Al, I ≅ 0,005 mol L⁻¹). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 5-4.

Zudem ergibt sich für die AlF_2^+ - und AlF^{2+} -Spezies in diesem Intervall eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse beider Speziierungstechniken (Abbildung 5-10, linke Seite). Bei einer Erhöhung der Fluoridkonzentration in den Modelllösungen tritt AlF^{2+} als dominante Spezies auf. Hingegen berechnet GEOCHEM bei molaren Verhältnissen F:Al größer 2 einen Anteil von höher stöchiometrischen Komplexen ($\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0}$), die bei 25 °C aufgrund der Speziesdesintegration auf chromatographischem Weg nicht gefunden werden [9].

Die mit der Microboresäulentechnik (Trennsäule PEEK 100 x 2 mm ID) detektierten Kationenchromatogramme sind in Abbildung 5-11 abgebildet. Im Vergleich zur Standardsäulentechnik sieht man auf den ersten Blick, dass sich die Retentionszeiten der AlF^{2+} - und Al^{3+} vergrößert haben. Ein möglicher Grund hierfür ist in der unterschiedlichen Packung des Kationenaustauschers zu sehen. Es kann nur im Idealfall davon ausgegangen werden, dass die Packungen bei Verwendung von unterschiedlichen Säulenkörpern völlig identisch sind. Die Peakmuster für die Modelllösungen mit den molaren Verhältnis F:Al von 0,25 und 1 gleichen denen der Standardtechnik (Abbildung 5-11, linke Seite). Bei einem vierfachen Fluoridüberschuss in den Modellstandards ergibt sich ein Unterschied. Durch die Verwendung eines kleineren Säulendurchmessers wird die auftretende Desintegration der $\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0}$ - Spezies zurückgedrängt, d.h. ihre Peakintensität nimmt zugunsten der AlF_2^+ -Peakintensität zu (vergl. Abbildung 5-9 und 5-11).

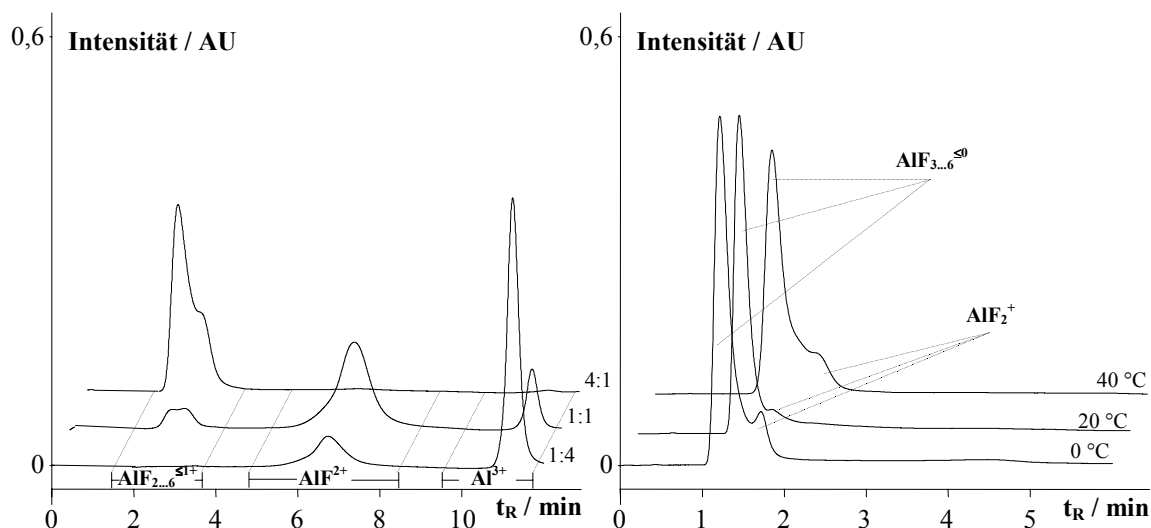


Abbildung 5-11.

Kationenchromatogramme von Al-F-Modellstandardlösungen mit pH-Wert 4 für unterschiedlichen molare Verhältnisse von F:Al (linke Seite) und von dem Modellstandard F:Al 8:1 pH-Wert 4 im Temperaturintervall von 0...40 °C (rechte Seite) (Trennsäule 100 x 2 mm ID, 10 mg L⁻¹ Al, I ≅ 0,005 mol L⁻¹). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 5-4.

Jedoch lässt sich diese Speziesdesintegration auch durch die Verwendung von tieferen Messtemperaturen ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) noch nicht vollständig unterdrücken, d.h. es liegt keine Basislinientrennung zwischen dem $\text{AlF}_{3\dots6}^{\leq 0}$ - und dem AlF_2^+ -Peak vor. (Abbildung 5-11, rechte Seite).

Die entsprechenden Al-F-Speziesverteilungen für Microboresäulentechnik sind in Abbildung 5-12 zu sehen. Bis zu einem äquimolaren Verhältnis von F und Al in den Standardlösungen gibt es weder nennenswerte Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Säulentechniken noch zwischen den experimentell bestimmten und berechneten Ergebnissen. Die Summe der berechneten prozentualen Anteile von $\text{Al}(\text{OH})_x$ und Al^{3+} entspricht der detektierten Al^{3+} -Konzentration. Erst oberhalb eines molaren Verhältnisses F:Al von 2 kommt die teilweise zurückgedrängte Desintegration der höher koordinierten Al-F-Spezies zum Tragen. Im Vergleich zu den Speziesmustern in Abbildung 5-10 erhöht sich der prozentuale Anteil der $\text{AlF}_{3\dots6}^{\leq 0}$ - Spezies und der der AlF_2^+ - Spezies sinkt. Trotzdem belaufen sich die resultierenden Differenzen zu den kalkulierten Werten auf rund 30 % (Standardsäulentechnik ca. 50 %).

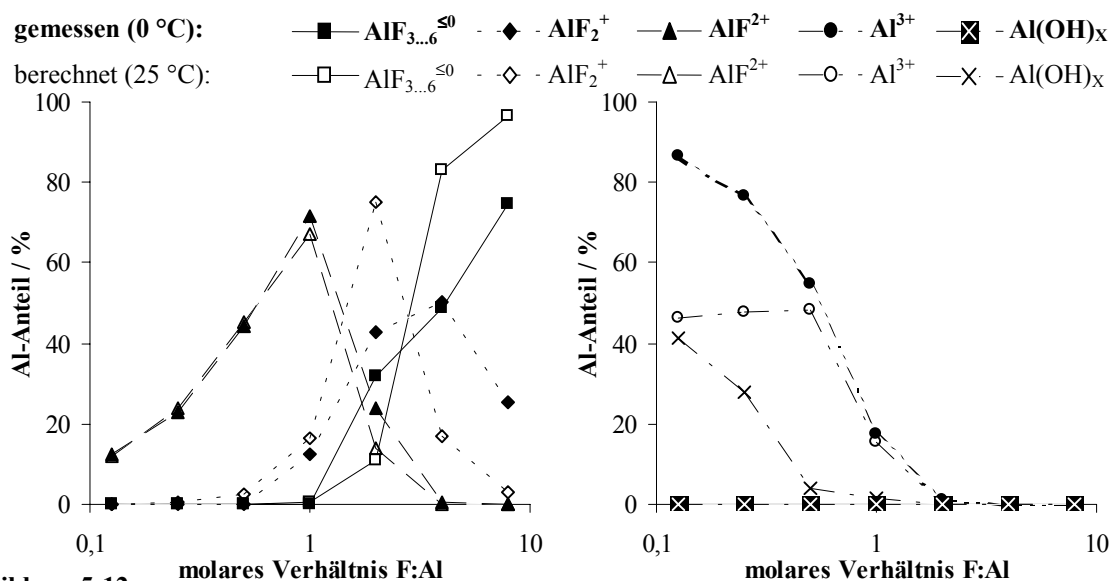


Abbildung 5-12.

Vergleich der kationenchromatographisch bestimmten ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) mit den berechneten ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) Al-F-Speziesverteilungen für pH-Wert 4 (Trennsäule $100 \times 2\text{ mm ID}$, $10\text{ mg L}^{-1}\text{ Al}$, $I \cong 0,005\text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 5-4.

Abbildung 5-13 zeigt eine Auswahl von Kationenchromatogrammen der Microboretrennsäule aus Stahl mit einer Länge von 50 mm. Die Peakmuster beider Microboresäulen sind identisch (vergl. Abbildung 5-11). Auch in diesem Fall wird die aus den Wechselwirkungen mit dem Austauschermaterial bzw. aus der räumlichen Separation der Spezies auf Trennstrecke resultierende Desintegration der höher koordinierten Al-F-Spezies stärker zurückgedrängt als bei der Standardsäulentechnik (Abbildung 5-13, linke Seite). Aber eine vollständige Trennung

der $\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0}$ - und AlF_2^+ -Spezies wird auch in diesem Fall bei einer Messtemperatur von $0\text{ }^\circ\text{C}$ nicht erreicht (Abbildung 5-13, rechte Seite).

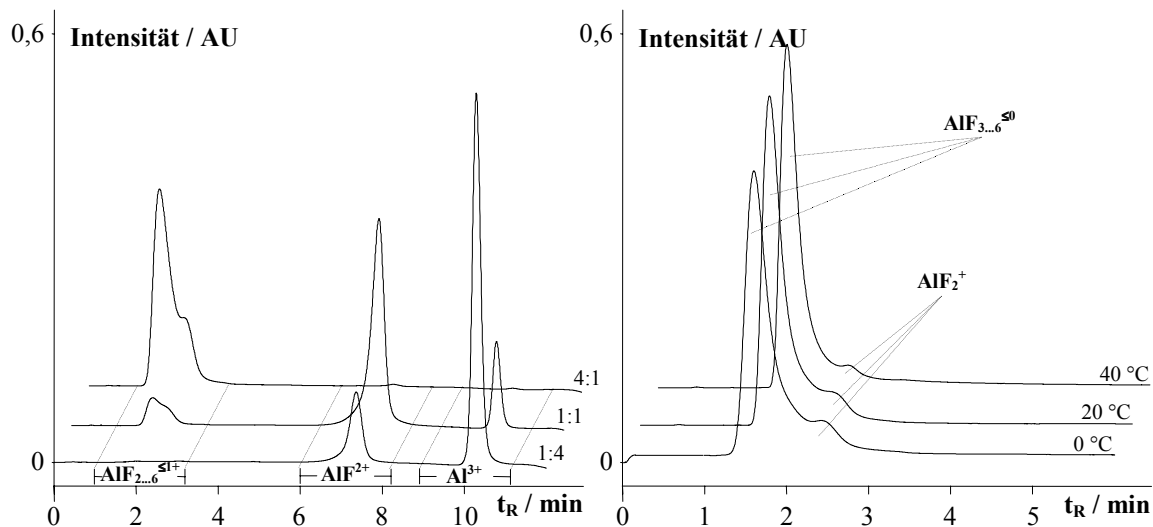


Abbildung 5-13.

Kationenchromatogramme von Al-F-Modellstandardlösungen mit pH-Wert 4 für unterschiedlichen molare Verhältnisse von F:Al (linke Seite) und von dem Modellstandard F:Al 8:1 pH-Wert 4 im Temperaturintervall von $0\text{...}40\text{ }^\circ\text{C}$ (rechte Seite) (Trennsäule $50 \times 2\text{ mm ID}$, $10\text{ mg L}^{-1}\text{ Al}$, $I \cong 0,005\text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 5-4.

Die in Abbildung 5-14 dargestellten Al-F-Speziesverteilungen sind mit denen aus Abbildung 5-10 und 5-12 bis zu einem äquimolaren Verhältnis von F:Al identisch.

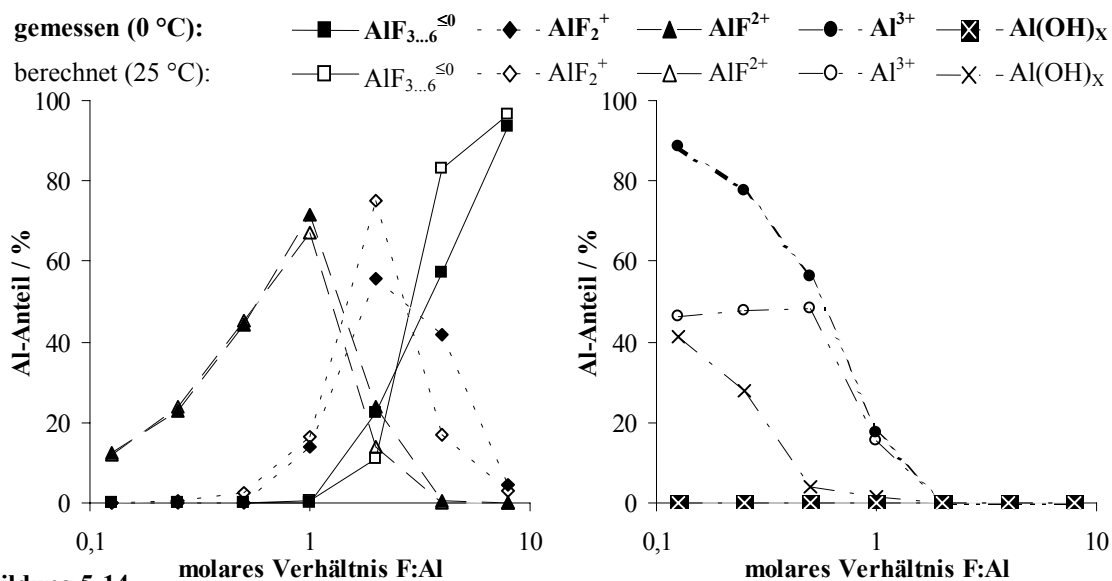


Abbildung 5-14.

Vergleich der kationenchromatographisch bestimmten ($0\text{ }^\circ\text{C}$) mit den berechneten ($25\text{ }^\circ\text{C}$) Al-F-Speziesverteilungen für pH-Wert 4 (Trennsäule $50 \times 2\text{ mm ID}$, $10\text{ mg L}^{-1}\text{ Al}$, $I \cong 0,005\text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 5-4.

Außerdem weist der Vergleich mit den berechneten Ergebnissen von GEOCHEM keine gravierenden Unterschiede auf. Auch in diesem Fall entspricht die Summe der berechneten prozentualen Anteile von $\text{Al}(\text{OH})_x$ und Al^{3+} der detektierten Al^{3+} -Konzentration. Die ab einem molaren Verhältnis F:Al von 4 aus den Speziesdesintegrationen resultierenden Unterschiede in den prozentualen Anteilen der $\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0}$ - und AlF_2^+ -Spezies werden im Vergleich zu denen der längeren Microboresäule nochmals minimiert (vergl. Abbildung 5-12).

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die Desintegration höher koordinierter Al-F-Spezies ($\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0}$) zu AlF_2^+ -Spezies durch die Senkung der Temperatur der chromatographischen Trennung und durch Verwendung der Microboresäulentechnik drastisch reduziert werden [87]. Dieser Effekt wird noch durch die Verwendung einer kürzeren Microboresäule verstärkt (Tabelle 5-5).

Tabelle 5-5.

Vergleich der auf experimentellen Wege erhaltenen Al-F-Speziesanteile mit den berechneten Werten für den Modellstandard F:Al von 8:1 und pH-Wert 4

	$\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0}$ -Anteil / %	AlF_2^+ -Anteil / %	$\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0} : \text{AlF}_2^+$
Standardsäulentechnik (125 x 4 mm ID)	50,01	49,99	1
Microboresäulentechnik (100 x 2 mm ID)	74,51	25,49	2,92
Microboresäulentechnik (50 x 2 mm ID)	93,75	4,56	20,56
GEOCHEM	96,66	3,22	30,02

Neben anderen Vorteilen der Microboretechnik (z.B. geringerer Eluentenverbrauch) sind die Differenzen mit den berechneten Ergebnissen des Speziationsprogramms GEOCHEM am geringsten. Jedoch liegt keine vollständige Basislinientrennung des $\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0}$ - und AlF_2^+ -Peaks in den Chromatogrammen vor, so dass die Speziesdesintegration auf diesem Weg noch nicht komplett unterdrückt werden kann.

5.4 Einfluss des Aluminium-Gehaltes der Modelllösung

Als letzter Parameter der durchgeführten kationenchromatographischen Untersuchungen, der die Al-F-Speziesverteilung beeinflussen könnte, soll der Al-Gehalt der Modellstandards untersucht werden. Hierzu werden Standardlösungen mit 1, 5, 10, 50 und 100 mg L⁻¹ Al und den in Tabelle 5-6 angegebenen molaren Verhältnissen von F:Al vermessen. Um die Vergleichbarkeit mit den anderen Parametern zu wahren, kommt auch hier die

Standardsäulentchnik zum Einsatz. Alle weiteren experimentellen Parameter zeigt Tabelle 5-6.

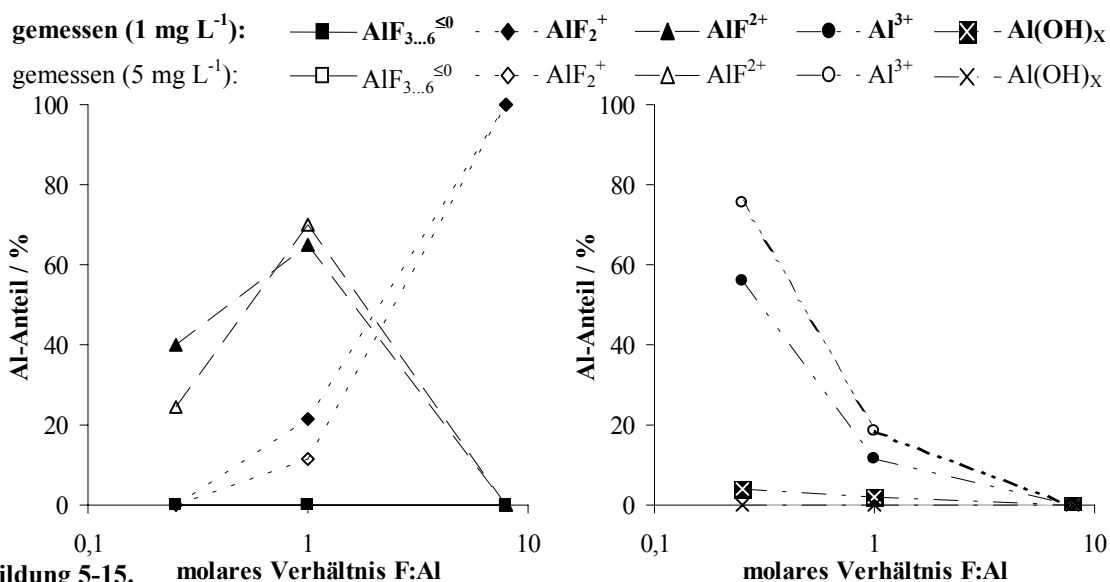
Tabelle 5-6.

Experimentelle Parameter für die kationenchromatographischen Bestimmungen von Al-F-Speziesverteilungen bei unterschiedlichen Al-Konzentrationen in den Modellösungen.

Parameter	Einstellung / Wert
Standardlösungen	Aluminium F:Al molares Verhältnis von 1:4 (0,25), 1:1 (1) und 8:1 (8)
Al-Konzentrationen	1 mg L ⁻¹ , 5 mg L ⁻¹ , 10 mg L ⁻¹ , 50 mg L ⁻¹ und 100 mg L ⁻¹
Proben-pH-Wert	4 eingestellt mit Ammoniak bzw. Perchlorsäure
Eluent 1 ^a	0,5 mmol L ⁻¹ Ethylendiamin mit einem Massenanteil von 10 % Methanol pH-Wert 4 eingestellt mit Perchlorsäure
Eluent 2 ^a	0,5 mol L ⁻¹ Ethylendiamin mit einem Massenanteil von 10 % Methanol pH-Wert 4 eingestellt mit Perchlorsäure
Eluent 3 ^a	0,5 mol L ⁻¹ Ethylendiamin mit einem Massenanteil von 10 % Methanol pH-Wert 1,5 eingestellt mit Perchlorsäure
Flussrate	1 mL min ⁻¹
Probenschleife	PEEK, 10 µL
Trennsäule	Kationenaustauscher BioS3C311 (PEEK, 125 x 4 mm ID)
Trennsäulentemperatur	- 5 °C
Detektion	UV-Detektion mittels Nachsäulenderivatisierung mit Tiron bei 310 nm
Nachsäulenreagenz	0,3 mmol L ⁻¹ Tiron, 1 mol L ⁻¹ Ammoniumacetat, pH-Wert 6,7, Flussrate 0,5 mL min ⁻¹

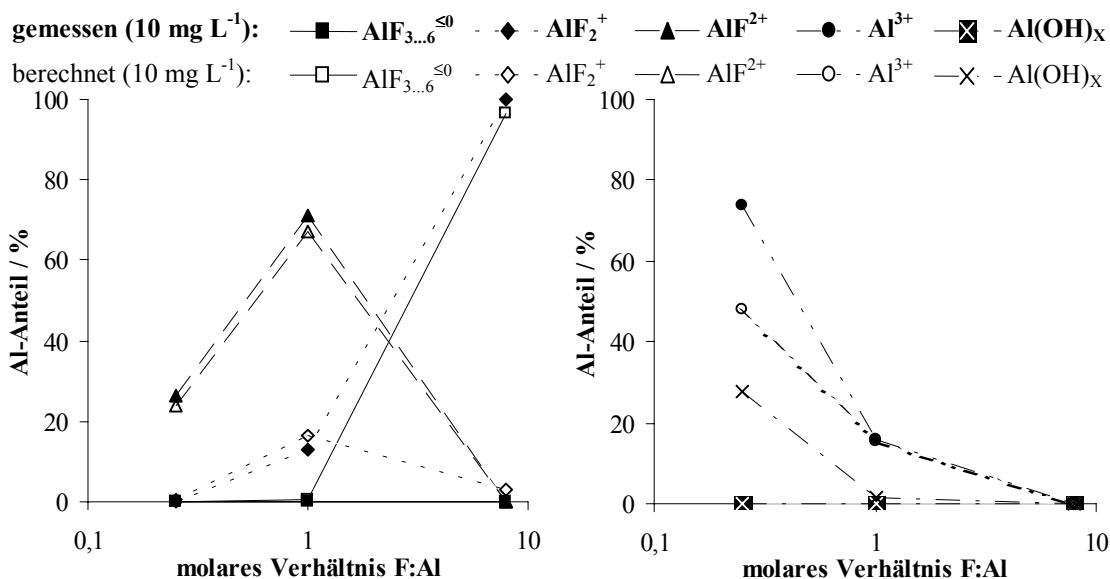
^{a)} Verwendetes Elutionsprogramm siehe Tabelle 9-6.

Für Modellösungen mit 1 und 5 mg L⁻¹ ergeben sich die in Abbildung 5-15 dargestellten Speziesmuster. Es zeigt sich, dass bei den höher konzentrierten Lösungen bis zu einem äquimolaren Verhältnis mehr Al³⁺- und AlF²⁺-Spezies und weniger AlF₂⁺- und AlF_{3...6}^{≤0}-Spezies detektiert werden. Somit hat eine Zunahme der Al-Konzentration zur Folge, dass die Speziesgleichgewichte zu Ungunsten der höher koordinierten Al-F-Spezies verschoben werden.



Vergleich von anionenchromatographisch bestimmten Al-F-Speziesverteilungen für pH-Wert 4 mit 1 und 5 mg L⁻¹ Al. Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 5-5.

Die Al-F-Speziesverteilung für einen Al-Gehalt von 10 mg L⁻¹ unterscheidet sich nicht von der mit 5 mg L⁻¹ (vergl. Abbildung 5-15 und 5-16). Im Vergleich zu den berechneten Werten von GEOCHEM treten die in Kapitel 5-3 beschriebenen Differenzen auf.



Vergleich der kationenchromatographisch bestimmten (0 °C) mit den berechneten (25 °C) Al-F-Speziesverteilungen für pH-Wert 4 mit 10 mg L⁻¹ Al. Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 5-5.

Abbildung 5-17 zeigt die Al-F-Speziesverteilungen für die Modellösungen mit 50 und 100 mg L⁻¹ Al. Bis zu einem molaren Verhältnis F:Al von 1 sind die Speziesmuster im Konzentrationsbereich von 10...100 mg L⁻¹ Al identisch. Bei einem Fluoridüberschuss in den Modellstandards werden ab einer Al-Konzentration von 50 mg L⁻¹ anstelle der AIF₂⁺-Spezies

die höher koordinierten Al-F-Spezies ($\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0}$) detektiert. Somit kann an dieser Stelle festgestellt werden, dass bei Al-Gehalten von über 10 mg L^{-1} die Desintegration der $\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0}$ -Spezies zu Difluoro-Spezies fast vollständig zurückgedrängt wird.

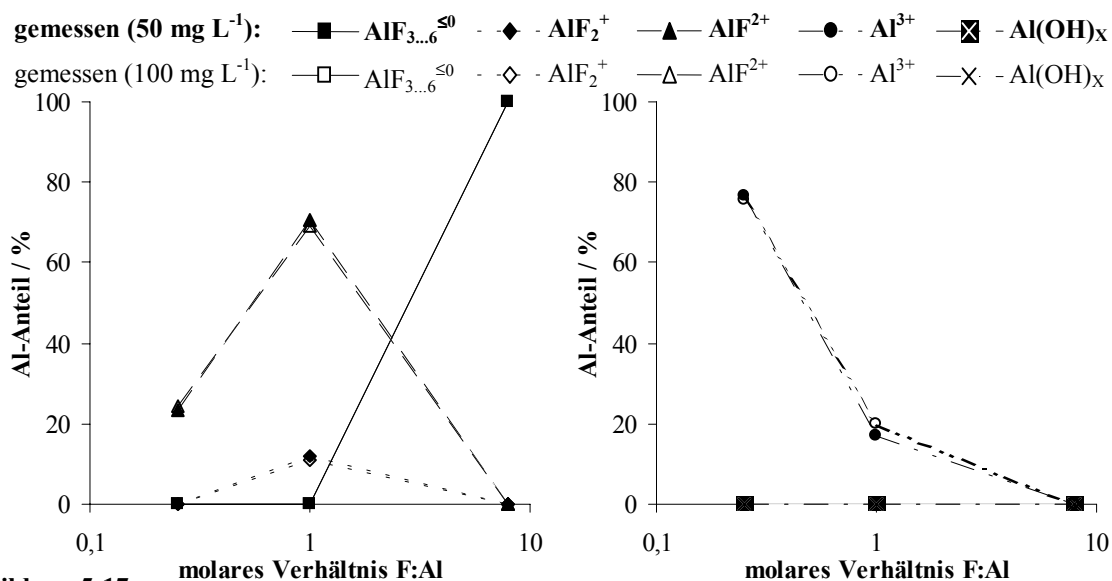


Abbildung 5-17.

Vergleich von anionenchromatographisch bestimmten Al-F-Speziesverteilungen für pH-Wert 4 mit 50 und 100 mg L^{-1} Al. Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 5-5.

Dieser Sachverhalt wird auch durch die Kationenchromatogramme in Abbildung 5-18 bestätigt.

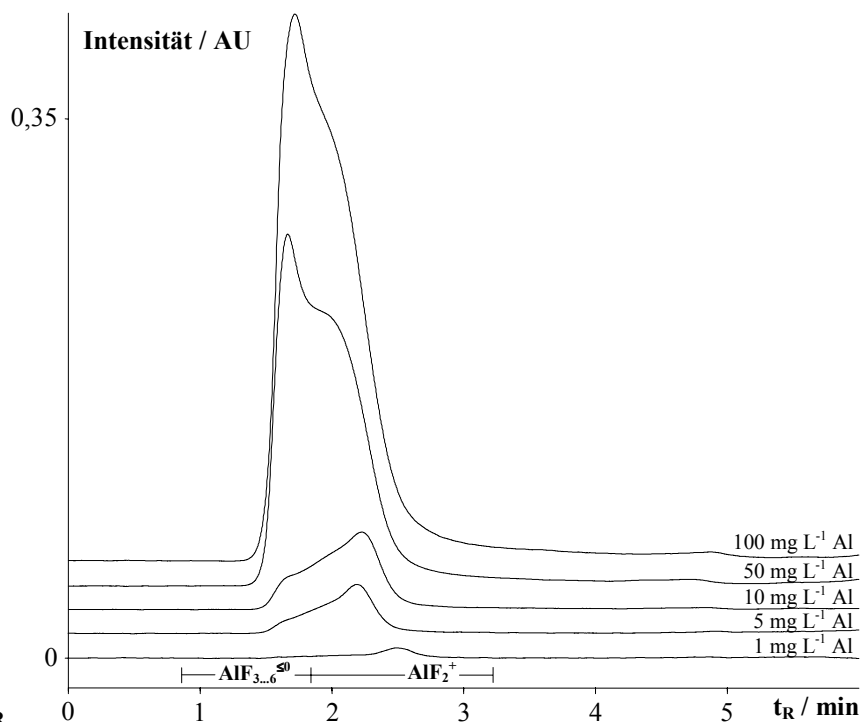


Abbildung 5-18.

Kationenchromatogramme von dem Modellstandard F:Al 8:1 pH-Wert 4 mit unterschiedlichen Al-Konzentrationen. Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 5-5.

Man sieht, dass bei Al-Konzentrationen von 5 und 10 mg L⁻¹ der AlF₂⁺-Peak ein Fronting, hervorgerufen durch die Speziesdesintegration, aufweist. Bei den höheren Al-Gehalten tritt dann ein getailter AlF_{3...6}^{≤0}-Peak auf. Hieran sieht man anschaulich, dass die Speziesgleichgewichte bei einer Zunahme der Al-Konzentration in den Modellösungen zugunsten der höher koordinierten Al-F-Spezies verschoben, d.h. der Desintegration der AlF_{3...6}^{≤0}-Spezies entgegengewirkt wird.

Bei Modellösungen mit einem molaren Verhältnis F:Al kleiner 8 tritt kein Einfluss des Al-Gehaltes der Modellösungen auf das gemessene Peakmuster auf (Abbildung 5-19). Es werden drei basisliniengetrennte Peaks für die AlF₂⁺, AlF²⁺- und Al³⁺-Spezies detektiert, die aufgrund der verschiedenen Al-Konzentrationen unterschiedliche Signalintensitäten besitzen. Die Al-F-Speziesverteilungen zeigen deshalb auch in erster Näherung keine Differenzen auf (vergl. Abbildung 5-15 bis 5-17).

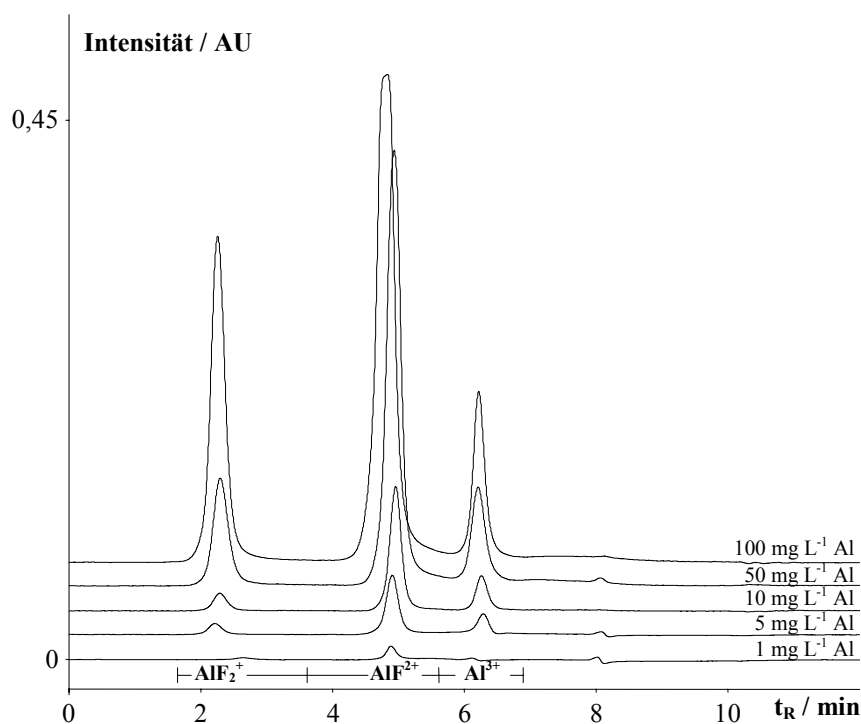


Abbildung 5-19.

Kationenchromatogramme von dem Modellstandard F:Al 1:1 pH-Wert 4 mit unterschiedlichen Al-Konzentrationen. Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 5-5.

Die resultierenden Kalibrierfunktionen für die untersuchten Al-F-Modellösungen sind in Abbildung 5-20 aufgetragen. Die AlF₂⁺- und AlF_{3...6}^{≤0}-Spezies werden unter dem Summenparameter AlF_{2...6}^{≤1+} zusammengefasst, weil im zugrundeliegenden Konzentrationbereich auf chromatographischem Wege keine Basislinientrennung dieser

beiden Peaks erreicht werden kann. Für die jeweiligen Al-F-Spezies im untersuchten molaren Verhältnisbereich sind die Signalintensitäten linear proportional zur Al-Konzentration.

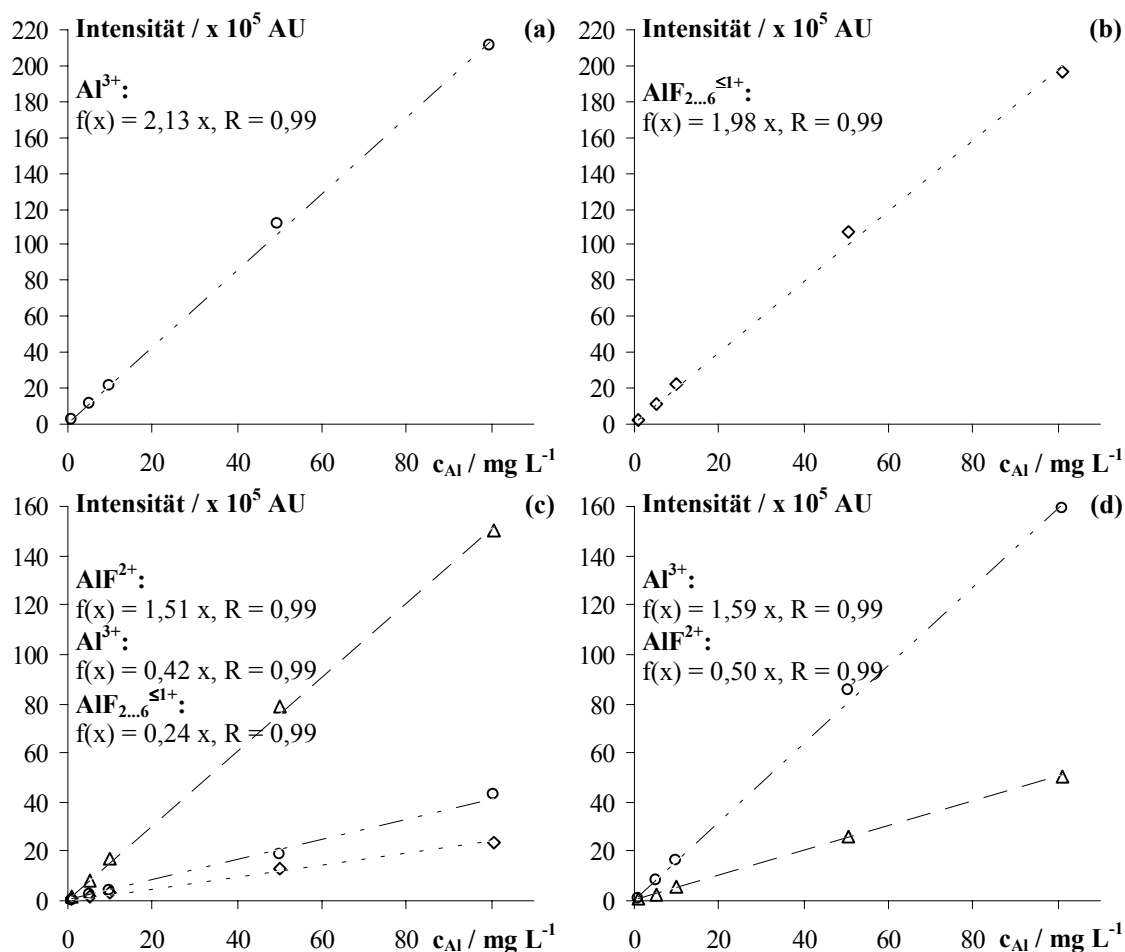


Abbildung 5-20.

Kalibrierfunktionen von (a) Al-Standardlösungen pH-Wert 4, (b) Modellstandardlösungen F:Al 8:1 pH-Wert 4, (c) Modellstandardlösungen F:Al 1:1 pH-Wert 4 und (d) Modellstandardlösungen F:Al 1:4 pH-Wert 4 im Al-Konzentrationsbereich von 1...100 mg L^{-1} . Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 5-5.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass wenn man die während der chromatographischen Bestimmung auftretende Speziesdesintegration durch die Definition eines Summenparameters aus den Anteilen der AlF_2^+ - und den $\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0}$ -Spezies wieder zusammenfasst, die Al-F-Speziesverteilungen unabhängig vom Al-Gehalt der Modellösung sind.

5.5 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass das Al-F-Modellsystem gegenüber den Einflüssen der untersuchten Parameter in erster Näherung unempfindlich ist. Ein möglicher Grund hierfür liegt in der Komplexbildung von Fluorid und Al. Nach dem HSAB-Prinzip (engl. Hard and Soft Acids and Bases) reagiert das harte Anion Fluorid mit dem ebenfalls harten Kation Al zu stabilen Komplexen. Die Reaktionen verlaufen ladungskontrolliert, so dass je nach vorhandener Menge an Komplexbildner alle Stöchiometrien der Formel $\text{AlF}_n^{+(3-n)}$ mit $n = 0 \dots 6$ auftreten können.

Sowohl der Eluent-pH-Wert von 3 bzw. 4 als auch das Probenvolumen im Bereich von 10...200 μL beeinflussen die detektierten Al-F-Speziesverteilungen nicht. Die bei den Untersuchungen zur Säulengeometrie auftretenden Differenzen zwischen den auf kationenchromatographischem Wege bestimmten und mittels GEOCHEM kalkulierten Ergebnissen lassen sich alle auf die Desintegration der höher koordinierter Al-F-Spezies ($\text{AlF}_{3 \dots 6}^{\leq 0}$) zu AlF_2^+ -Spezies zurückführen [9]. Diese lassen sich durch die Senkung der Temperatur der kationenchromatographischen Trennung und durch Verwendung der Microboresäulentechnik drastisch reduzieren [87]. Dieser Effekt wird noch durch die Verwendung einer kürzeren Microboresäule verstärkt. Bei Al-F-Modellösungen mit einem Al-Gehalt bis zu 10 mg L^{-1} treten die beschriebenen Speziesdesintegrationen auch auf. Erst bei der Verwendung von Al-Konzentrationen größer 10 mg L^{-1} werden die Desintegrationen der $\text{AlF}_{3 \dots 6}^{\leq 0}$ -Spezies zu Difluoro-Spezies fast vollständig zurückgedrängt. Durch die Definition eines Summenparameters $\text{AlF}_{2 \dots 6}^{\leq 1+}$ bestehend aus den $\text{AlF}_{3 \dots 6}^{\leq 0}$ - und AlF_2^+ -Spezies werden die Unterschiede in den Speziesmuster kompensiert, weil sich die Desintegrationen nur auf die prozentualen Anteile der $\text{AlF}_{3 \dots 6}^{\leq 0}$ - und AlF_2^+ -Spezies auswirken. Dadurch kann kein Einfluss des Al-Gehaltes der Modellösungen im Bereich von $1 \dots 100 \text{ mg L}^{-1}$ auf die Speziesverteilungen der $\text{AlF}_{2 \dots 6}^{\leq 1+}$ -, AlF_2^+ - und Al^{3+} -Spezies festgestellt werden, d.h. eine Proportionalität der resultierenden Peakfläche der einzelnen Spezies zur Al-Konzentration liegt im untersuchten Intervall vor.

6 Anionenchromatographische Aluminium-Speziierung

Im Rahmen dieser Arbeit gilt es nun eine Methode zu entwickeln, die es ermöglicht anionische Al-Ligand-Spezies qualitativ und quantitativ nachzuweisen. Dies erscheint als notwendig, wenn man die Chromatographie als Al-Speziierungsmethode bei pflanzenphysiologischen Problemstellungen etablieren will. Weil die Kationenchromatographie schon mehrfach ihre Tauglichkeit als Methode für die Al-Speziierung bewiesen hat, soll für die Anionenchromatographie in Hinblick auf die Methodenentwicklung und die Untersuchungen an Modellsystemen auf den kationenchromatographischen Ergebnissen aufgebaut werden [6,7,9-11,87].

6.1 Methodenentwicklung

Neben der Wahl eines geeigneten Anionenaustauschers wird in diesem Teil der Arbeit die qualitative Bestimmung von Al-Ladungs-Spezies mittels des Retentionsmodell für einwertiger Eluentanionen durchgeführt werden (vergl. Kapitel 4.2). Als Eluent wird bei allen folgenden Untersuchungen Ammoniumnitrat-Lösung (NH_4NO_3) benutzt. Dieses hat bei dem gewählten Detektionssystem der ICP-AES den Vorteil, dass es rückstandslos umgewandelt wird, d.h. im Plasma entsteht aus NH_4NO_3 Ammoniak (NH_3) und Salpetersäure (HNO_3). Beide Substanzen verdampfen ohne Salzrückstände, die das Zerstäubersystem verstopfen können.

6.1.1 Untersuchungen an kommerziellen Anionenaustauschmaterialien

Wie schon in Kapitel 4.2 beschrieben wurde, stehen für die Anionenchromatographie neben selbst hergestellten eine Vielzahl an kommerziell erhältlichen Austauschmaterialien zur Verfügung. Folgende drei Trennsäulen sollen auf ihre Tauglichkeit in der Al-Speziierung untersucht werden: Metrohm Anion Dual 2 (125 x 4 mm ID), Phenomenex Star-Ion A300 (125 x 4 mm ID), beide von der Firma Metrohm (Herisau, Schweiz) und die Dionex AS 12 (250 x 4 mm ID) von der Firma Dionex (Idstein, Deutschland). Bei den beiden ersten Säulen handelt es sich um oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher und beider letzten um einen pellikularen Anionenaustauscher (vergl. Kapitel 4-2). Die Trennsäulen der Firma Metrohm unterscheiden sich in ihrem Polymer-Grundgerüst. Die Methrom Anion Dual 2

besteht aus Divinylbenzol-Methylmethacrylat-Copolymeren (DVB-MMA) und die Phenomenex Star-Ion A300 auf Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymeren (PS-DVB).

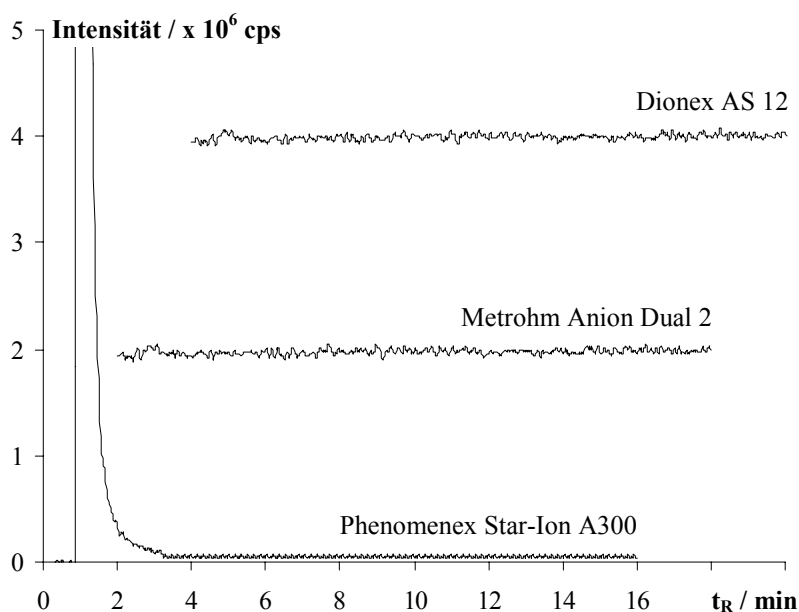


Abbildung 6-1.

Anionenchromatogramme einer Al-Standardlösung (10 mg L^{-1} , pH-Wert 4) gemessen mit unterschiedlichen Trennsäulen. Experimentelle Parameter: $70 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$, pH-Wert 4, Flussrate: 1 mL min^{-1} , Messtemperatur: $20 \text{ }^\circ\text{C}$, Emissionswellenlänge: $167,080 \text{ nm}$.

Abbildung 6-1 zeigt exemplarisch Anionenchromatogramme einer Al-Standardlösung (10 mg L^{-1} , pH-Wert 4), die mit den drei oben genannten Trennsäulen gemessen wurden sind. Auffällig ist hierbei, dass Al nur bei Phenomenex Star-Ion A300 mit einem Peakmaximum von $\sim 250 \times 10^6$ counts per second (cps) detektiert wird. Bei den beiden anderen Säulen kann unten den gegebenen experimentellen Bedingungen kein Al nachgewiesen werden. Durch Variation der Eluent-Konzentration ($40 \dots 90 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$), des Eluent-pH-Wertes (3, 4 und 5), der Flussrate ($0,5, 0,7$ und 1 mL min^{-1}), der Messtemperatur ($0 \dots 40 \text{ }^\circ\text{C}$) und der Al-Konzentration ($10, 50$ und 100 mg L^{-1} , pH-Wert 3 und 4) kann sowohl bei der Metrohm Anion Dual 2- als auch bei der Dionex AS 12-Trennsäule kein Al detektiert werden. Zudem kann bei den Messungen einer Ox-Al-Modellösung (8:1, pH-Wert 4) mit diesen beiden Anionenaustauschern kein Messsignal für Al aufgezeichnet werden.

Der Grund hierfür könnte die Komplexierung von Al am Grundgerüst des Anionenaustauschers sein. Durch die Divinylbenzol-Methylmethacrylat-Copolymere (Metrohm Anion Dual 2) bzw. das Latex-Grundgerüst (Dionex AS 12) kann Al irreversibel gebunden werden, so dass es dann nicht mehr eluiert bzw. detektiert werden kann. Im

Rahmen dieser Arbeit wird nur noch die Phenomenex Star-Ion A300-Trennsäule für die anionenchromatographische Al-Speziierung verwendet.

6.1.2 Ladungsbestimmung von anionischen Aluminiumspezies mittels Retentionsmodell für einwertige Eluentanionen

In der Praxis kann man durch Variation der Eluentenkonzentration ($[E_M^{y-}]$) anhand der in Kapitel 4.2 hergeleiteten Gleichung 4-12 Ladungen von Analytionen bestimmen:

$$(4-12) \quad \log k'_A = -\frac{x}{y} \cdot \log[E_M^{y-}] + C.$$

Die logarithmische Auftragung der experimentell zugänglichen Retentionsfaktoren (k'_A) gegen den Logarithmus der dazugehörigen Eluent-Konzentration ergibt, wenn das System dem Retentionsmodell gehorcht, eine Gerade, deren Funktion Gleichung 4-12 entspricht. Die Steigung der Geraden, definiert durch $-x/y$, liefert bei der Verwendung einwertiger Eluent-Anionen ($y = -1$) die effektive Ladung des untersuchten Analytions (x).

Tabelle 6-1.

Experimentelle Parameter für die Ladungsbestimmung mittels Retentionsmodell für monoanionische Elutionen.

Parameter	Einstellung / Wert
Standardlösungen	Methylsulfonat (10 mg L ⁻¹) Sulfat (10 mg L ⁻¹) Aluminium (10 mg L ⁻¹) Ox:Al molares Verhältnis 8:1 (10 mg L ⁻¹ Al) Suc:Al molares Verhältnis 8:1 (10 mg L ⁻¹ Al) Cit:Al molares Verhältnis 8:1 (10 mg L ⁻¹ Al)
Proben-pH-Wert	4 eingestellt mit Ammoniak bzw. Perchlorsäure
Eluent-Konzentration	40, 50, 60, 70, 75, 80, 85 und 90 mmol L ⁻¹ Ammoniumnitrat
Eluent-pH-Wert	4 eingestellt mit Ammoniak
Flussrate	1 mL min ⁻¹
Trennsäule	Phenomenex Star-Ion A300
Trennsäulentemperatur	0 °C
Detektion ^a	ICP-AES, Emissionswellenlängen: Al 167,080 nm und S 180,734 nm

^a) Für die apparativen Parameter der Kopplung mit ICP-AES siehe Tabelle 9-10.

Die folgenden Untersuchungen sollen zeigen, ob mit Hilfe dieses Retentionsmodells Ladungen von Al-Komplex-Spezies bestimmt werden können. Die verwendeten experimentellen Parameter sind in Tabelle 6-1 aufgelistet. Es wird pro Eluent-Konzentration jede Standard- und Modellösung dreifach gemessen. Für die graphischen Auftragungen der Retentionsfaktoren wird das arithmetische Mittel aus den drei Messungen verwendet.

Der Retentionsfaktor eines Analytens ist im allgemeinen eine Größe, die man aus dem Chromatogramm leicht ableiten kann (Abbildung 6-2).

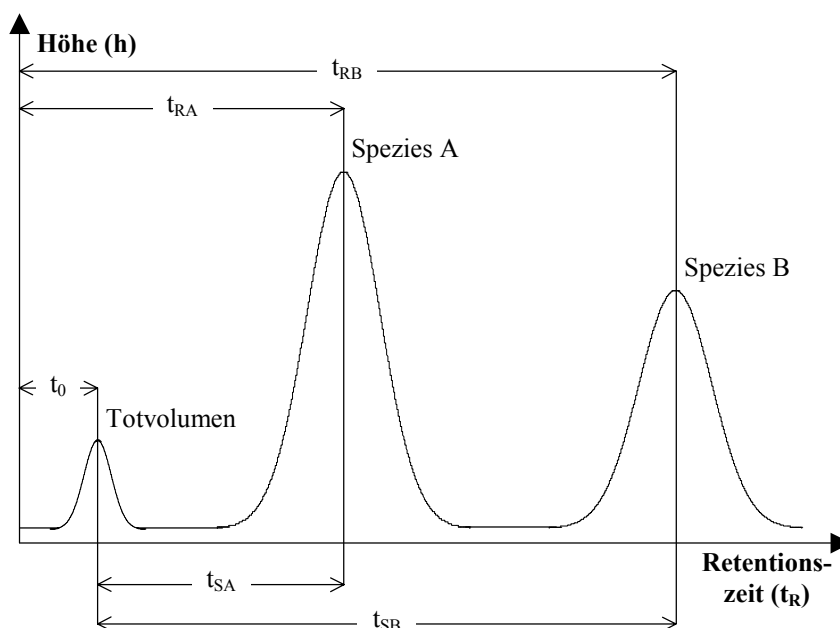


Abbildung 6-2.

Schematisches Chromatogramm eines Zweispeziesgemisches mit den wichtigsten Kenngrößen [76].

Die Verweilzeit der einzelnen Ladungsspezies A bzw. B auf der Trennstrecke, auch Bruttoretentionszeit t_{RA} bzw. t_{RB} genannt, setzt sich zusammen aus einer Nettoretentionszeit t_{SA} bzw. t_{SB} , welche dem tatsächlichen Aufenthalt in der stationären Phase entspricht, und der Durchflusszeit der mobilen Phase t_0 ohne Retention, auch Totzeit genannt. Der Retentionsfaktor der Spezies A ist dann durch die Gleichung (6-1) definiert:

$$(6-1) \quad k'_A = \frac{t_{RA} - t_0}{t_0}.$$

Um die Totzeit festzulegen wurde eine Al-Standardlösung bei unterschiedlichen Eluent-Konzentrationen gemessen (Abbildung 6-1).

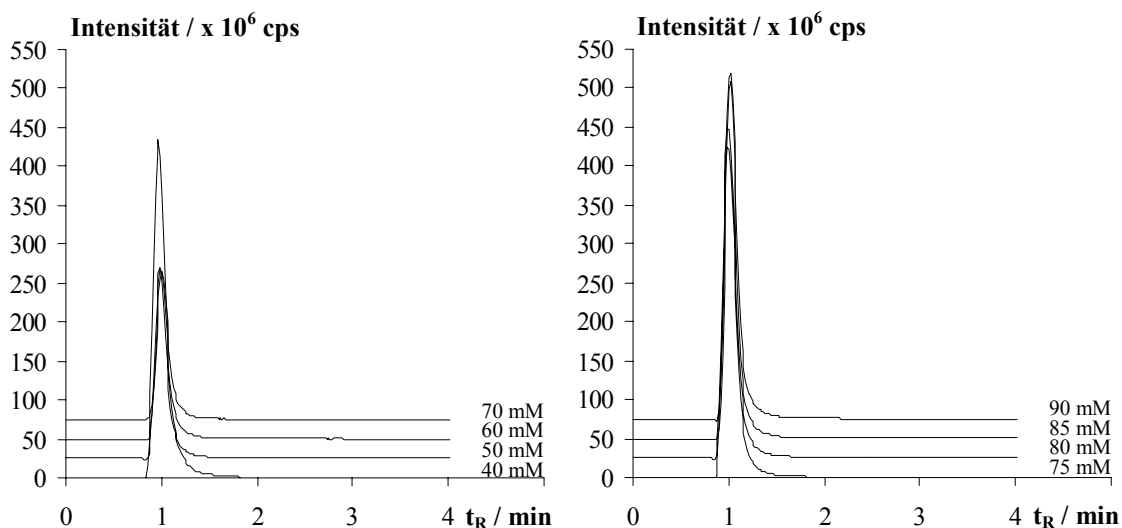


Abbildung 6-3.

Anionenchromatogramme einer Al-Standardlösung (10 mg L^{-1} , pH-Wert 4) gemessen bei verschiedenen Eluentkonzentrationen (pH-Wert 4). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-1.

Die Anionenchromatogramme zeigen eindeutig, dass Al als Kation die Trennstrecke ohne Retention durchläuft, weil es unabhängig von der Eluent-Konzentration immer im Zeitintervall von 58...61 sec detektiert wird. Somit ist es gerechtfertigt diese Zeit als Bezugspunkt, d.h. als t_0 , zur Berechnung der Retentionsfaktoren zu benutzen.

6.1.2.1 Das Methylsulfonat-Sulfat-System

Das Methylsulfonat- und Sulfat-Ion mit den Ladungen 1- und 2- werden eingesetzt, um die Gültigkeit des Retentionsmodells für die angewendete Messanordnung zu prüfen.

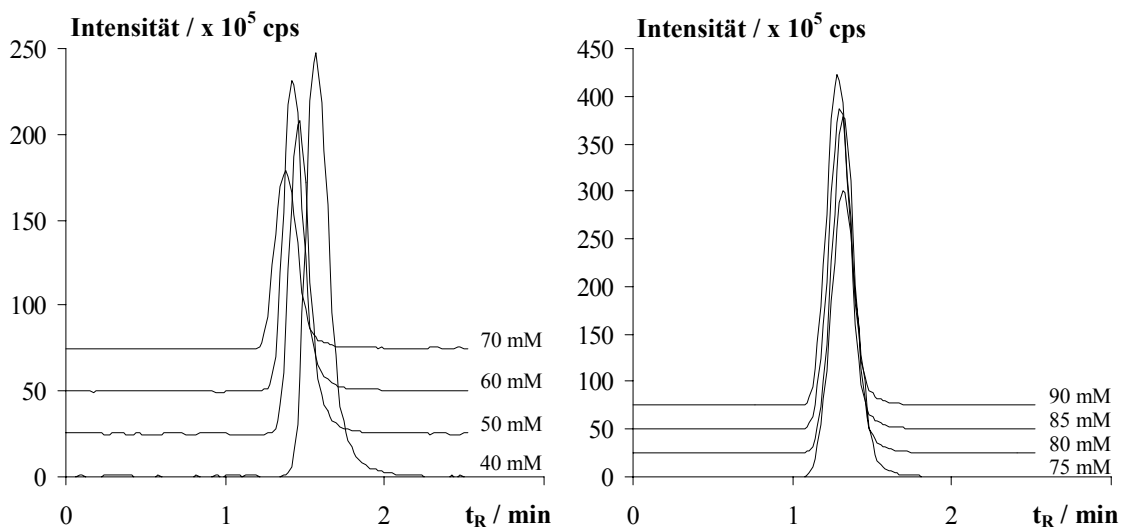


Abbildung 6-4.

Anionenchromatogramme einer Methylsulfonat-Standardlösung (10 mg L^{-1} , pH-Wert 4) gemessen bei verschiedenen Eluentkonzentrationen (pH-Wert 4). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-1.

Abbildung 6-4 zeigt die gemessenen Anionenchromatogramme für die Methylsulfonat-Standardlösung im untersuchten Eluent-Konzentrationsbereich von 40...90 mmol L⁻¹ Nitrat.

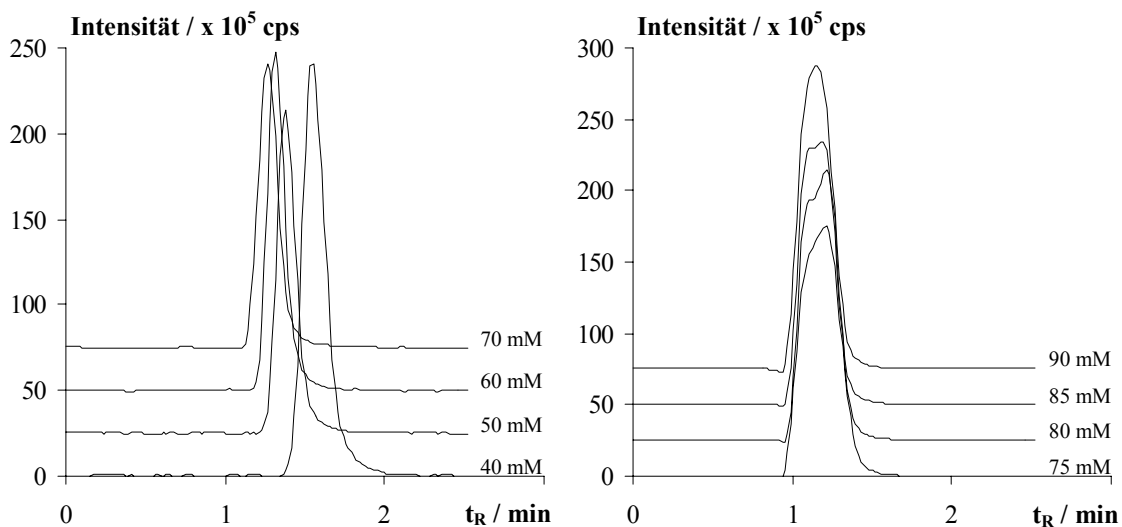


Abbildung 6-5.

Anionenchromatogramme einer Sulfat-Standardlösung (10 mg L⁻¹, pH-Wert 4) gemessen bei verschiedenen Eluent-Konzentrationen (pH-Wert 4). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-1.

Methylsulfonat als einwertiges Anion eluiert bei den gegebenen Nitrat-Konzentrationen im Zeitintervall von 94...77 sec, d.h. mit zunehmender Konzentration nimmt die Retentionzeit ab. Dieser Trend ist auch beim Sulfat feststellbar. Die detektierten Retentionszeiten liegen im Zeitfenster zwischen 92...69 sec (Abbildung 6-5). Aufgrund der höheren negativen Ladung ist das Zeitfenster größer als beim Methylsulfonat.

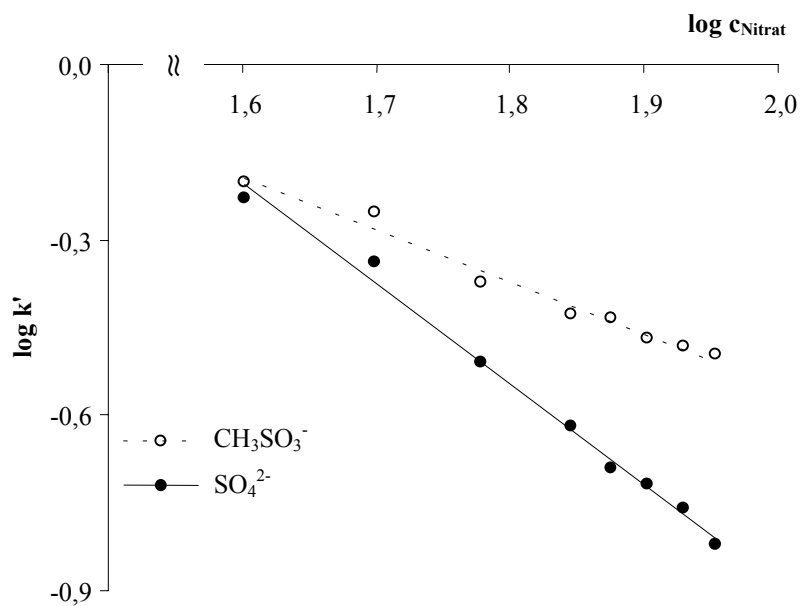


Abbildung 6-6.

Auftragung der Retentionsfaktoren für das Methylsulfonat-Sulfat-System nach dem Retentionsmodell für einwertige Elutionen bei Nitrat-Konzentrationen von 40, 50, 60, 70, 75, 80, 85 und 90 mmol L⁻¹ in doppeltlogarithmischer Form.

In Abbildung 6-6 sind die Retentionsfaktoren in logarithmischer Form von Methylsulfonat und Sulfat gegen den Logarithmus der Nitrat-Konzentration aufgetragen, wie sie aus Abbildungen 6-4 und 6-5 hervorgehen. Für Methylsulfonat errechnet sich eine Steigung von -0,89 und für Sulfat eine von -1,72 (Tabelle 6-2). Das Verhältnis beider Steigungen zueinander beträgt 1,93. Im Vergleich zum theoretisch erwarteten Wert 2 stimmt dies im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut überein. Somit ist die verwendete Messmethode zur Ladungsbestimmung nach dem Retentionsmodell mit einwertigen Eluent-Anionen geeignet.

Tabelle 6-2.

Ergebnisse zu Abbildung 6-6.

Standard	Symbol	Steigung	Achsenabschnitt	Korrelationskoeffizient
Methylsulfonat	- - ○ -	-0,89	1,23	0,98
Sulfat	—●—	-1,72	2,54	0,99

6.1.2.2 Das Aluminium-Oxalat-System

Bei den anionenchromatographischen Messungen der Al-Ox-Modellösungen treten zwei Peaks auf, die im folgenden mit AlOx1 und AlOx2 bezeichnet werden (Abbildung 6-7).

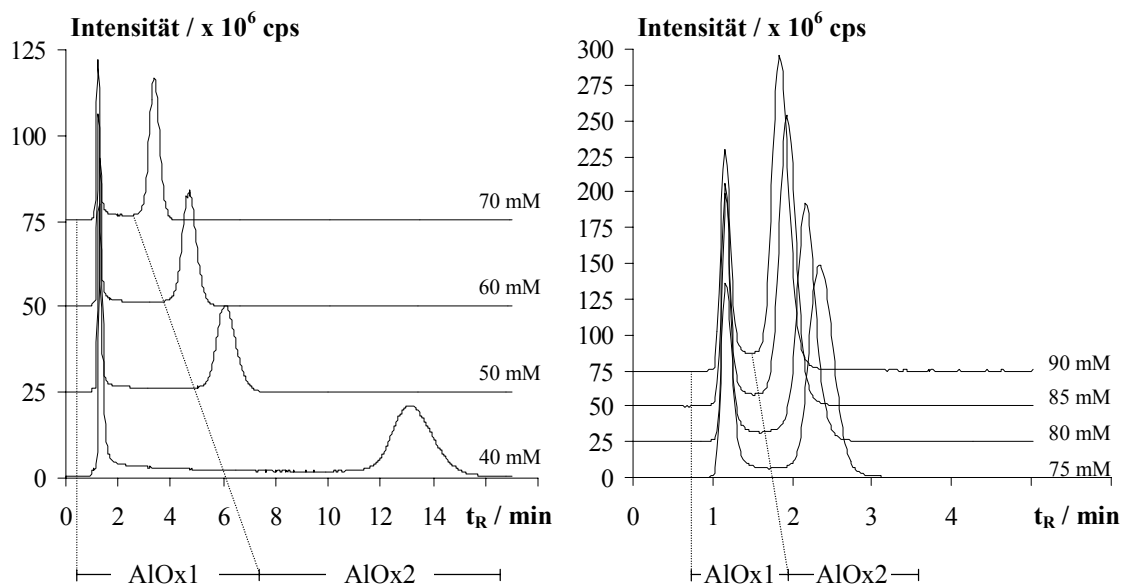


Abbildung 6-7.

Anionenchromatogramme einer Modellösung Ox:Al von 8:1 (pH-Wert 4, $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$) gemessen bei verschiedenen Eluent-Konzentrationen (pH-Wert 4). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-1.

Die erst-eluierende Spezies detektiert man im Bereich von 79...69 sec. Für die AlOx2 -Spezies zieht man in den Chromatogramme sehr anschaulich wie die Retentionzeit mit zunehmender Eluent-Konzentration stark abnimmt, und zwar von 798 sec (für $40 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NO}_3^-$) auf 110 sec (für $90 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NO}_3^-$). Hieraus resultiert in der graphischen Auftragung dieser Ergebnisse eine größere Steigung (-2,92) für die AlOx2 -Korrelationsgerade (Abbildung 6-8). Für die AlOx1 -Spezies beträgt die Steigung -0,92 (Tabelle 6-3).

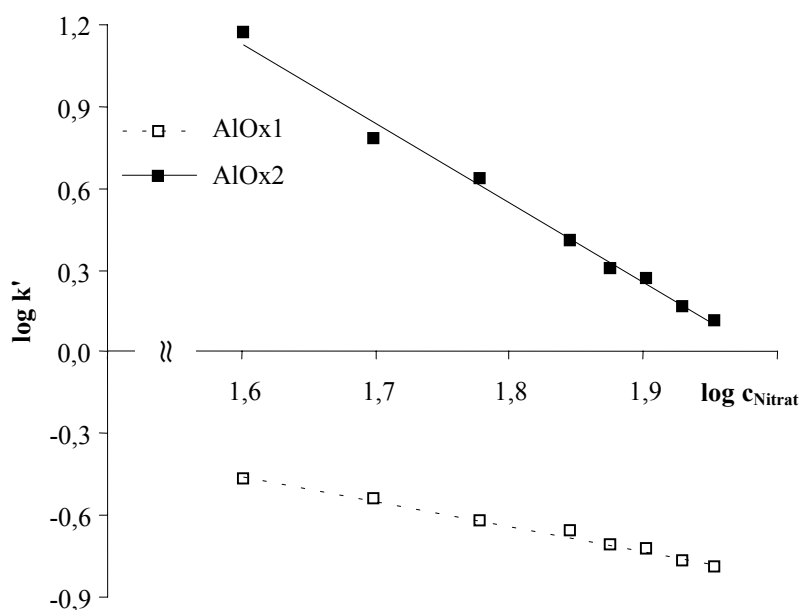


Abbildung 6-8.

Auftragung der Retentionsfaktoren für das Al-Ox-System nach dem Retentionsmodell für einwertige Elutionen bei Nitrat-Konzentrationen von 40, 50, 60, 70, 75, 80, 85 und 90 mmol L^{-1} in doppeltlogarithmischer Form.

Tabelle 6-3.

Ergebnisse zu Abbildung 6-8.

Spezies	Symbol	Steigung	Achsenabschnitt	Korrelationskoeffizient
AlOx1	- □ -	-0,92	5,80	0,99
AlOx2	—■—	-2,92	1,02	0,99

Die Steigung der Geraden für die AlOx1 -Spezies liegt in derselben Größenordnung wie die für CH_3SO_3^- (-0,89). Dies ist ein erster Indiz dafür, dass es sich bei der AlOx1 -Spezies um die monoanionische Al-Ox-Spezies (AlOx_2^-) handelt. Weil das Verhältnis der Geradensteigungen von $\text{AlOx1} : \text{AlOx2}$ 3,17 beträgt, würde für die AlOx2 -Spezies daraus eine Ladung von -3 resultieren. Diese Annahmen werden auch dadurch bestätigt, dass für Sulfat als zweiwertiges Anion eine Steigung von -1,72 ermittelt wurde, die größer als die der AlOx1 -Spezies und kleiner als die der AlOx2 -Spezies ist.

6.1.2.3 Das Aluminium-Succinat-System

Bei den Untersuchungen am Al-Suc-System werden auch zwei Ladungsspezies detektiert. Jedoch liegen sie im verwendeten Eluent-Konzentrationsbereich nicht vollständig voneinander getrennt vor, d.h. AlSuc2 tritt immer als Schulterpeak von AlSuc1 auf (Abbildung 6-9). Auch durch weiterführende Messungen mit Nitrat-Konzentrationen kleiner 40 mmol L^{-1} konnte keine vollständige Basislinientrennung erreicht werden. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Chromatogramme in y-Richtung gestreckt dargestellt. Die AlSuc1-Peakmaxima liegen bei $\sim 350 \times 10^6 \text{ cps}$.

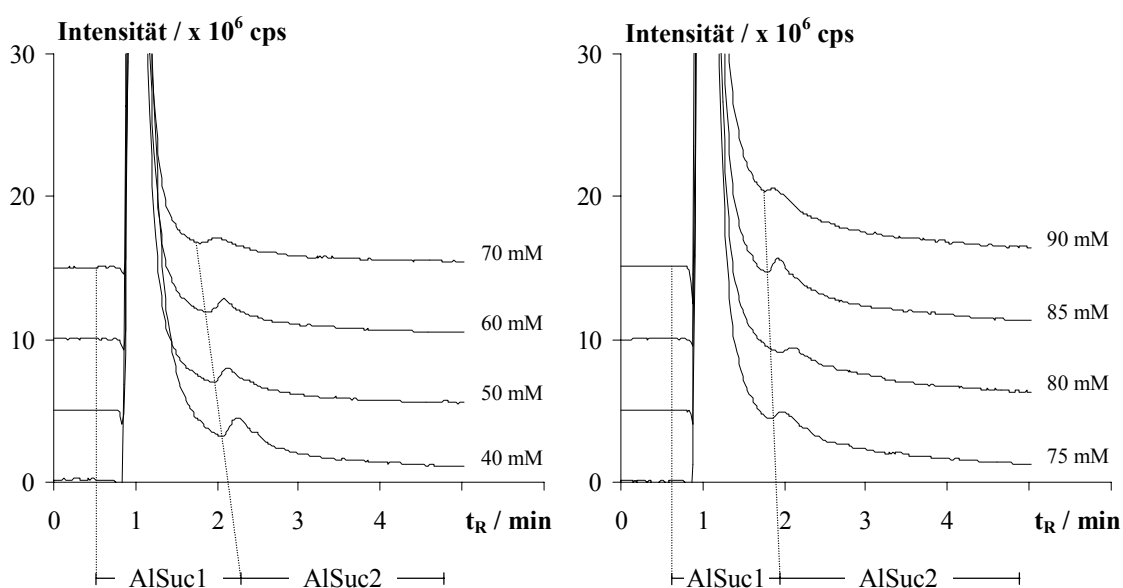


Abbildung 6-9.

Anionenchromatogramme einer Modellösung Suc:Al von 8:1 (pH-Wert 4, $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$) gemessen bei verschiedenen Eluent-Konzentrationen (pH-Wert 4). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-1.

Die AlSuc1-Spezies eluiert im Bereich von 58...61 sec (Abbildung 6-9). Dies ist genau das Zeitintervall in dem auch Al die Trennstrecke verlässt. Somit erhält man über den gesamten Eluent-Konzentrationsbereich einen Retentionsfaktor von null und die dazugehörige Korrelationsgerade ist nicht definierbar. Als Konsequenz für die Ladung der AlSuc1 folgt daraus, dass es sich bei dieser Spezies entweder um kationische Al-Suc-Spezies (z.B. AlSuc^+) oder um unkomplexiertes Al (Al^{3+}) handelt.

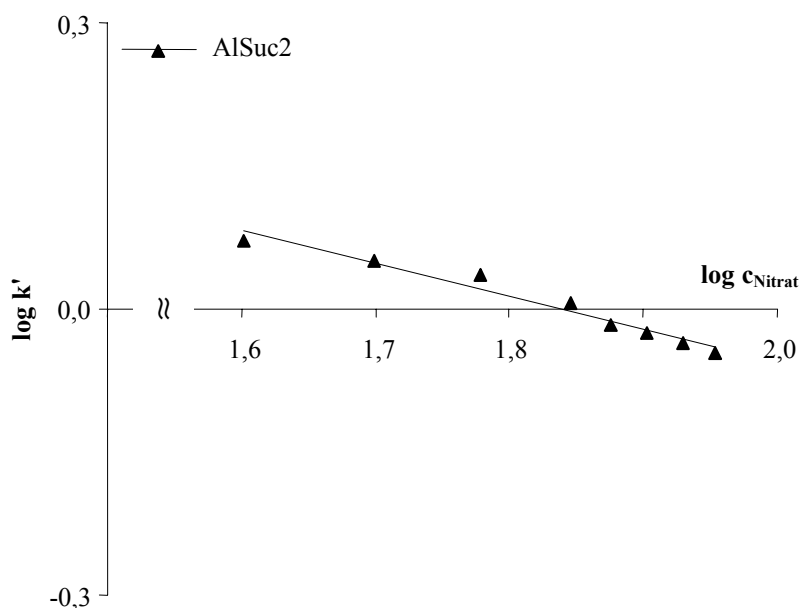


Abbildung 6-10.

Auftragung der Retentionsfaktoren für das Al-Suc-System nach dem Retentionsmodell für einwertige Elutionen bei Nitrat-Konzentrationen von 40, 50, 60, 70, 75, 80, 85 und 90 mmol L⁻¹ in logarithmischer Form.

Die AlSuc2-Spezies detektiert man in einem engen Zeitfenster von 134...111 sec. Die dazugehörige Korrelationsgerade AlSuc2 liefert eine Steigung von -0,35 (Tabelle 6-4).

Tabelle 6-4.

Ergebnisse zu Abbildung 6-10.

Spezies	Symbol	Steigung	Achsenabschnitt	Korrelationskoeffizient
AlSuc1	- Δ -	n.d.	n.d.	n.d.
AlSuc2	—▲—	-0,35	0,64	0,96

Betrachtet man die bisher experimentell bestimmten Ladungen, so lässt sich die Steigung der AlSuc2 nicht eindeutig zuordnen. Methylsulfonat als einfach negativ geladenes Ion besitzt eine Steigung von -0,89 und ist damit um einen Faktor von 2,5 größer. Dies steht auch im Einklang mit der Literatur. Es konnte bisher noch keine Stabilitätskonstante für eine einfach negativ geladene Al-Suc-Spezies bestimmt werden [31]. Bei der AlSuc2-Spezies kann es sich um die neutralen AlSuc(OH)-Spezies handeln, obwohl diese im Totvolumen eluieren müssten. Der mögliche Grund für die Retention dieser Spezies kann eine effektive Ladung, die durch die Polarisierbarkeit der Elektronenhülle induziert wird, sein. Die Polarisierbarkeit kann auf die negative Partiaalladung des Sauerstoffatoms der Hydroxidgruppe zurückgeführt werden. Dass es sich bei dem AlSuc2-Peak um einen möglichen Artefakt handelt, kann ausgeschlossen werden, weil zum einen seine Retentionszeit von der Eluent-Konzentration

und zum anderen seine Peakfläche von der Suc-Konzentration in den Modellösungen abhängt (vergl. Kapitel 6.3.2).

6.1.2.4 Das Aluminium-Citrat-System

Für die Modellösung von Cit:Al mit einer molaren Verhältnis von 8:1 wird ein komplexeres Speziesmuster, bestehend aus drei Peaks, detektiert (Abbildung 6-11). Der AlCit1-Peak eluiert nach ~68 sec, gefolgt vom AlCit2-Peak im Zeitintervall von 402...93 sec und dem AlCit3-Peak, der Retentionszeiten im Bereich von 1355...166 sec aufweist.

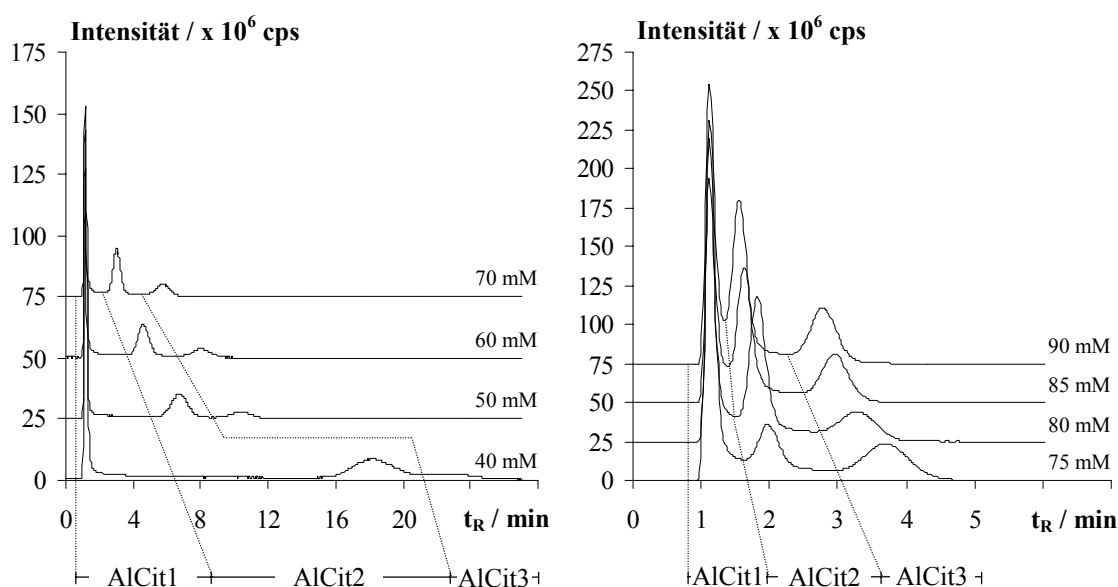


Abbildung 6-11.

Anionenchromatogramme einer Modellösung Cit:Al von 8:1 (pH-Wert 4, $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$) gemessen bei verschiedenen Eluent-Konzentrationen (pH-Wert 4). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-1.

Die entsprechenden Korrelationsgeraden für die drei Al-Cit-Spezies sind in Abbildung 6-12 dargestellt. Die AlCit1-Spezies hat eine experimentell bestimmte Ladung von -0,38 (Tabelle 6-5). Sie ist fast identisch mit der Ladung der AlSuc2-Spezies. Dadurch kann es sich auch hier um die neutrale Spezies (AlCit) handeln. Die Retention könnte auch hier wieder auf eine durch die Polarisierbarkeit der Elektronenhülle induzierte effektive Ladung zurückzuführen sein. Die Steigung der AlCit2-Spezies beträgt -1,01 und ist damit um den Faktor 1,13 größer als die von Methylsulfonat (-0,89). Dies erlaubt die Schlussfolgerung, dass es sich bei der AlCit2-Spezies um eine einfach negativ geladenen Spezies (AlCit⁻) handelt. Vergleicht man abschließend die Steigung von AlCit3 (-2,99) mit der von AlOx2 (-2,92), so sieht man, dass diese beiden Spezies die gleiche Formalladung haben sollten. Aus denselben

Gründen, die beim Al-Ox-System genannt worden sind, kann auch der AlCit3-Spezies eine dreifach negative Ladung zugeordnet werden (vergl. Kapitel 6.1.2.2). Es handelt sich hierbei um die AlCit₂³⁻-Spezies.

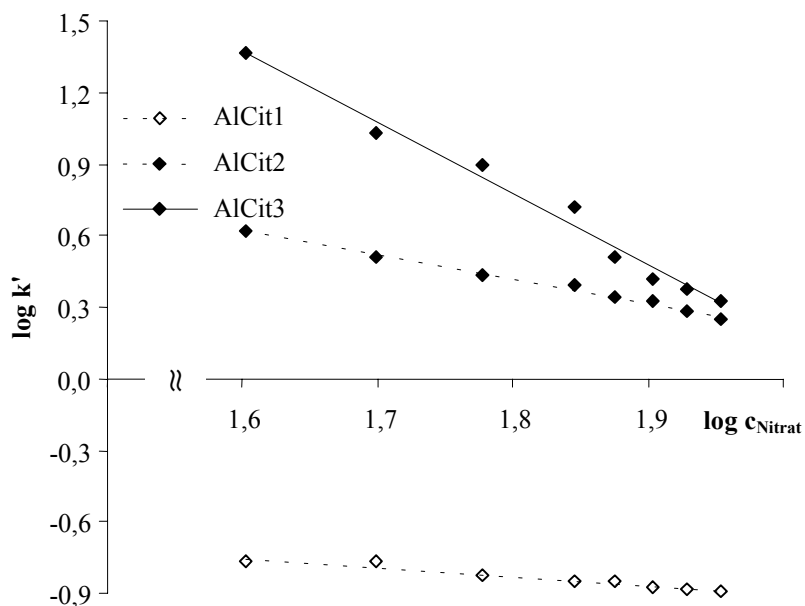


Abbildung 6-12.

Auftragung der Retentionsfaktoren für das Al-Cit-System nach dem Retentionsmodell für einwertige Elutionen bei Nitrat-Konzentrationen von 40, 50, 60, 70, 75, 80, 85 und 90 mmol L⁻¹ in doppellogarithmischer Form.

Tabelle 6-5.

Ergebnisse zu Abbildung 6-12.

Spezies	Symbol	Steigung	Achsenabschnitt	Korrelationskoeffizient
AlCit1	- - ◊ -	-0,38	-0,14	0,95
AlCit2	- - ◆ -	-1,01	2,23	0,99
AlCit3	—◆—	-2,99	6,16	0,98

6.1.2.5 Zusammenfassung

Mit Hilfe einer Korrelation der experimentell bestimmten und den formalen Ladungen der eindeutig identifizierten Ladungsspezies (CH₃SO₃⁻, AlOx₂⁻, SO₄²⁻ und AlOx₃³⁻) sollen abschließend die formalen Ladungen der restlichen Al-Ligand-Spezies bestimmt werden. In Abbildung 6-13 ist diese Korrelationsgerade dargestellt. Sie zeigt die Korrelation zwischen den formalen Ladungen und den nach dem Retentionsmodell bestimmten Ladungen für die einfach, zweifach und dreifach negativ geladenen Ionen. Durch Einsetzen der experimentell bestimmten Ladungen von AlSuc1, AlSuc2, AlCit1, AlCit2 und AlCit3 in die

Geradengleichung, ergeben sich folgende formale Ladungen: -0,14, -0,48, -0,51, -1,14 und -3,13.

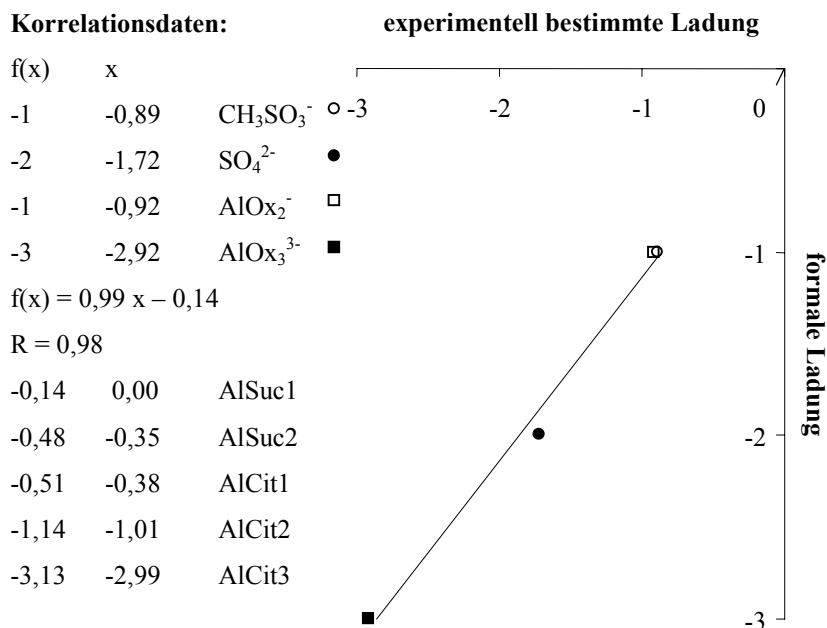


Abbildung 6-13.

Korrelation zwischen formalen und experimentell bestimmten Ladungen von Methylsulfonat, Sulfat, AlOx₂⁻ und AlOx₃³⁻ für den untersuchten Nitrat-Konzentrationsbereich von 40..90 mmol L⁻¹ (pH-Wert 4) und die daraus resultierenden formalen Ladungen für die anderen detektierten Al-Spezies.

Aufgrund der Retentionszeiten der AlSuc1-Spezies im untersuchten Eluent-Konzentrationsbereich handelt es hierbei um kationische Al-Suc-Spezies bzw. unkomplexiert vorliegendes Al, d.h. alle bestimmten Retentionsfaktoren sind null (vergl. Kapitel 6.1.2.3). Für die AlCit2- und AlCit3-Spezies werden Formalladungen von -1,14 bzw. -3,13 bestimmt. Sie sind damit etwas größer als die entsprechenden Al-Ox-Ladungen, aber in erster Näherung kann von einer guten Übereinstimmung ausgegangen werden. Somit ergibt sich für die AlCit2-Spezies eine Ladung von 1- (AlCit⁻) und für die AlCit3 eine von 3- (AlCit₂³⁻). Aus den in Kapitel 6.1.2.3 gegebenen Begründungen geht hervor, dass es sich bei den AlSuc2-Spezies mit einer formalen Ladung von -0,48 um die neutralen AlSuc(OH) handeln kann. Sie eluiert nach den kationischen AlSuc-Spezies und vor dem einfach negativ geladenen Methylsulfonat. In Analogie hierzu kann die AlCit1-Spezies (-0,51) auch ungeladen (AlCit) sein.

Mit diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das Retentionsmodell für monoanionische Elutionen auf die verwendeten Modellsysteme anwendbar ist. Es konnten folgende Al-Spezies bestimmt werden: AlOx₂⁻, AlOx₃³⁻, AlSuc(kat.), AlSuc(OH), AlCit, AlCit⁻ und AlCit₂³⁻. Für die folgenden Untersuchungen werden ab hier nur noch diese Speziesbezeichnungen verwendet.

6.2 Experimentelles

Nachdem die Anionenchromatographie als Methode zur qualitativen Bestimmung der vorliegenden Al-Ladungsspezies mittels Retentionsmodell für monoanionische Elutionen ihre Tauglichkeit bewiesen hat, gilt es im folgenden darum eine sinnvolle Kalibrationsmöglichkeit für die IC-ICP-AES zu finden. Zwei Möglichkeiten stehen prinzipiell dazu zur Verfügung. Man kann einerseits den Al-Gesamtgehalt jeder einzelnen Probe mittels ICP-AES bestimmen und dann durch die Messung mittels IC-ICP-AES über die Peakflächen der getrennt vorliegenden Spezies ihren prozentualen Anteil bestimmen (direkte Methode). Andererseits kann man eine Kalibration mittels Al-Standardlösungen in dem zu erwartenden Konzentrationsbereich durchführen. Der Al-Gesamtgehalt der Probe wird dann durch Einsetzen der Summe der einzelnen Peakflächen, detektiert durch die IC-ICP-AES, in die Kalibrationsfunktion bestimmt. Der prozentuale Anteil jeder vorliegenden Spezies kann dann aus dem Al-Gesamtgehalt errechnet werden. Diese indirekte Vorgehensweise erscheint auf den ersten Blick komplexer als die direkte, d.h. sie ist mit einem größeren Rechenaufwand verbunden. Jedoch weist die direkte Methode in Hinblick auf Realprobenmessungen einen entscheidenden Nachteil auf. Man benötigt ein größeres Probenvolumen, weil die Probe zweimal vermessen werden muss, einmal mittels IC-ICP-AES (Gesamtprobenvolumen ca. 300 μ L) und ein anderes Mal mittels ICP-AES (Gesamtprobenvolumen ca. 5 mL). Weil solche großen Probenmengen für die Untersuchungen an Realsystemen nicht zu Verfügung standen, wird bei allen folgenden Messungen die indirekte Kalibrationsmöglichkeit als Methode der Wahl verwendet. Anhand eines Vergleichs von analytischen Kenndaten soll durch die folgenden Untersuchungen entschieden werden, ob die Kalibrationsfunktion von Al-Standardlösungen für spätere Untersuchungen mittels IC-ICP-AES oder FI-ICP-AES bestimmt werden soll.

6.2.1 Online Kopplung Ionenchromatographie-Induktiv gekoppeltes Plasma-Atomemissionsspektrometrie (IC-ICP-AES)

Am Anfang dieses Abschnittes sollen kurz die analytischen Kenndaten erklärt werden und soweit wie nötig auf ihre Berechnungsgrundlagen eingegangen werden. Alle Berechnungen wurden analog der DIN 32645 „Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze“ durchgeführt [123].

Präzision: Die Präzision ist eine statistische Größe, welche die durch Zufallsfehler verursachte Streuung einzelner Werte um den Mittelwert angibt. Maß für die Präzision ist die Standardabweichung s bzw. die relative Standardabweichung s_{rel} :

$$(6-2) \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}} \quad \text{und} \quad s_{\text{rel}} = \frac{s}{\bar{y}}.$$

Durch Mehrfachmessungen (n =: Anzahl der Wiederholmessungen) der Kalibrierproben mit der betreffenden Methode erhält man die Messwerte der Kalibrierprobe (y_i) und ihr arithmetisches Mittel (\bar{y}). Durch Einsetzen dieser Werte in Gleichung 6-2 errechnet man die Standardabweichung für jede Kalibrierprobe.

Nachweisgrenze: Die Nachweisgrenze (x_{NG}) stellt den kleinsten Messwert dar, der mit einer vorgegebenen Sicherheit vom Blindwert zu unterscheiden ist. Besitzt eine Probe genau diesen Gehalt des Analyten, so wird in 50 % der Fälle der korrekte Messwert kleiner als die Nachweisgrenze sein (β -Fehler = 50 %) (Abbildung 6-14). Erhält man bei einer Analyse Messwerte im Bereich der Nachweisgrenze, kann mit der vorgegebenen Sicherheit (Signifikanz) von z.B. 3σ (99,74 %) entsprechend einer Unsicherheit von 0,26 % (α -Fehler) davon ausgegangen werden, dass der Analyt vorhanden ist.

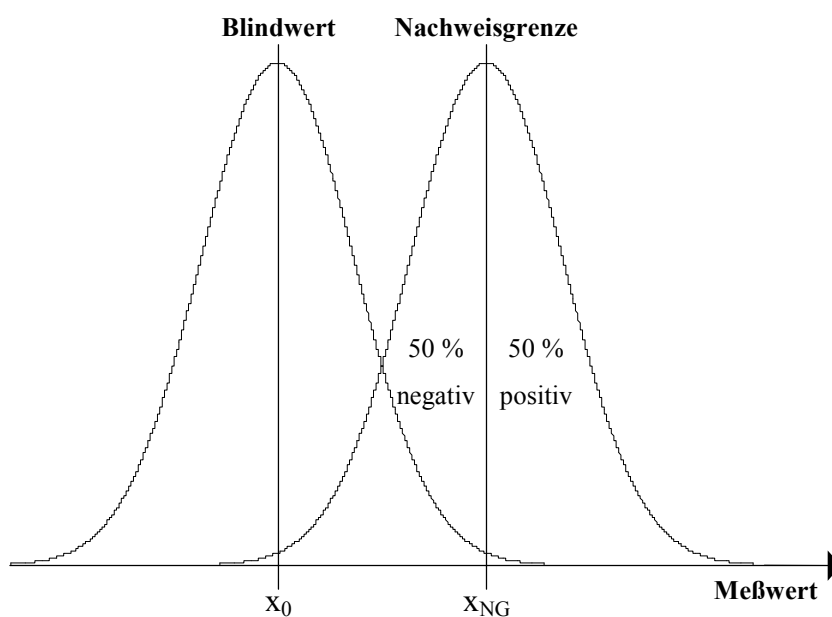


Abbildung 6-14.

Graphische Darstellung zur Nachweisgrenze.

Für die Bestimmung der Nachweisgrenze gibt es mehrere Möglichkeiten. Besonders in der Chromatographie wird das Signal/Rausch Verhältnis ausgewertet, das bei der Nachweisgrenze 3:1 beträgt. Eine weitere Möglichkeit ist die sogenannte Schnellschätzung bzw. die Kalibriergeradenmethode nach DIN 32645, die auch bei den folgenden Untersuchungen eingesetzt wurde. Mit Gleichung 6-3 wurden die Nachweisgrenzen bei einer vorgegebenen Signifikanz von 3σ berechnet:

$$(6-3) \quad x_{NG} = s_{x0} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}}$$

Die mathematischen Kürzel bedeuten: Verfahrensstandardabweichung (s_{x0}), Quantil der t-Verteilung ($t_{f,\alpha}$), Anzahl der Kalibrationspunkte (m), Mittelwert der Kalibratorkonzentrationen (\bar{x}) und Summe der Abweichungsquadrate (Q_x).

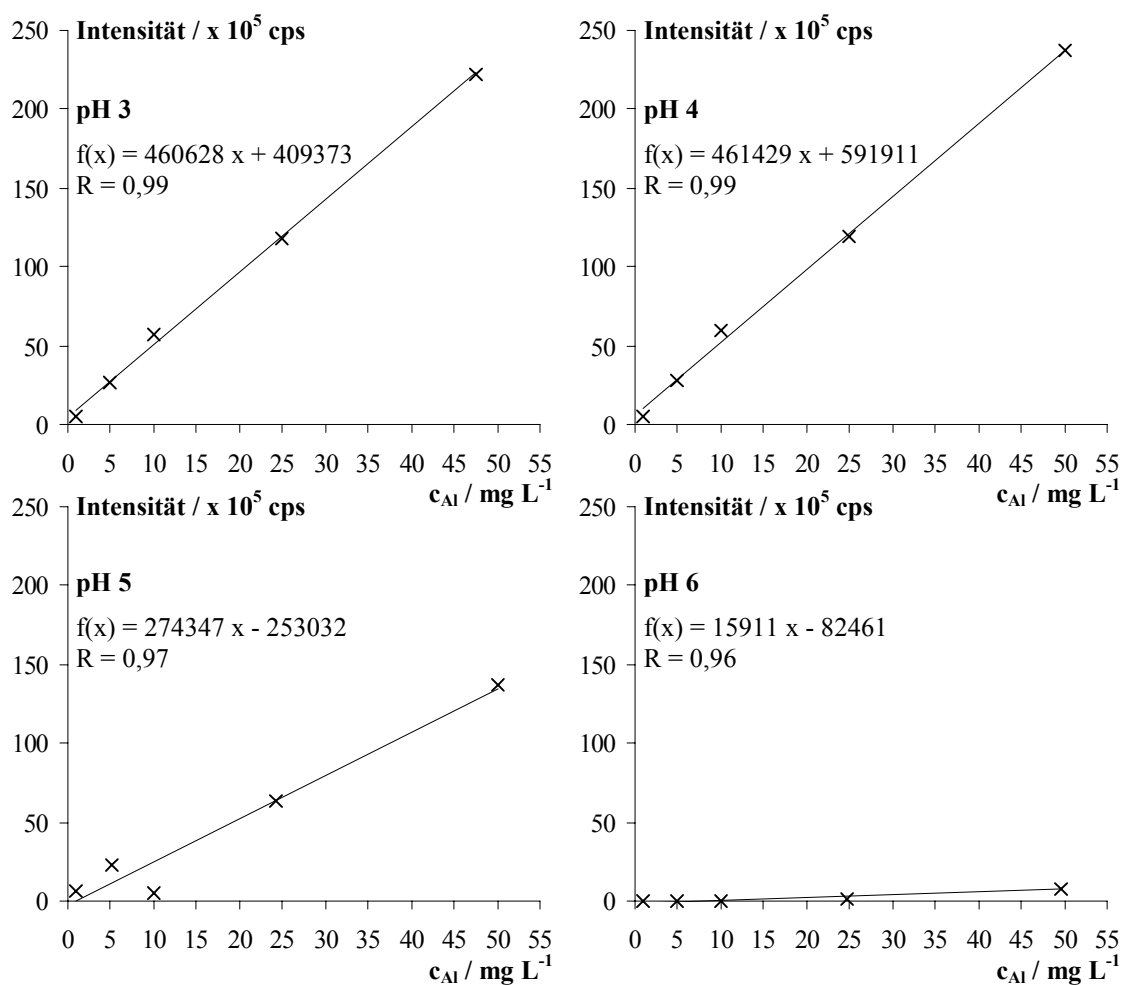


Abbildung 6-15.

IC-ICP-AES-Kalibration von Al-Standardlösungen (1, 5, 10, 25 und 50 mg L⁻¹) im pH-Wertintervall von 3...6. Experimentelle Parameter: Säule: Phenomenex Star-Ion A300, Eluent: 70 mmol L⁻¹ NH₄NO₃ pH-Wert 4, Flussrate: 1 mL min⁻¹, Messtemperatur: 0 °C, Emissionswellenlänge: Al 167,080 nm.

Für die nun folgenden Kalibrationen mit Al-Standardlösungen der Konzentrationen von 1, 5, 10, 25 und 50 mg L⁻¹ für die pH-Werte 3, 4, 5 und 6 wurde jeder Kalibrierpunkt fünffach vermessen und die jeweiligen Mittelwerte (in cps) gegen die dazugehörige Al-Konzentration (in mg L⁻¹) aufgetragen (Abbildung 6-15 und 6-16).

Die IC-ICP-AES-Kalibrationfunktionen für den Proben-pH-Wert von 3 und 4 weisen eine fast identische Steigung auf. Hingegen sieht man, dass bei den pH-Werten 5 und 6 die Steigung stark abnimmt, d.h. eine Erhöhung des pH-Wertes hat eine Abnahme der detektierten Peakflächen zur Folge. Die chemische Erklärung hierfür ist, dass sich bei pH-Werten größer 4 lösliche Al-Hydroxy-Spezies bzw. Festphasen-Hydroxy-Spezies (kurz: Al(OH)_x-Spezies) bilden können. Diese weisen in der Regel hohe Ladungen und somit eine hohe Affinität zum Austauschmaterial auf. Deshalb können sie unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht detektiert werden.

Tabelle 6-6.

Analytische Kenndaten der IC-ICP-AES-Kalibration in Abhängigkeit vom pH-Wert der Standardlösung.

Parameter	pH-Wert 3	pH-Wert 4	pH-Wert 5	pH-Wert 6
Steigung	460628	461429	274347	15911
Achsenabschnitt	409373	591911	253032	82461
Korrelationskoeffizient	0,99	0,99	0,97	0,96
rel. Standardabweichung für 10 mg L ⁻¹ Al / %	1,08	3,55	1,46	1,46
Nachweisgrenze (bei 3σ) / mg L ⁻¹	3,44	4,21	21,46	33,84

Tabelle 6-6 zeigt eine Zusammenfassung der IC-ICP-AES-Kalibration. Hier sieht man, dass die Bildung der verschiedenen Al-Hydroxy-Spezies mit zunehmenden Proben-pH-Werten einen Anstieg der Nachweisgrenzen um das 10 fache zur Folge hat.

6.2.2 Online Kopplung Fließinjektion-Induktiv gekoppeltes Plasma-Atomemissions-spektrometrie (FI-ICP-AES)

Zur Bestimmung der FI-ICP-AES-Kalibrationfunktionen wurde derselbe Messaufbau wie in Kapitel 6.2.1 verwendet. Es wurde lediglich die Trennsäule durch ein Stück Kapillare (gleicher Länge) ersetzt. Alle weiteren experimentellen Parameter wurden nicht verändert, um die Ergebnisse beider Methoden miteinander vergleichen zu können.

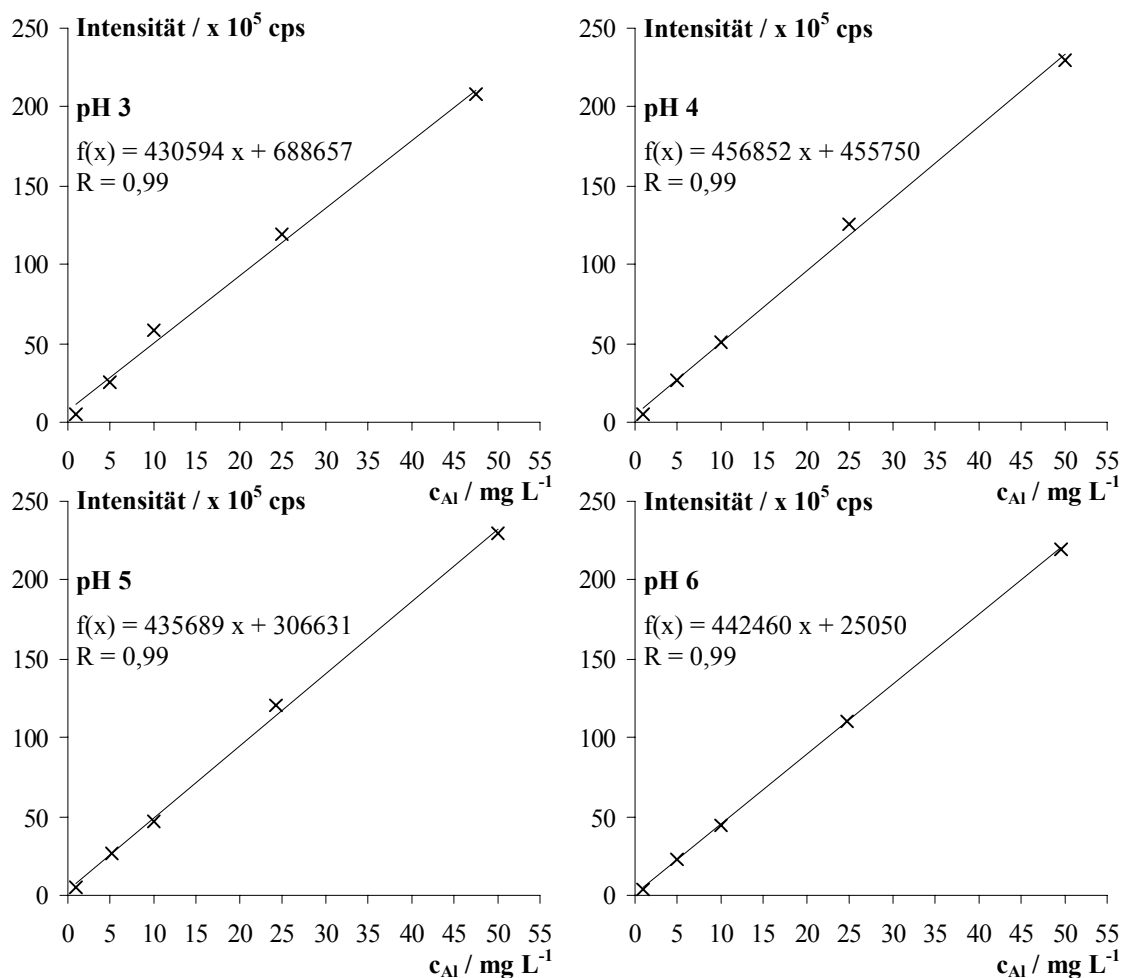


Abbildung 6-16.

FI-ICP-AES-Kalibration von Al-Standardlösungen ($1, 5, 10, 25$ und 50 mg L^{-1}) im pH-Wertintervall von 3...6. Experimentelle Parameter: Eluent: $70 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ pH-Wert 4, Flussrate: 1 mL min^{-1} , Messtemperatur: $0 \text{ }^\circ\text{C}$, Emissionswellenlänge: Al $167,080 \text{ nm}$.

Die FI-ICP-AES-Kalibrationsfunktionen weisen keine Proben-pH-Wert-Abhängigkeit auf. Die Differenz in den bestimmten Steigungen liegt bei maximal 6 %, dies ist im Rahmen der Messgenauigkeiten eine akzeptable Größe. In Analogie hierzu liegen die ermittelten Nachweisgrenzen im Bereich um 2 mg L^{-1} Al (Tabelle 6-7).

Tabelle 6-7.

Analytische Kenndaten der FI-ICP-AES-Kalibration in Abhängigkeit vom pH-Wert der Standardlösung.

	pH-Wert 3	pH-Wert 4	pH-Wert 5	pH-Wert 6
Steigung	430594	456852	435689	442460
Achsenabschnitt	688657	455750	306631	25050
Korrelationskoeffizient	0,99	0,99	0,99	0,99
rel. Standardabweichung für 10 mg L^{-1} Al / %	1,05	0,51	0,75	2,37
Nachweisgrenze (bei 3σ) / mg L^{-1}	2,58	2,09	1,97	0,87

Bei der so gewählten Messanordnung spielen die Al-Hydroxy-Spezies eine untergeordnete Rolle, weil Adsorptionseffekte mit dem Austauschermaterial nicht auftreten können und somit der Verlust an detektierbaren Al minimiert wird.

Durch die Gegenüberstellung der Ergebnisse beider Kalibrationsverfahren hat man nun die Möglichkeit den Verlust an detektierbaren Al zu bestimmen. So beträgt er bei pH-Wert 5 und 25 mg L^{-1} Al in der Standardlösung $\sim 41 \%$, d.h. $\sim 10,25 \text{ mg L}^{-1}$ Al gehen während der chromatographischen Trennung verloren. Für dieselbe Probe beträgt der Verlust bei pH-Wert 6 sogar $\sim 97 \%$. Aufgrund dieses Sachverhalts soll die quantitative Auswertung der Chromatogramme in der vorliegenden Arbeit nach folgenden Schema erfolgen. Für die Modellösungen mit einem Al-Gehalt von 10 mg L^{-1} werden die Flächeneinheiten (FE) einer 10 mg L^{-1} Al-Standardlösung, ermittelt durch FI-ICP-AES, als 100% definiert und die Flächeneinheiten der resultierenden Signale der einzelnen Spezies werden darauf bezogen. Der Anteil an Al(OH)_x -Spezies wird dann durch die Gleichung 6-4 berechnet.

$$(6-4) \quad \text{FE (Al(OH)}_x) = \text{FE (10 mg L}^{-1} \text{ Al-Standard)} - \Sigma \text{ FE (aller Signale)}.$$

Zusammenfassend kann die Kalibration mittels FI-ICP-AES als geeignete Methode zur quantitativen Bestimmung der vorliegenden Al-Spezies angesehen werden, weil die Bildung von Al(OH)_x -Spezies keinen Einfluss auf die erhaltenen Signale hat. Jedoch darf an dieser Stelle nicht verschwiegen werden, dass durch die täglich durchgeführten Kalibrationen ein zusätzlicher Messaufwand entsteht.

6.3 Einfluss der Temperatur der ionenchromatographischen Trennung auf die Aluminium-Speziesverteilungen in Modellsystemen

Im nun folgenden Kapitel sollen die Ergebnisse aus den vorherigen Kapiteln auf Ein-Ligand-Modellsysteme angewendet werden. Hierzu werden die Al-Speziesverteilungen von Systemen im Temperaturintervall von $0 \dots 40 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt. Neben den OH-Ionen stehen Al wieder Oxalat (Ox), Succinat (Suc) und Citrat (Cit) als Komplexbildner zur Verfügung. Zum einem soll der Einfluss der Temperatur auf mögliche Speziesdesintegrationen, wie sie in der Kationenchromatographie auftreten, untersucht werden [9]. Zum anderen sollen die experimentell erhaltenen mit den mittels GEOCHEM kalkulierten Speziesverteilungen verglichen werden. Dieser Vergleich ermöglicht Aussagen über die Richtigkeit beider Speziierungsmethoden. Sowohl bei den Berechnungen als auch bei den eingesetzten

Modellstandards für die Chromatographie wurde von einem Al-Gehalt von 10 mg L⁻¹ ausgegangen. Variiert wurden folgende Parameter:

Tabelle 6-8.

Experimentelle Parameter für die anionenchromatographischen Bestimmungen von Al-Speziesverteilungen in Modellsystemen.

Parameter	Einstellung / Wert
Standardlösungen	Liganden: Ox, Suc und Cit molares Verhältnis Ligand:Al von 1:8 (0,125), 1:1 (1), 8:1 (8), 25:1 (25), 50:1 (50) und 100:1 (100)
Standard-pH-Wert	3, 4, 5 und 6 eingestellt mit Ammoniak bzw. Perchlorsäure
Eluent-Konzentration	60 mmol L ⁻¹ Ammoniumnitrat für das Al-Ox- und Al-Suc-System 70 mmol L ⁻¹ Ammoniumnitrat für das Al-Cit-System
Eluent-pH-Wert	4 eingestellt mit Ammoniak
Flussrate	1 mL min ⁻¹
Trennsäule	Phenomenex Star-Ion A300
Trennsäulentemperatur	0, 10, 20, 30 und 40 °C
Detektion ^a	ICP-AES, Emissionswellenlängen: Al 167,080 nm

^{a)} Für die apparativen Parameter der Kopplung mit ICP-AES siehe Tabelle 9-10.

6.3.1 Das Aluminium-Oxalat-System

Mit Hilfe des Speziationsprogrammes GEOCHEM-PC lassen sich basierend auf einer Bibliothek von Stabilitätskonstanten unter Angabe aller Einzelkonzentrationen und dem Gesamt-pH-Wert des Modellsystems Speziesverteilungen in wässrigen Lösungen rechnerisch bestimmen (vergl. Anhang 9.4). Zur Berechnung des Al-Ox-Systems wurden die in Tabelle 6-9 aufgelisteten thermodynamische Stabilitätskonstanten in die Datenfiles von GEOCHEM programmiert [124].

Tabelle 6-9.

Thermodynamische Stabilitätskonstanten für das Al-Ox-Modellsysteme [124].

Stabilitätskonstante	Wert
K _{S1} (H ₂ Ox)	1,3
K _{S2} (HOx ⁻)	4,3
K (AlOx ⁺)	6,1
K (AlOx ₂ ⁻)	11,1
K (AlOx ₃ ³⁻)	15,1

Laut GEOCHEM treten bei dem Al-Ox-System folgende Spezies auf: AlOx_3^{3-} , AlOx_2^- , AlOx^+ , Al^{3+} , Al(OH)_L und Al(OH)_S . Unter Al(OH)_L werden bei GEOCHEM alle löslichen Al-Hydroxy-Spezies und unter Al(OH)_S alle Festphasen-Hydroxy-Spezies zusammengefasst. Um die Ergebnisse beider Speziierungsmethoden miteinander vergleichen zu können, werden folgende Summenparameter definiert:

- AlOx(kat.) entspricht der Summe aus kationischen Al-Ox-Spezies (AlOx^+) und „freiem“ Al (Al^{3+}), die in der Anionenchromatographie im Totvolumen koeluiieren.
- Al(OH)_X steht für die Summe aus Al(OH)_L und Al(OH)_S bzw. in der Chromatographie auch für den Verlust an detektierbarem Al.

Bei der quantitativen Auswertung der Chromatogramme wurde das Auswerteschema aus Kapitel 6.2.2 verwendet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden bei allen folgenden graphischen Darstellungen nur Al-Speziesanteile berücksichtigt, die größer als ein Prozent sind. Die prozentualen Anteile entsprechen dem Mittelwert von jeweils drei Wiederholmessungen. Bei den dargestellten Linien in allen folgenden Abbildungen handelt es sich lediglich um Trendlinien, die keine Aussagen über die prozentualen Al-Speziesanteile zwischen den oben aufgezählten molaren Verhältnisse ermöglichen. Die Berechnung der jeweiligen Ionenstärke (I) erfolgte anhand der zugegebenen Konzentration der Reagenzien.

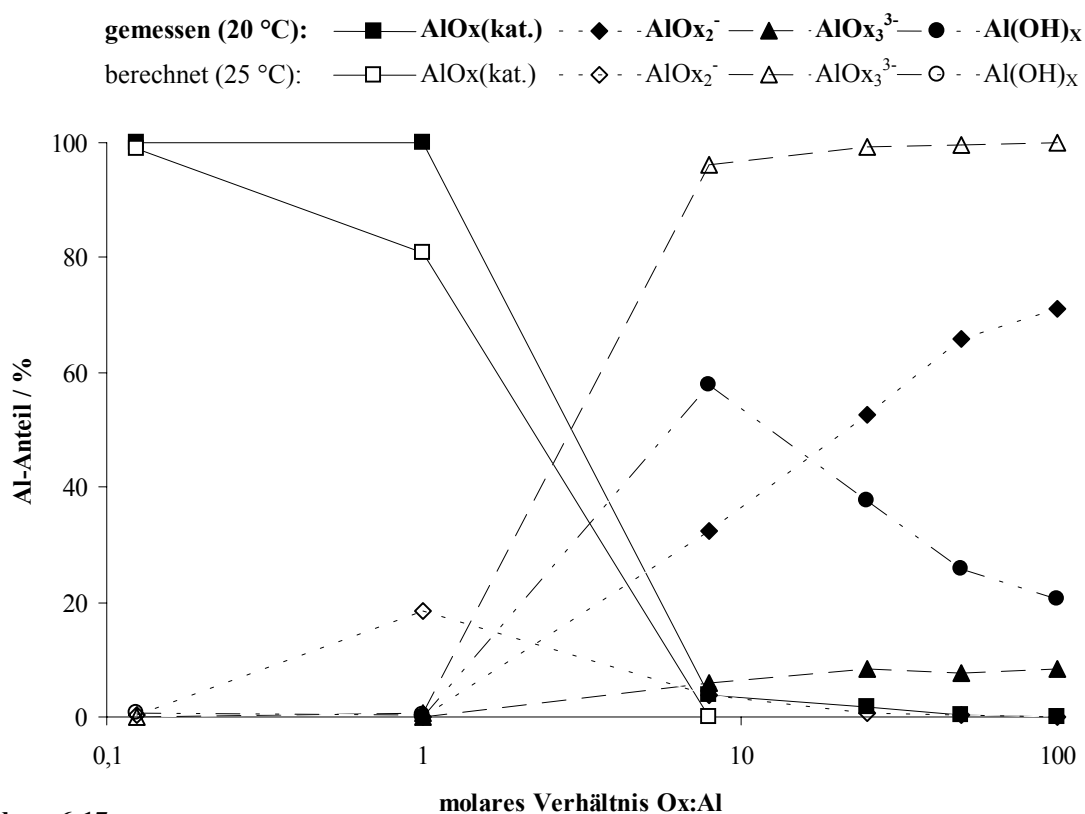


Abbildung 6-17.

Vergleich der anionenchromatographisch bestimmten (20 °C) mit den berechneten (25 °C) Al-Ox-Speziesverteilungen für pH-Wert 3 (10 mg L^{-1} Al, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Abbildung 6-17 zeigt für das Modellsystem mit pH-Wert 3 eine Gegenüberstellung von berechneten (25 °C) und experimentell erhaltenen (20 °C) Al-Ox-Speziesverteilungen. Bei den molaren Verhältnissen von Ox:Al kleiner 8 liegen hauptsächlich kationische Al-Ox-Spezies vor. Die prozentualen Anteile beider Methoden stimmen gut überein. Bei GEOCHEM tritt bei einem molaren Verhältnis von 1 zudem noch die monoanionische Ox-Spezies (AlOx_2^-) auf. Diese können im Experiment erst bei höherem Oxalatanteil in den Standards (Ox:Al >1) detektiert werden. Bei der AlOx_3^{3-} -Spezies errechnet GEOCHEM einen viel höheren Anteil als er auf anionenchromatographischen Wege bei 20 °C bestimmt wird. Diese Diskrepanz lässt sich eindeutig auf die Speziesdesintegration während der chromatographischen Trennung zurückführen. Dieses soll anhand der Abbildung 6-18 genauer erklärt werden. Bei den Messtemperaturen von 10, 30 und 40 °C wurden lediglich Ox-Al-Standards mit molaren Verhältnissen von 1, 25 und 100 untersucht, weil zum einen die interessierenden anionischen Ox-Spezies erst ab einem äquimolaren Verhältnis in Modellösungen zu erwarten sind und um zum anderen den Messaufwand in einem überschaubaren Rahmen zu halten.

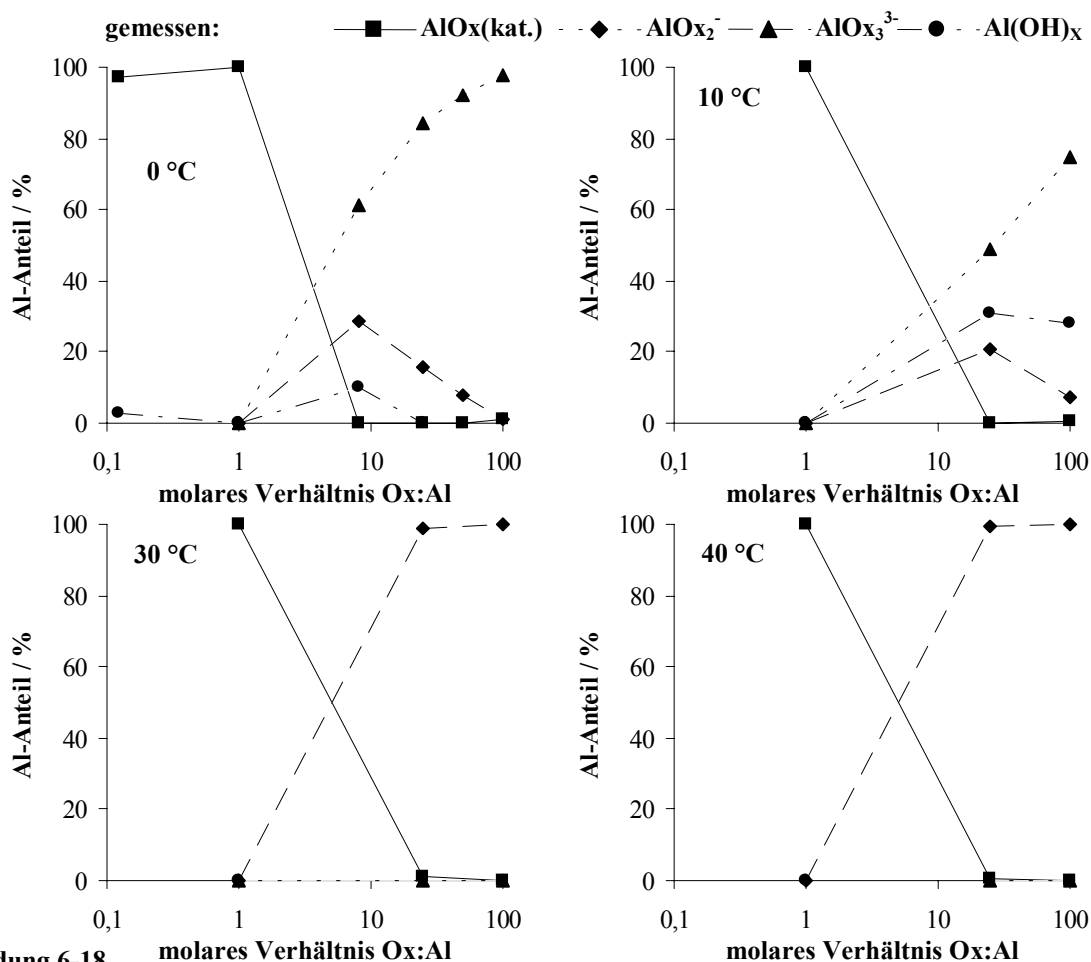


Abbildung 6-18.

Anionenchromatographisch bestimmte Al-Ox-Speziesverteilungen bei 0 °C, 10 °C, 30 °C und 40 °C für pH-Wert 3 ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Im Vergleich zu den Messungen bei 20 °C nimmt der Anteil der AlOx_3^{3-} -Spezies bei Verringerung der Messtemperatur kontinuierlich zu. So detektiert man beispielsweise bei einem 100 fachen Überschuss an Ox in den Modellstandards bei 10 °C schon einen Anteil von ~50 %, der sogar bei 0 °C auf über 90 % ansteigt. Die Wechselwirkungen der höher komplexierten Al-Ox-Spezies (AlOx_3^{3-}) mit dem Austauschermaterial ist ein Grund der auftretenden Speziesdesintegration, d.h. es wird in der Al-Ligandensphäre ein Oxalation gegen zwei Wassermoleküle ausgetauscht (Abbildung 6-19).

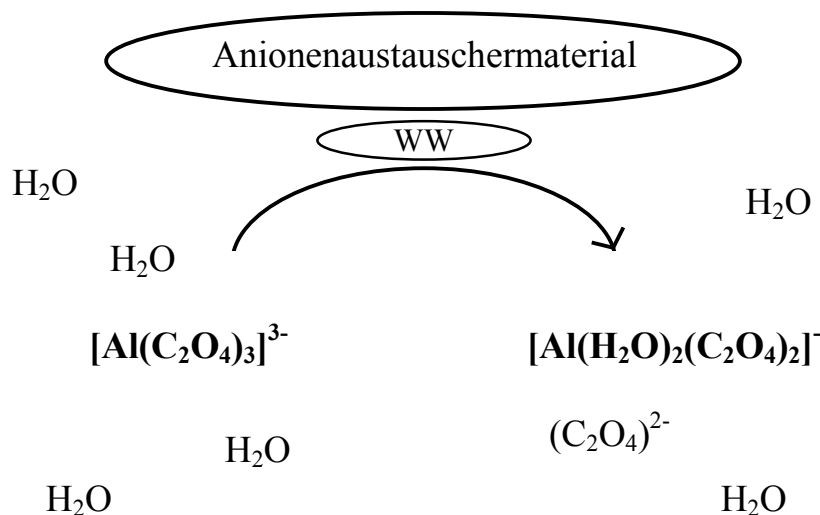


Abbildung 6-19.

Schematische Darstellung der Al-Ox-Speziesdesintegration.

Einer weiterer Grund für die beobachtbaren Speziesdesintegrationen ist in einem reinen Verdünnungseffekt der Probe auf der Säule zu sehen. Sobald die Probe die Trennsäule erreicht, wird sie zwangsweise durch das größere Volumen in der Säule verdünnt. Dadurch wird der Ligandenaustauschprozess von Oxalationen gegen Wassermoleküle, die dann durch den Eluenten im Überschuss vorhanden sind, gefördert. Dieses Phänomen kann man mit dem Begriff der räumlichen Separation der Spezies auf der Trennstrecke beschreiben.

Diese Wechselwirkungen bzw. die Geschwindigkeit des Ligandenaustausches sind temperaturabhängig, d.h. eine prozentuale Abnahme des AlOx_2^- -Anteils bei Temperaturen kleiner 20 °C tritt ein. Durch tiefere Messtemperaturen kann man somit einer Speziesdesintegration entgegenwirken. In Analogie hierzu werden bei einer Temperaturerhöhung (>20 °C) vermehrt die monoanionischen Al-Ox-Spezies gebildet bzw. detektiert (Abbildung 6-18, unten).

Betrachtet man nun die Al-Ox-Speziesverteilungen bei einem pH-Wert von 4, so ist sowohl bei den anionenchromatographisch bestimmten als auch bei den berechneten Ergebnissen kein gravierender Unterschied zu den Speziesmuster bei pH-Wert 3 zu erkennen (Abbildung 6-20). Bei den kalkulierten Speziesverteilungen treten als einziger Unterschied bei einem molaren Verhältnis von Ox:Al von 0,125 die Al(OH)_x -Spezies auf. Man detektiert im Vergleich auch bei einem pH-Wert 4 in den Modellösungen einen höheren prozentualen Anteil der AlOx_2^- -Spezies und einen geringeren prozentualen Anteil der AlOx_3^{3-} -Spezies.

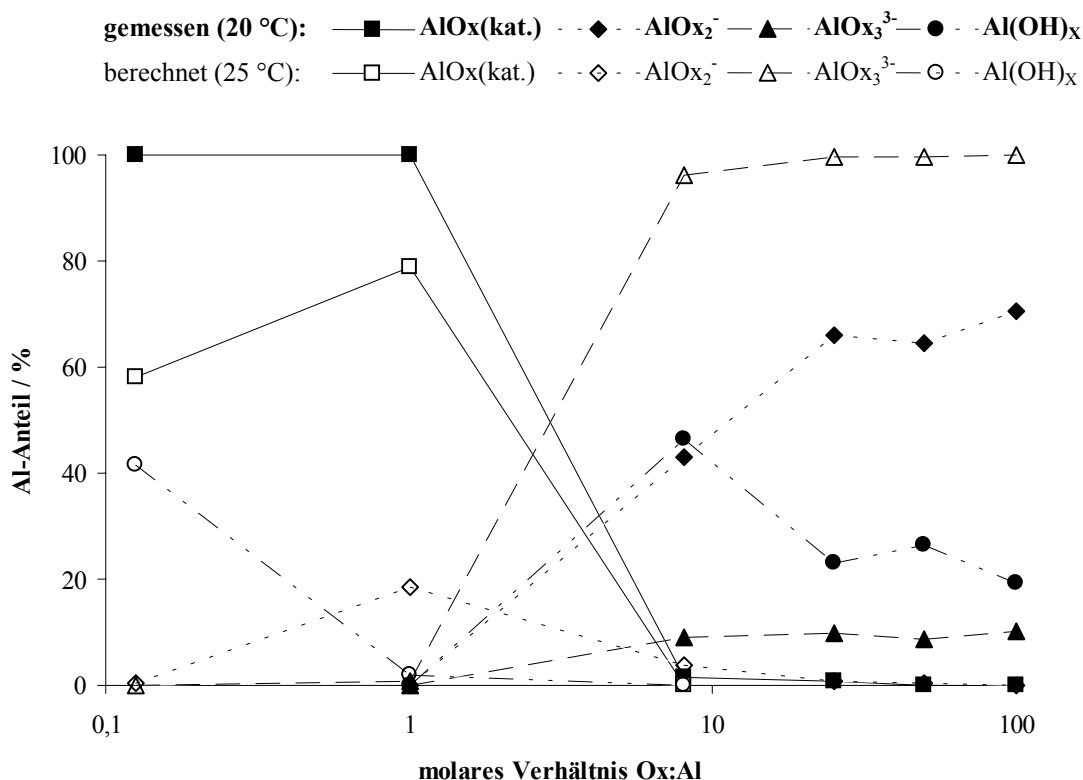


Abbildung 6-20.

Vergleich der anionenchromatographisch bestimmten (20 °C) mit den berechneten (25 °C) Al-Ox-Speziesverteilungen für pH-Wert 4 ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

In Analogie zu pH-Wert 3 sind diese Unterschiede wieder auf die Desintegration der Spezies in Abhängigkeit der Temperatur zurückzuführen. Bei Temperaturen kleiner 20 °C werden neben den kationischen Al-Ox-Spezies hauptsächlich die AlOx_3^{3-} -Spezies detektiert. Erhöht man die Messtemperatur auf über 20 °C so liegen dann ab einem äquimolaren Ox:Al-Verhältnis nur noch die monoanionischen Al-Ox-Spezies vor (Abbildung 6-21).

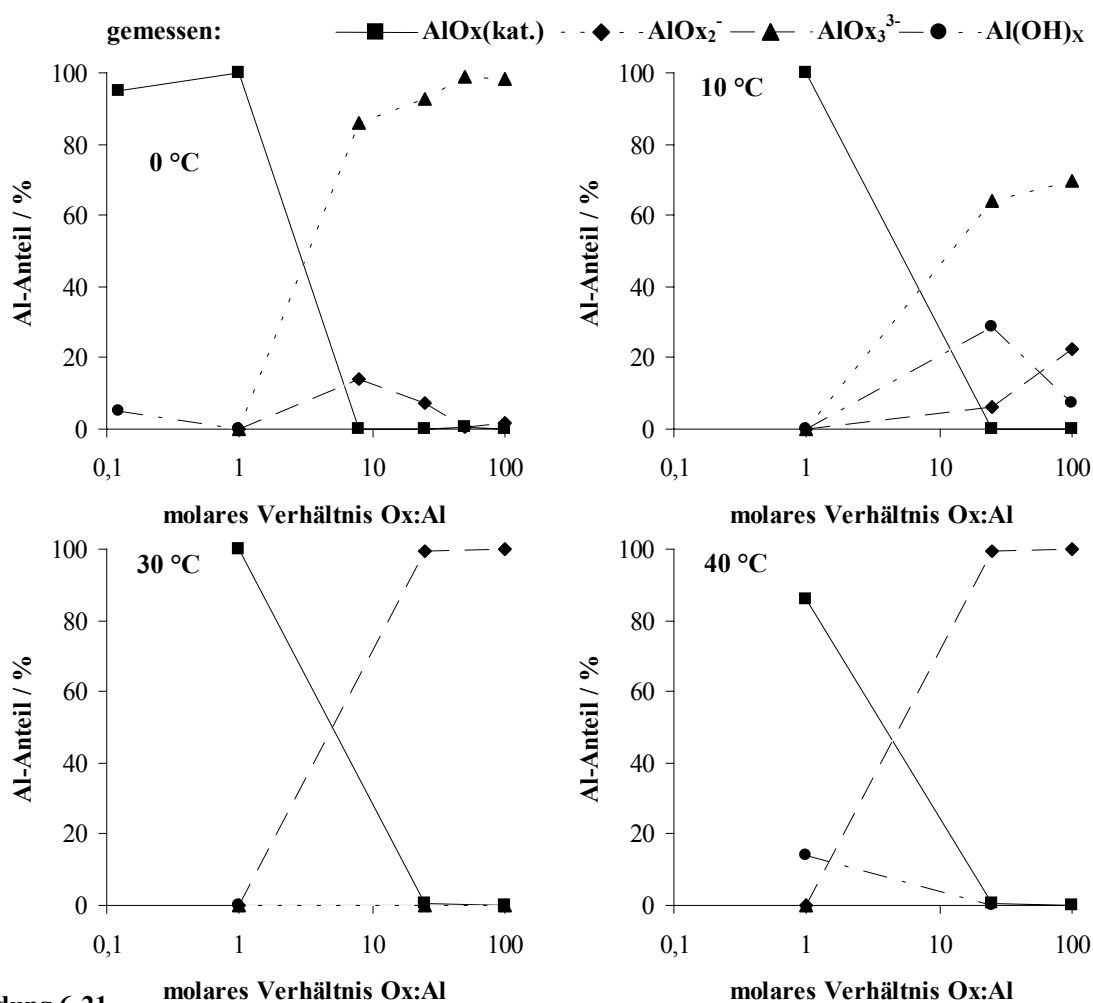


Abbildung 6-21.

Anionenchromatographisch bestimmte Al-Ox-Speziesverteilungen bei 0 °C, 10 °C, 30 °C und 40 °C für pH-Wert 4 ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Bei pH-Wert 5 treten in den Speziesmuster bei molaren Verhältnissen kleiner 8 die Al(OH)_x -Spezies auf (Abbildung 6-22). Im Vergleich zu GEOCHEM ist der experimentell bestimmte Anteil an Al(OH)_x -Spezies bei 20 °C geringer. Die auftretende Differenz ist auf das Vorhandensein von anionischen Al-Ox-Spezies (AlOx_3^{3-} , AlOx_2^-) zurückzuführen. Ab einem Oxalatüberschuss von 8 entspricht die Summe der gemessenen Anteile der AlOx_2^- - und AlOx_3^{3-} -Spezies annähernd dem kalkulierten Anteil der AlOx_3^{3-} -Spezies. Auch dieser Sachverhalt lässt sich mit der Speziesdesintegration erklären. Durch die räumliche Separation auf der Trennstrecke und die Wechselwirkungen während des chromatographischen Trennprozesses von Analytion (hier AlOx_3^{3-}) mit dem Anionenaustauschmaterial wird durch den Austausch von einem Oxalation in der Ligandensphäre von Al gegen zwei Wassermoleküle anstelle des Analytions die AlOx_2^- -Spezies detektiert.

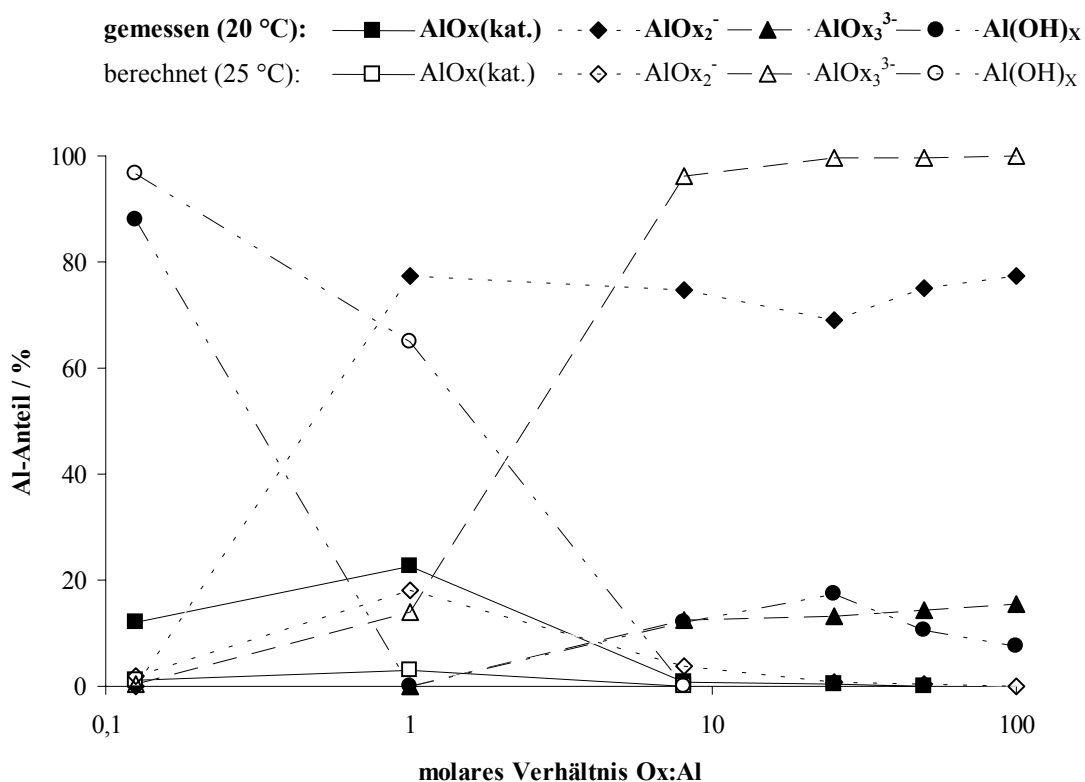


Abbildung 6-22.

Vergleich der anionenchromatographisch bestimmten (20 °C) mit den berechneten (25 °C) Al-Ox-Speziesverteilungen für pH-Wert 5 ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Die Kinetik dieses Austausches ist temperaturabhängig. Bei Verringerung der Messtemperatur nimmt der prozentuale Anteil von AlOx_3^{3-} sukzessive zu, wohingegen sich der Anteil der monoanionischen Spezies verringert (Abbildung 6-23 a).

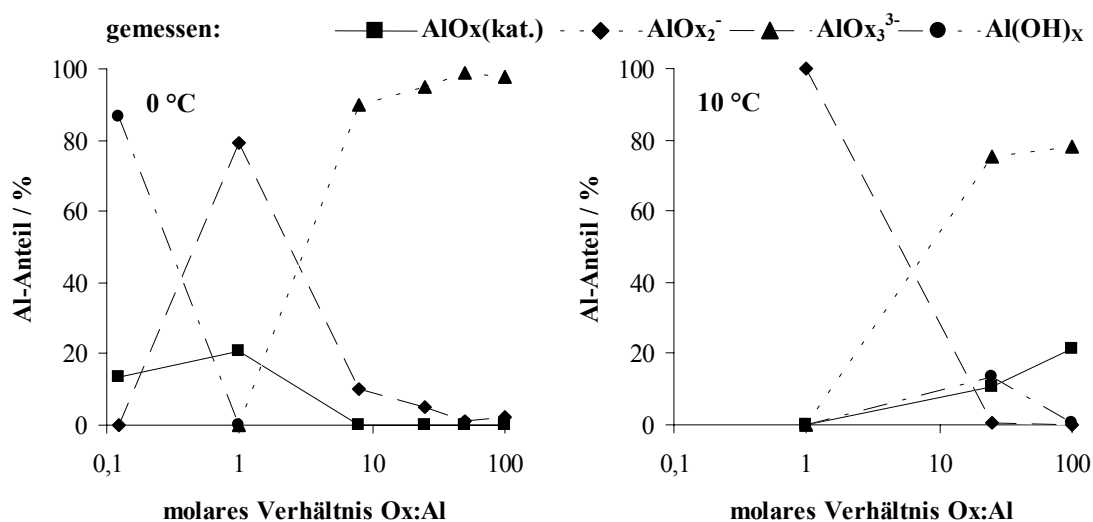


Abbildung 6-23 a.

Anionenchromatographisch bestimmte Al-Ox-Speziesverteilungen bei 0 °C und 10 °C für pH-Wert 5 ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

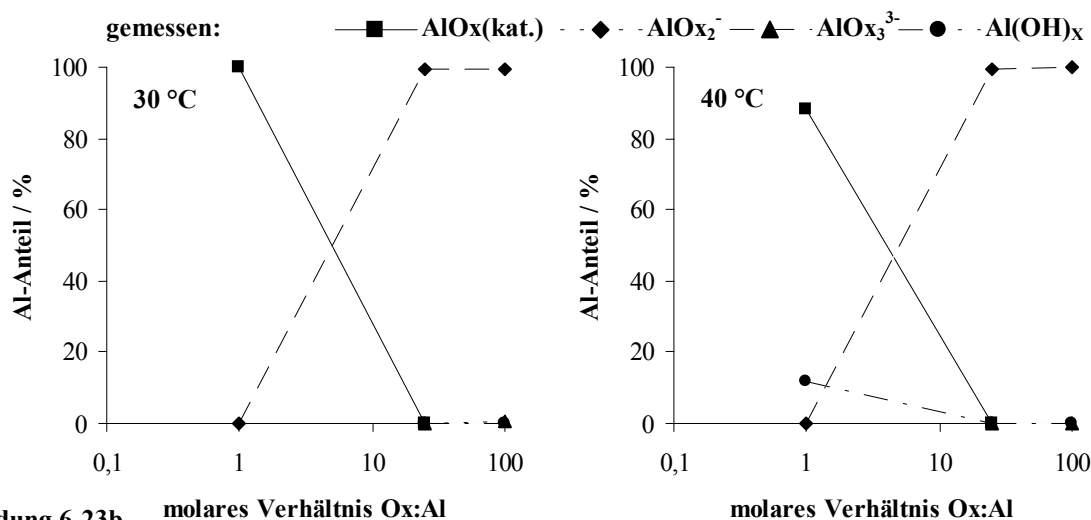


Abbildung 6-23b. molares Verhältnis Ox:Al

Anionenchromatographisch bestimmte Al-Ox-Speziesverteilungen bei 30 °C und 40 °C für pH-Wert 5 ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Dieser oben beschriebene Prozess dreht sich bei einer Erhöhung der Temperatur um, was auch auf eine kinetische Steuerung des Austauschvorgangs in der Ligandensphäre von Al spricht (Abbildung 6-23 b). Die experimentell bestimmten und berechneten Speziesverteilungen bei pH-Wert 6 sind mit denen von pH-Wert 5 vergleichbar (Abbildung 6-24).

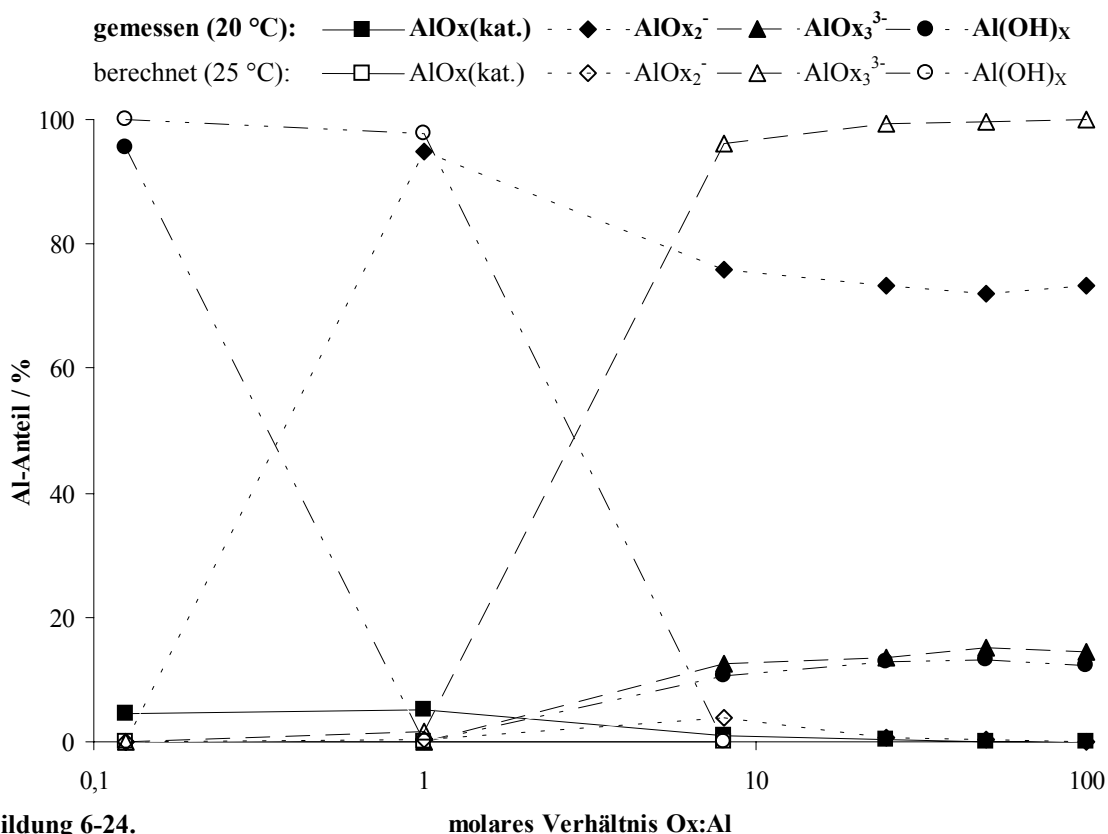


Abbildung 6-24.

Vergleich der anionenchromatographisch bestimmten (20 °C) mit den berechneten (25 °C) Al-Ox-Speziesverteilungen für pH-Wert 6 ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Bei höheren Al-Anteilen kommt es wieder zur ausschließlichen Bildung von Hydroxy-Spezies (Al(OH)_x). Bei der Erhöhung des Oxalatanteils in den Modellstandards lassen sich beide anionischen Al-Ox-Spezies detektieren. Hingegen liegt laut den GEOCHEM-Berechnungen ab einem molaren Verhältnis Ox:Al größer 1 nur noch die AlOx_3^{3-} -Spezies vor. Somit findet man die oben beschriebene Speziesdesintegration auch bei einem pH-Wert von 6. Dies lässt sich durch die Variation der Messtemperatur belegen (Abbildung 6-25).

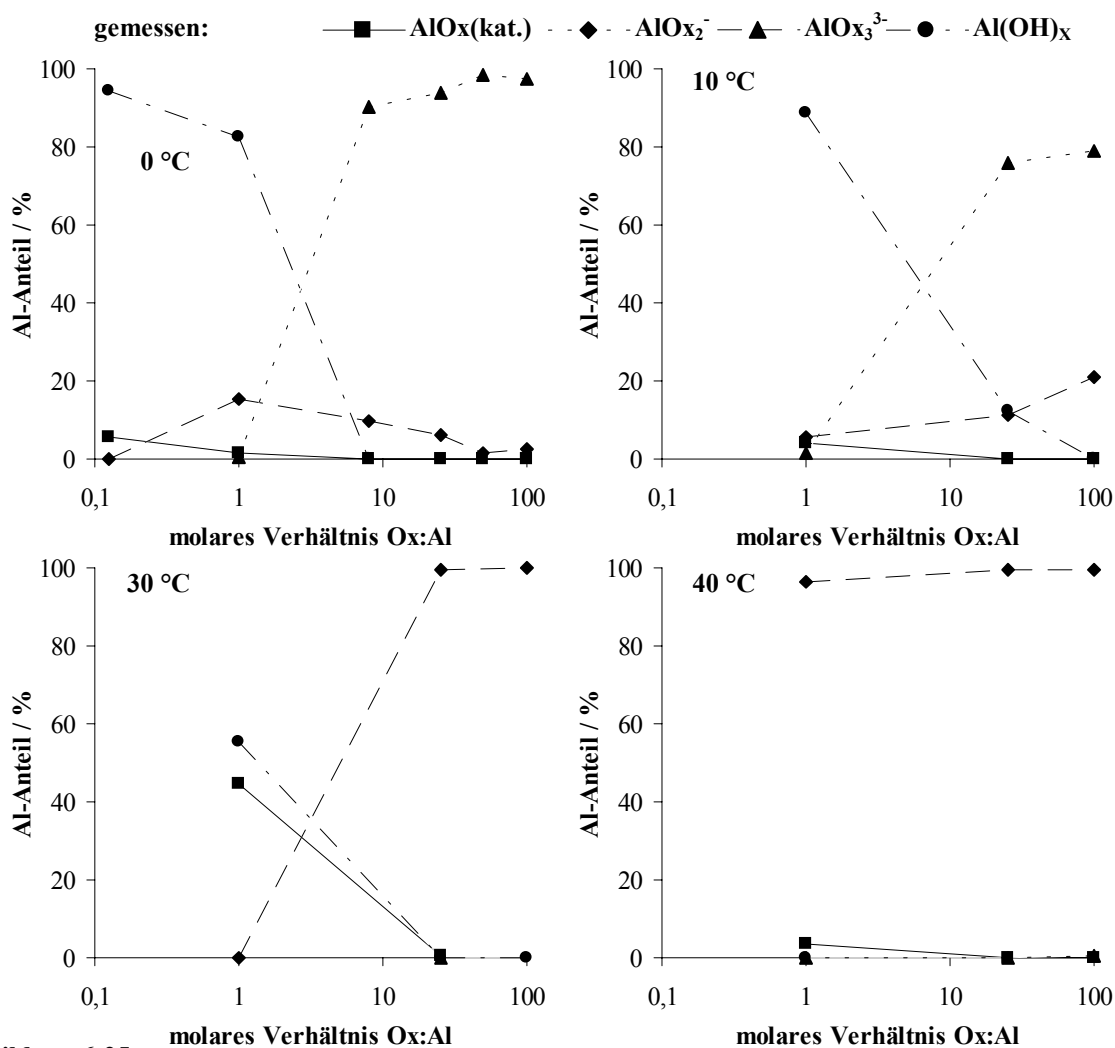


Abbildung 6-25.

Anionenchromatographisch bestimmte Al-Ox-Speziesverteilungen bei 0 °C, 10 °C, 30 °C und 40 °C für pH-Wert 6 ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Bei tieferen Temperaturen ($<20 \text{ °C}$) werden im Einklang mit GEOCHEM bei einem Oxalatüberschuss in den Lösungen hauptsächlich die AlOx_3^{3-} -Spezies gefunden. Bei Erhöhung der Messtemperatur auf über 20 °C dominiert die monoanionische Al-Ox-Spezies das Speziesmuster, die AlOx_3^{3-} -Spezies wird nicht mehr detektiert.

Zusammenfassend soll die bei dem Al-Ox-System auftretenden Speziesdesintegrationen anhand der Chromatogramme in Abbildung 6-26 veranschaulicht werden.

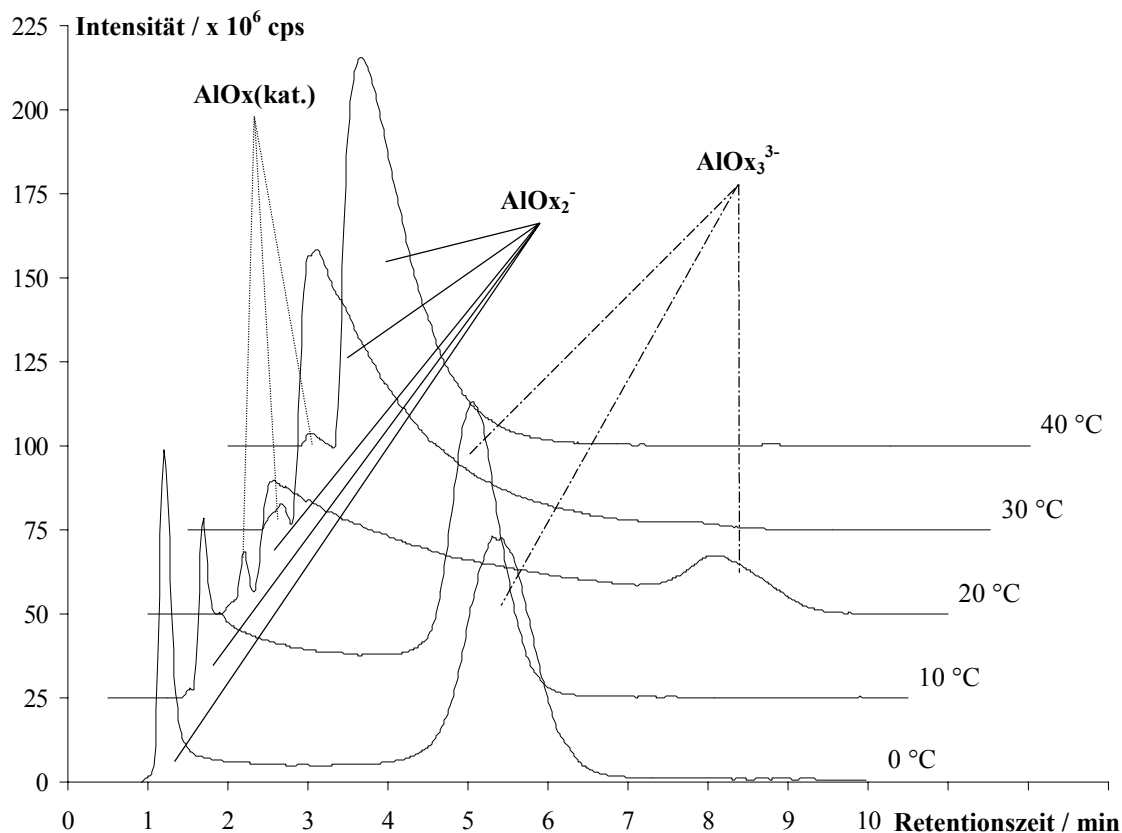


Abbildung 6-26.

Anionenchromatogramme von dem Modellstandard Ox:Al 25:1 pH-Wert 3 im Temperaturintervall 0...40 °C (10 mg L⁻¹ Al, I ≅ 0,006 mol L⁻¹). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Die kationischen Al-Ox-Spezies werden Totvolumen ($t_R = 1,11$ min) beobachtet. Sie unterliegen als Kationen keinem Anionenaustauschprozess und können deshalb die Trennsäule ohne retardiert zu werden verlassen. Nach $\sim 1,33$ min werden bei allen Messtemperaturen die AlOx_2^- -Spezies detektiert. Die Peaks zeigen alle ein starkes Tailing, was auf die Desintegration der AlOx_3^{3-} -Spezies zurückzuführen ist. In Analogie hierzu zeigen die Peaks der höher negativ geladen Al-Ox-Spezies ($t_R = 4,33 \dots 6,17$ min) bei Temperaturen kleiner 30 °C ein Fronting. Mathematisch lassen sich die auftretende Peakasymmetrien folgendermaßen erklären. Im Idealfall stellt ein Peak in einem Chromatogramm eine Gauß-Verteilung dar. Sie kommt durch Diffusionsprozesse und unvollständige Gleichgewichtseinstellungen zwischen stationärer und mobiler Phase zustande. Reagieren nun beide Spezies im Idealfall nach einer Reaktion erster Ordnung miteinander, so lassen sich die Peakformen durch eine Überlagerung einer Gauß- und Exponentialfunktion beschreiben, weil die Konzentration einer Substanz bei einer Reaktion erster Ordnung exponentiell von der Zeit

abhängt [11]. Diese Überlagerungen führen dann zu den beobachteten Peakasymmetrien. Reagieren die Spezies nicht nach einer Reaktion erster Ordnung miteinander, überlagern sich komplexere mathematische Funktionen mit einer Gauß-Funktion. Aber auch in diesem Fall werden dann unsymmetrische Peaks detektiert. Mit Hilfe dieses mathematischen Modells lassen sich die Speziesdesintegrationen im Al-Ox-Modellsystem erklären. Jedoch kann an dieser Stelle keine Aussage darüber getroffen nach welchem Reaktionsgesetz die Spezies miteinander reagieren.

6.3.2 Das Aluminium-Succinat-System

Obwohl die Bernsteinsäure wie die Oxalsäure zur Reihe der Dicarbonsäuren gehört, konnten in der Literatur keine Stabilitätskonstanten für mögliche anionische Al-Suc-Spezies gefunden werden. Dieses könnte darauf hindeuten, dass die anionischen Spezies in wässrigen Lösungen nicht stabil sind. Dies wird auch durch die Ergebnisse aus Kapitel 6.1.2.3 bestätigt (siehe Abbildung 6-9). Deshalb umfasste die Programmierung die thermodynamischen Stabilitätskonstanten aus Tabelle 6-10 [31]:

Tabelle 6-10.

Thermodynamische Stabilitätskonstanten für das Al-Suc-Modellsysteme [31].

Stabilitätskonstante	Wert
$K_{S1} (H_2Suc)$	5,6
$K_{S2} (HSuc^-)$	9,9
$K (AlSuc(OH))$	1,1
$K (AlSuc^+)$	4,8
$K (AlHSuc^{2+})$	7,9

Für das Al-Suc-System berechnet GEOCHEM folgende Spezies: $Al(OH)Suc$, $AlSuc^+$, $AlHSuc^{2+}$, Al^{3+} , $Al(OH)_L$ und $Al(OH)_S$.

In Analogie zum Al-Ox-System werden auch die Summenparameter $Al(OH)_X$ (alle löslichen Al-Hydroxy- und Festphasen-Hydroxy-Spezies) und $AlSuc(kat.)$ (alle kationischen Al-Suc-Spezies und freies Al) definiert. Desweiteren gelten auch die dort getroffenen Aussagen über die quantitative Auswertung der Chromatogramme, die graphische Darstellung der Ergebnisse und die Durchführung des Messungen (vergl. Kapitel 6.3.1).

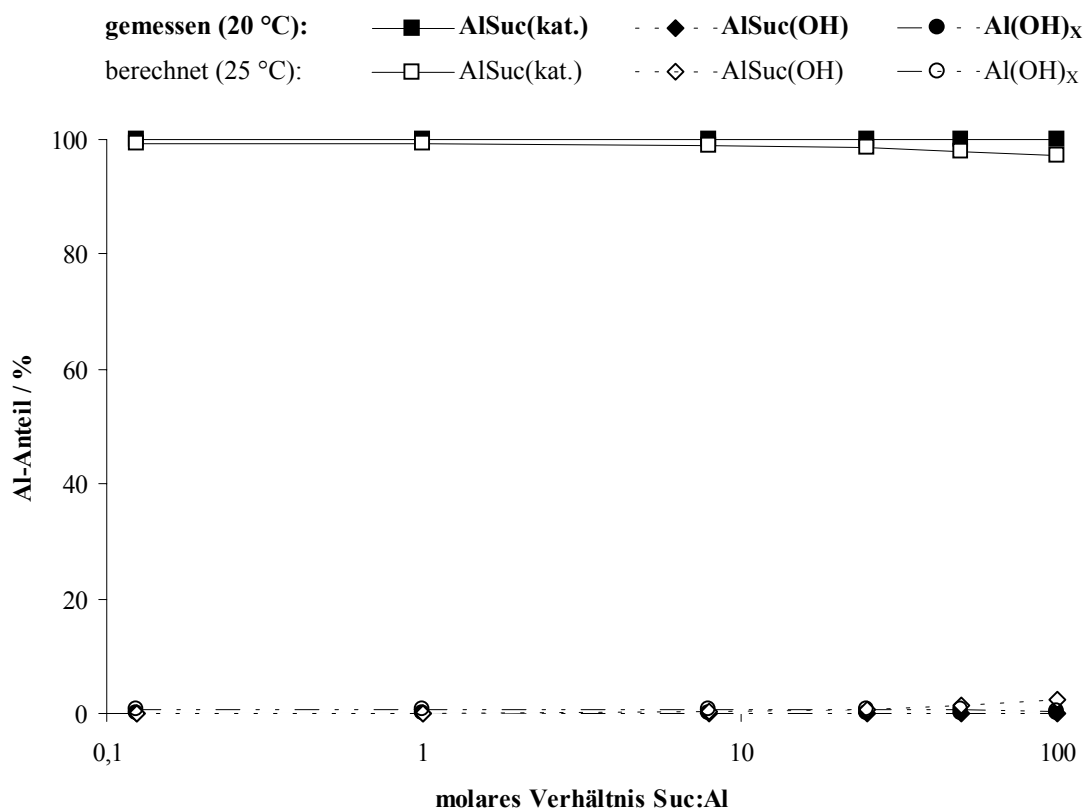


Abbildung 6-27.

Vergleich der anionenchromatographisch bestimmten (20 °C) mit den berechneten (25 °C) Al-Suc-Speziesverteilungen für pH-Wert 3 (10 mg L^{-1} Al, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

In Abbildung 6-27 sieht man eine Gegenüberstellung von experimentell erhaltenen (20 °C) und berechneten (25 °C) Al-Suc-Speziesverteilungen für das Modellsystem mit pH-Wert 3. Hier sieht man die vollständige Übereinstimmung beider Speziierungsmethoden. Es konnte in beiden Fällen ausschließlich die kationischen Al-Spezies nachgewiesen werden. Hieran ändert sich auch nichts, wenn die Messtemperatur variiert wird (Abbildung 6-28 a und b).

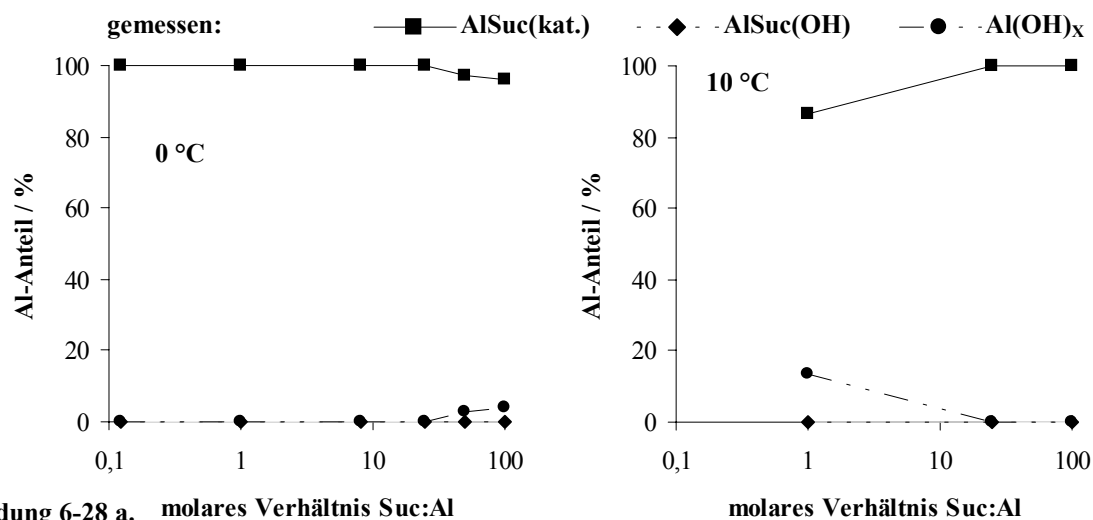


Abbildung 6-28 a. molares Verhältnis Suc:Al

Anionenchromatographisch bestimmte Al-Suc-Speziesverteilungen bei 0 °C und 10 °C für pH-Wert 3 (10 mg L^{-1} Al, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

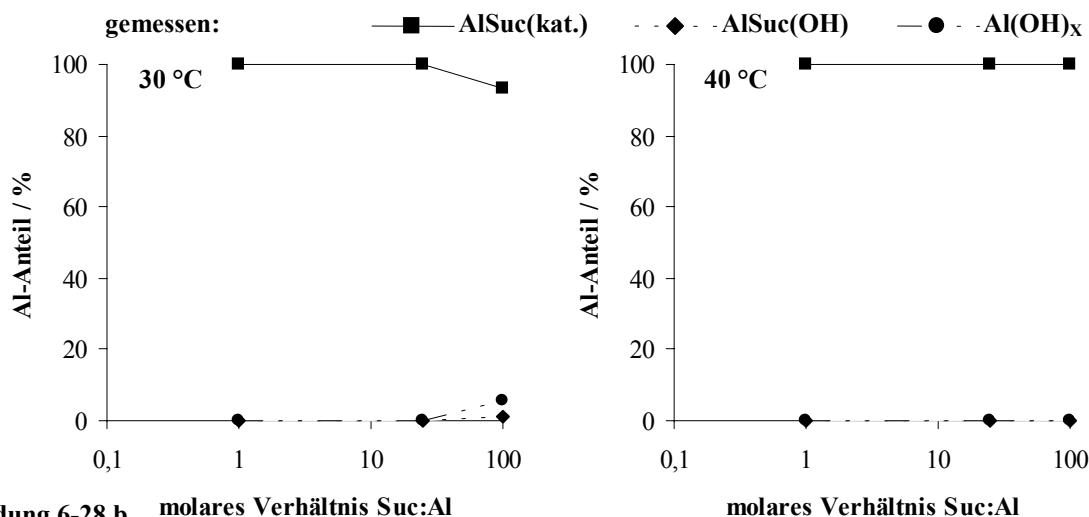


Abbildung 6-28 b. molares Verhältnis Suc:Al

Anionenchromatographisch bestimmte Al-Suc-Speziesverteilungen bei 30 °C und 40 °C für pH-Wert 3 ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Die berechneten Al-Suc-Speziesmuster bei pH-Wert 4 und 25 °C weisen ab einem molaren Verhältnis von 1 neben den kationischen Al-Suc-Spezies zusätzlich die neutralen Al(OH)Suc-Spezies auf. Ferner tritt bei molaren Verhältnissen kleiner 8 die Al(OH)_x-Spezies auf (Abbildung 6-29). Diese werden auch auf anionenchromatographischen Wege bei 20 °C detektiert. Jedoch ist ihr prozentualer Anteil geringer. Die kationischen Spezies erstrecken sich bei dieser Messtemperatur über den gesamten untersuchten Verhältnisbereich.

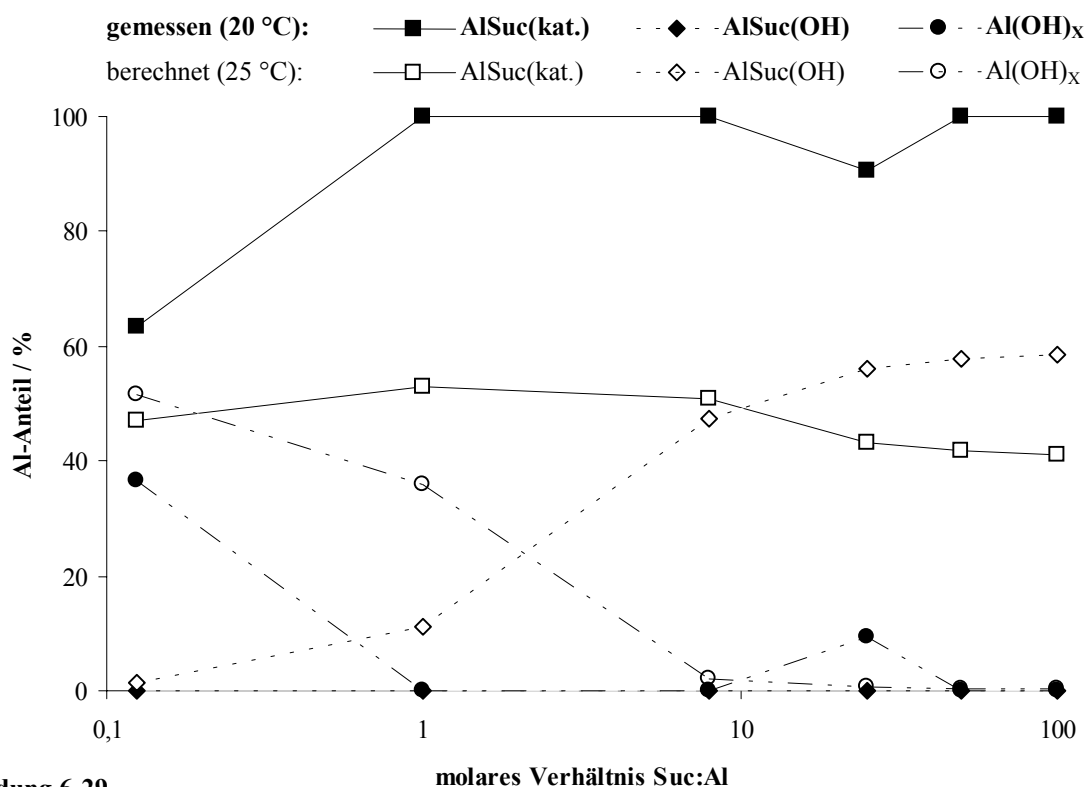


Abbildung 6-29.

Vergleich der anionenchromatographisch bestimmten (20 °C) mit den berechneten (25 °C) Al-Suc-Speziesverteilungen für pH-Wert 4 ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Das bei einer Messtemperatur von 20 °C ausschließlich die kationischen Spezies detektiert werden, deutet auch hier auf eine Speziesdesintegration hin, d.h. durch die Wechselwirkungen mit dem Austauschmaterial und die räumliche Separation auf der Trennstrecke werden die Gleichgewichte zugunsten dieser Spezies verschoben. Auf den ersten Blick wird diese Aussage auch durch die Messungen bei 0 und 10 °C bestätigt (Abbildung 6-30, oben).

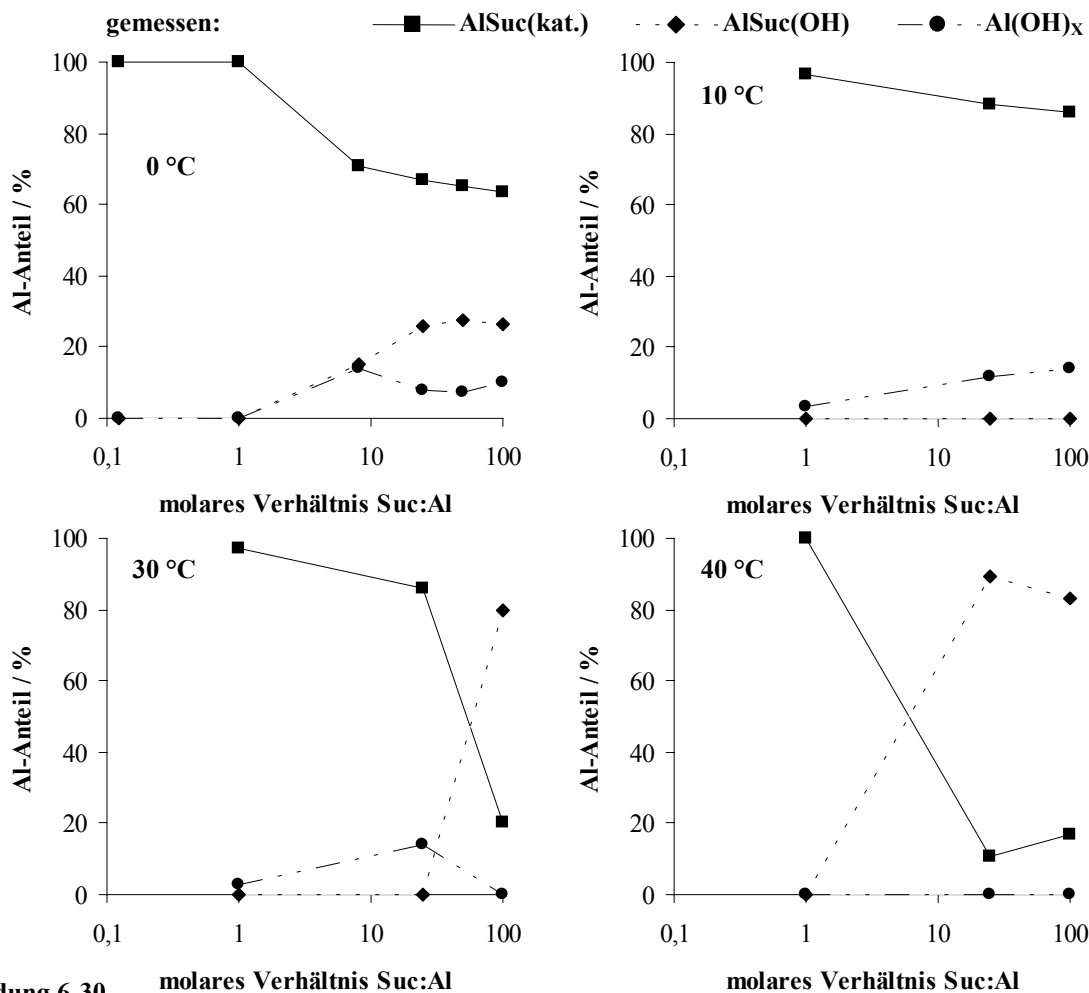


Abbildung 6-30. molares Verhältnis Suc:Al molares Verhältnis Suc:Al
Anionenchromatographisch bestimmte Al-Suc-Speziesverteilungen bei 0 °C, 10 °C, 30 °C und 40 °C für pH-Wert 4 ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Ab einem molaren Verhältnis von 1 nimmt bei gleichzeitiger Abnahme des Anteils der kationischen Spezies bei 0 °C der prozentuale Anteil der Al(OH)Suc zu. Betrachtet man jedoch den unteren Teil der Abbildung 6-30 so ist ein analoger Verlauf bei Temperaturen größer 20 °C zu erkennen, d.h. auch hier ist ein Anstieg der Al(OH)Suc-Spezies zu beobachten, der sogar hier noch höher ist als bei tieferen Temperaturen. Dieser Sachverhalt lässt sich nicht mit einer möglichen Speziesdesintegration erklären, weil kein eindeutiger Einfluss der Temperatur der anionenchromatographischen Trennung auf die beobachteten

Speziesverteilungen vorliegt. In diesem Fall werden die Al-Suc-Speziesgleichgewichte in unbekannter Weise beeinflusst.

Vergleicht man die Speziesverteilungen bei pH-Wert 5, so erkennt man, dass bei molaren Verhältnissen kleiner 25 die Summe der bei 20 °C experimentell bestimmten Al(OH)_x - und AlSuc(kat.) dem bei 25 °C berechneten Anteil der Al(OH)_x -Spezies entspricht. Ist das Verhältnis von Suc:Al in den Modellösungen 25 oder größer, liefern beide Speziierungsmethoden nahezu identische Ergebnisse. In beiden Fällen liegen neben einem geringen Anteil an kationischen Al-Suc-Spezies hauptsächlich die neutralen Spezies vor (Abbildung 6-31).

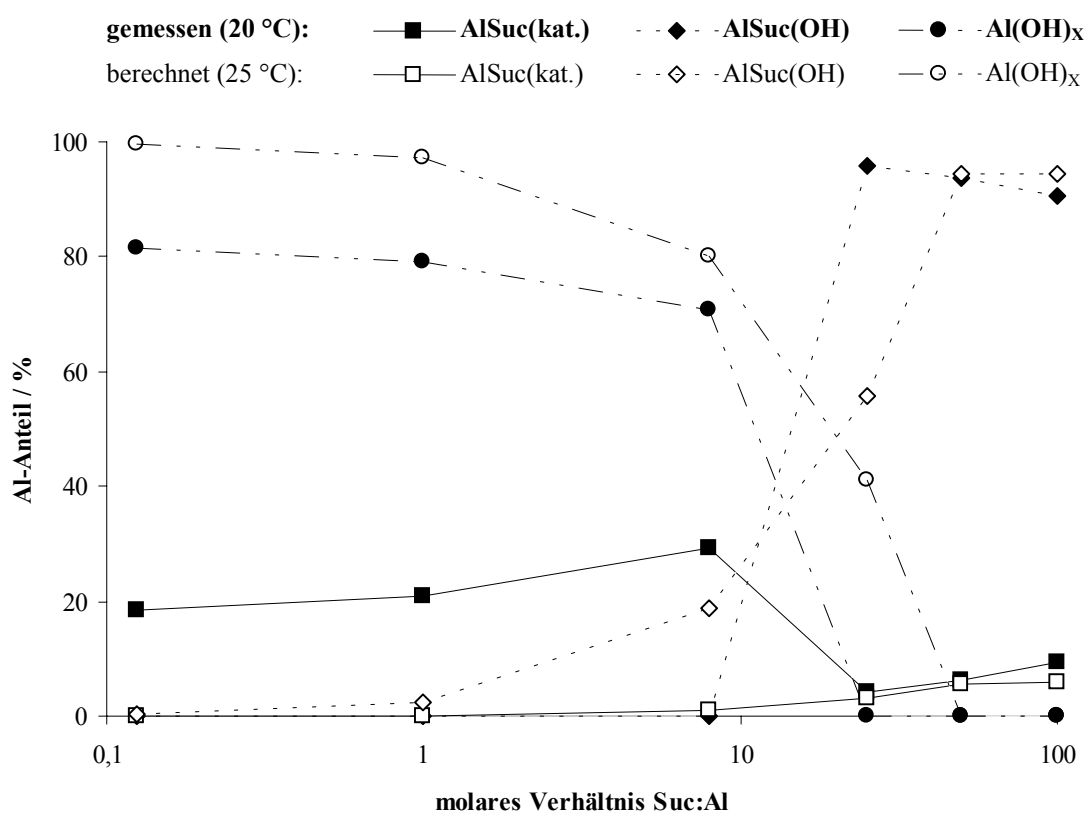


Abbildung 6-31.

Vergleich der anionenchromatographisch bestimmten (20 °C) mit den berechneten (25 °C) Al-Suc-Speziesverteilungen für pH-Wert 5 ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Bei einer Messtemperatur von 0 °C wird ab einem molaren Verhältnis größer 1 ein höherer prozentualer Anteil von Al(OH)Suc gemessen als bei 20 °C, d.h. durch tiefere Temperaturen wird der Austausch von Suc in der Ligandensphäre von Al zurückgedrängt. Somit wird vermehrt Al(OH)Suc und weniger Al(OH)_x detektiert (Abbildung 6-32, oben).

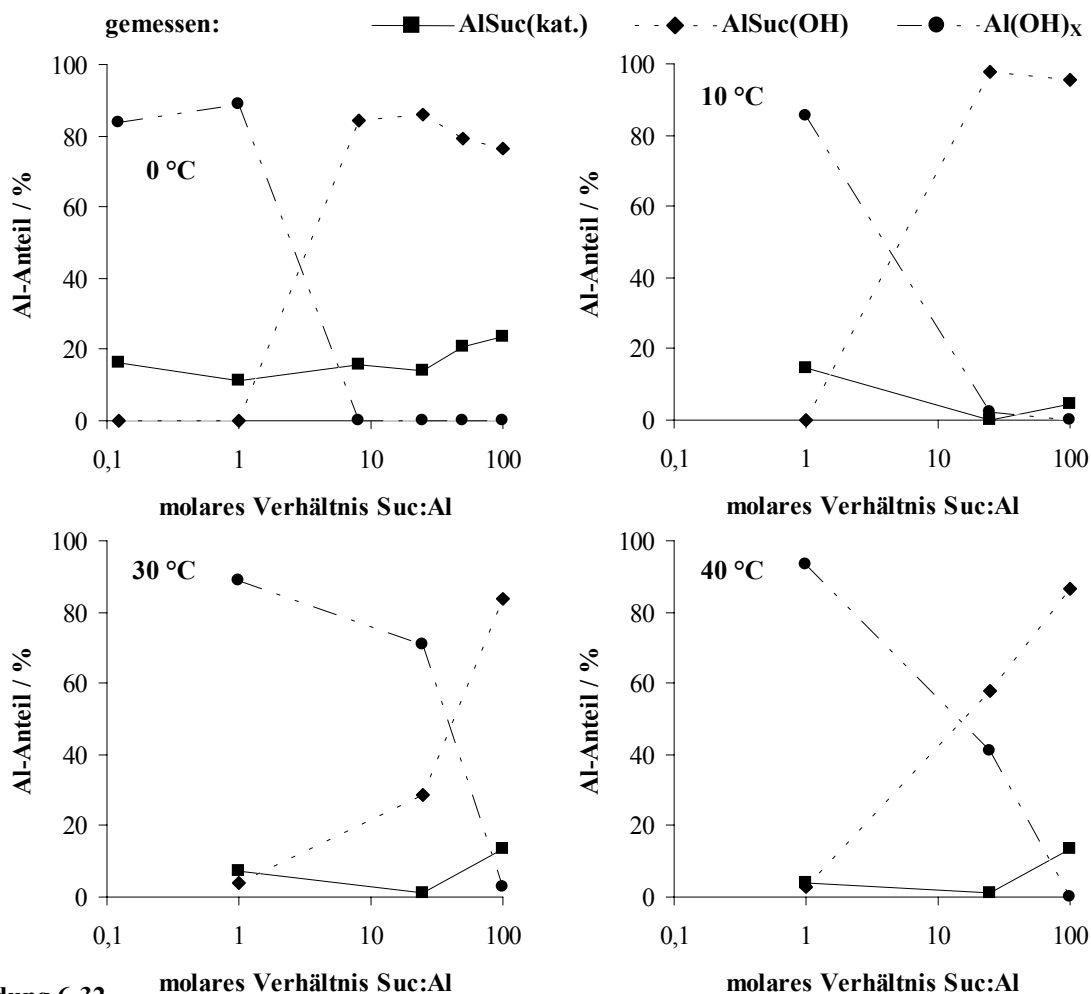


Abbildung 6-32.

Anionenchromatographisch bestimmte Al-Suc-Speziesverteilungen bei 0 °C, 10 °C, 30 °C und 40 °C für pH-Wert 5 ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Sobald die Messtemperatur auf 30 bzw. 40 °C erhöht wird, kehrt sich dieser Sachverhalt um. Mit Ausnahme des molaren Verhältnisses Suc:Al von 100:1 in den Modellösungen erhöht sich der Anteil der Al(OH)_x -Spezies, d.h. der Prozess des Succinataustausches wird gefördert (Abbildung 6-32, unten). In diesem Fall kann man eine Al(OH)Suc -Speziesdesintegration erkennen, weil ein eindeutiger Einfluss der Temperatur der anionenchromatographischen Trennung auf die beobachteten Speziesmuster detektiert wird.

Das berechnete Speziesmuster bei 25 °C und pH-Wert 6 weist ausschließlich die Al-Hydroxyspezies (Al(OH)_x) auf. Hingegen treten bei dem experimentell bestimmten Speziesverteilungen bei 20 °C zusätzlich die neutralen Al-Suc-Spezies auf, die ab einem molaren Verhältnis Suc:Al von 8 mit einem prozentualen Anteil von ~90 % vorliegen (Abbildung 6-33).

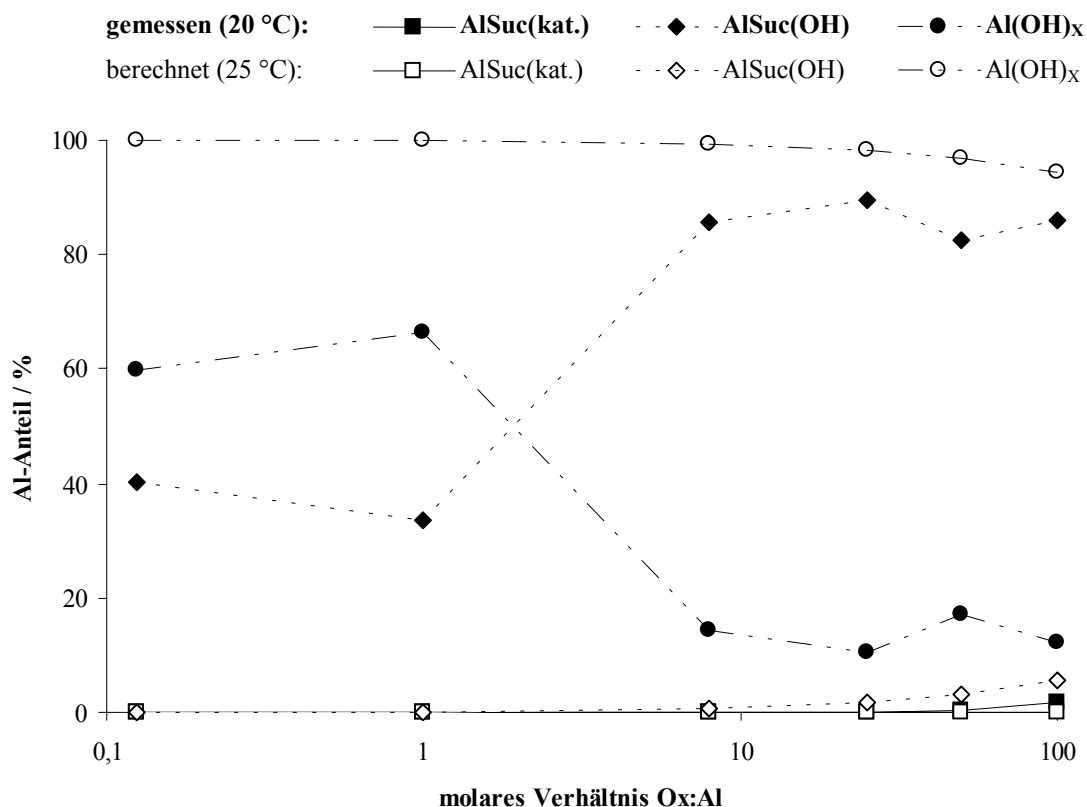


Abbildung 6-33.

Vergleich der anionenchromatographisch bestimmten (20 °C) mit den berechneten (25 °C) Al-Suc-Speziesverteilungen für pH-Wert 6 (10 mg L^{-1} Al, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Betrachtet man nun die Abhängigkeit der detektierten Speziesmuster von der Messtemperatur, so ist eine „gegenläufige“ Speziesdesintegration feststellbar (Abbildung 6-34 a und b).

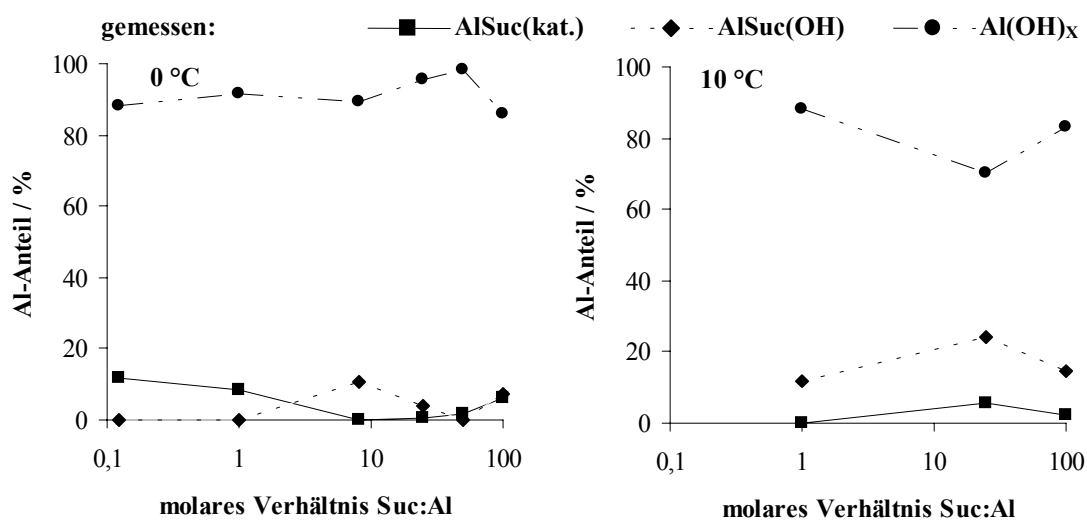


Abbildung 6-34 a.

Anionenchromatographisch bestimmte Al-Suc-Speziesverteilungen bei 0 °C und 10 °C für pH-Wert 6 (10 mg L^{-1} Al, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

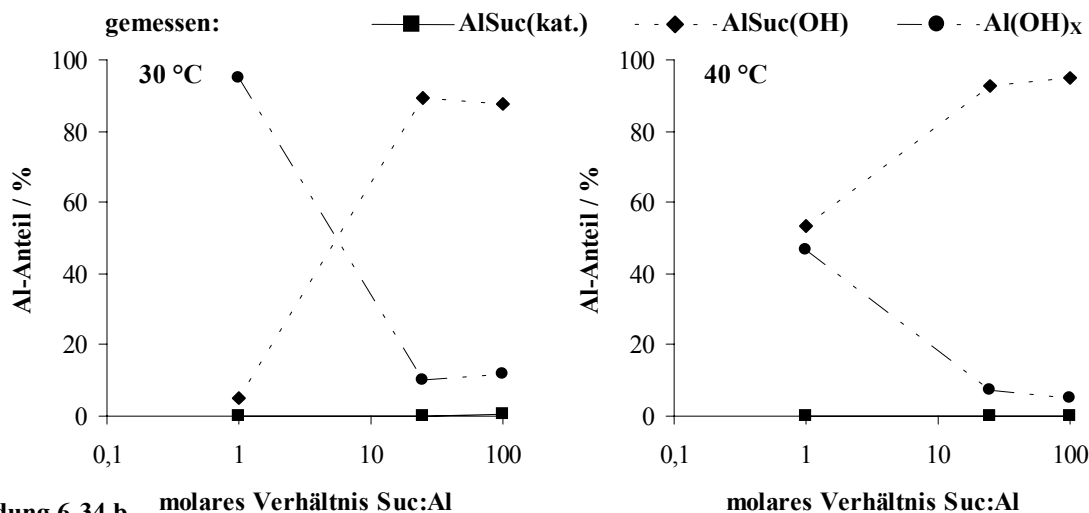


Abbildung 6-34 b. molares Verhältnis Suc:Al

Anionenchromatographisch bestimmte Al-Suc-Speziesverteilungen bei 30 °C und 40 °C für pH-Wert 6 ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Die neutralen Al-Suc-Spezies werden z.B. bei 0 °C fast gar nicht mehr detektiert, d.h. der Austausch von Suc in der Ligandensphäre von Al wird durch tiefere Temperaturen begünstigt. In Analogie hierzu werden bei Temperaturen größer 20 °C ab einem molaren Verhältnis Suc:Al von 1 hauptsächlich die Al(OH)Suc-Spezies gemessen. Hier wird also der Austausch durch höhere Temperaturen unterdrückt. Diese Speziesverteilungen stehen im Widerspruch zu den Ergebnissen bei pH-Wert 5, denn dort tritt genau ein gegenläufiger Einfluss der Messtemperatur auf.

Zusammenfassend wirken die Ergebnisse für das Al-Suc-System auf den ersten Blick nicht sehr einheitlich. Bei einem pH-Wert von 3 beeinflusst die Messtemperatur die Speziesverteilungen kaum. Die experimentell bestimmten Ergebnisse bei pH-Wert 4 zeigen keinen eindeutigen Einfluss der Temperatur der chromatographischen Trennung auf die Speziesmuster. Eine Speziesdesintegration, wie sie beim Al-Ox-System auftritt, ist bei einem pH-Wert 5 der Modellösungen von Al und Suc zu erkennen. Und bei den Untersuchungen beim Modellsystem mit pH-Wert 6 ist ein gegenläufiger Temperatureinfluss beobachtbar. Betrachtet man aber abschließend die Abbildung 6-35, die eine Gegenüberstellung der anionenchromatographisch bestimmten Al-Suc-Speziesverteilungen bei 0 °C mit den berechneten Ergebnissen zeigt, so sieht man, dass bei den pH-Werten von 4 und 5 eine semiquantitative und bei den pH-Werten 3 und 6 eine quantitative Übereinstimmung der Ergebnisse beider Speziierungsmethoden vorliegt.

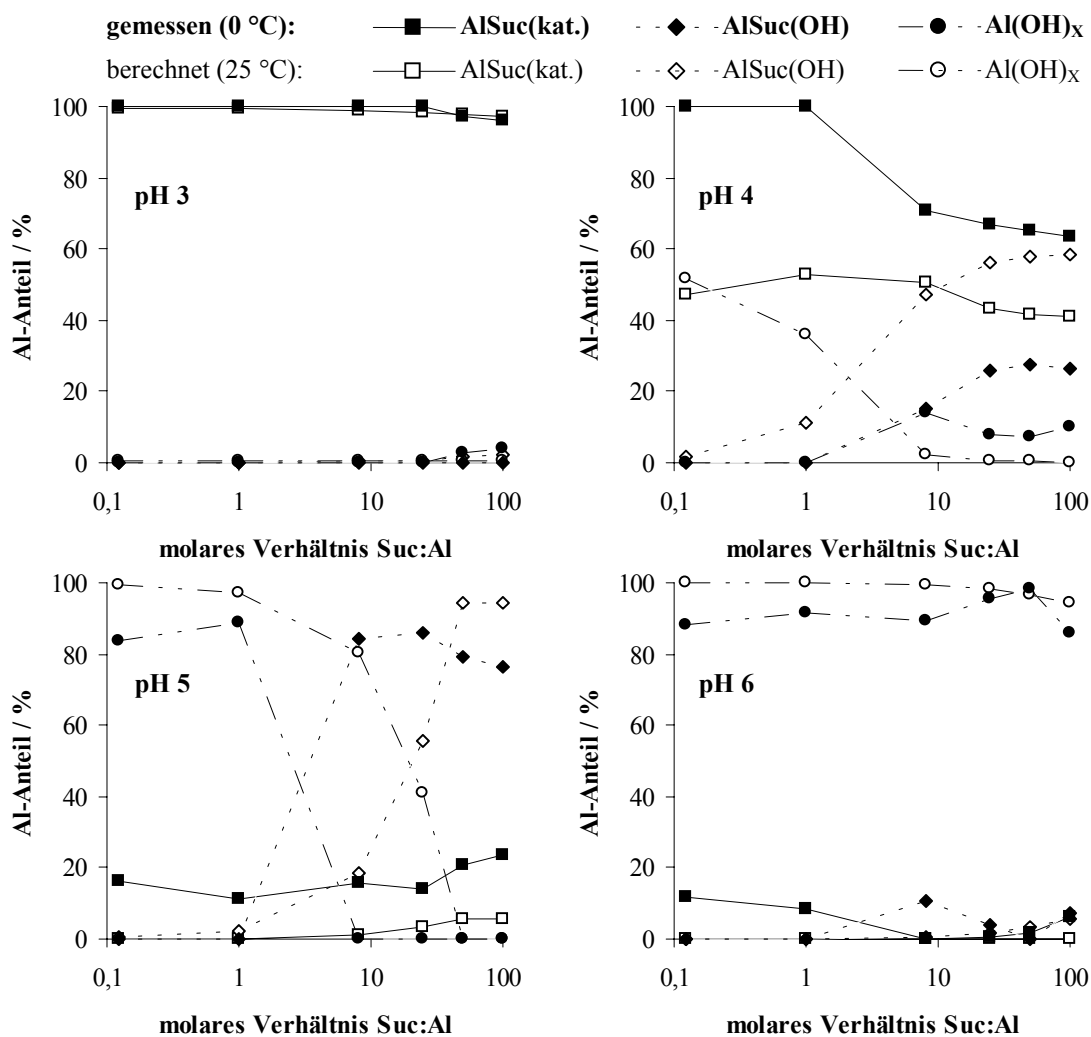


Abbildung 6-35.

Vergleich der anionenchromatographisch bestimmten (0 °C) mit den berechneten (25 °C) Al-Suc-Speziesverteilungen für die pH-Werte 3, 4, 5 und 6 ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Für die Untersuchungen an Realsystemen (vergl. Kapitel 7) ist aus den oben beschriebenen Gründen, eine Messtemperatur von 0 °C für vorliegende Al-Suc-Spezies als optimal anzusehen.

6.3.3 Das Aluminium-Citrat-System

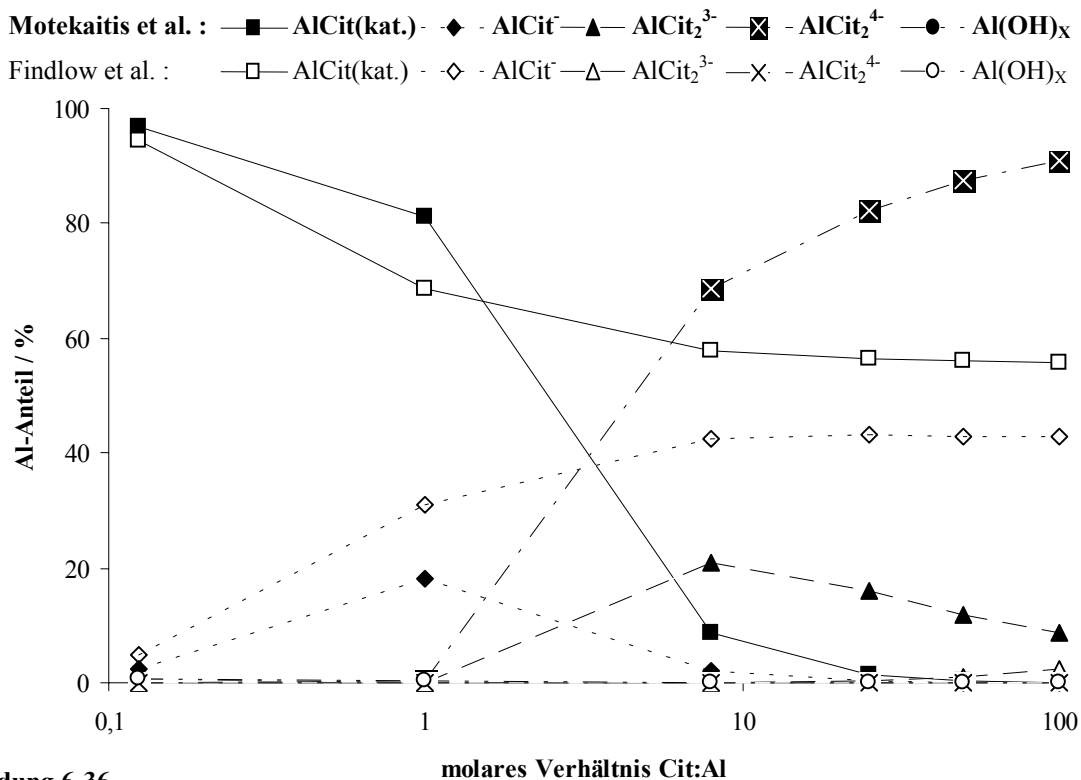
Als drittes und letztes Modellsystem sollen nun die Al-Cit-Speziesverteilungen besprochen werden. Bei der Auswahl der thermodynamischen Stabilitätskonstanten steht man vor einem der Hauptprobleme von Speziierungsprogrammen, nämlich der Wahl der „richtigen“ Stabilitätskonstanten [124-127]. Dies soll anhand des folgenden Beispiel kurz erläutert werden.

Tabelle 6-11.

Ausgewählte Beispiele für thermodynamische Stabilitätskonstanten für das Al-Cit-System.

Stabilitätskonstante	Findlow et al. [125]	Martell et al. [126]	Motekaitis et al. [127]
$K_{S1}(H_4Cit)$	6,4	3,2	3,1
$K_{S2}(H_3Cit^-)$	11,1	4,6	4,8
$K_{S3}(H_2Cit^{2-})$	14,2	6,4	6,4
$K_{S4}(Hcit^{3-})$	-	11,6	11,6
$K(AlHCit^+)$	12	12,9	10,9
$K(AlCit)$	9,7	9,9	7,8
$K(AlCit^-)$	6,7	6,4	4,5
$K(AlCit_2^{3-})$	14,98	-	11,5
$K(AlCit_2^{4-})$	8,5	-	8,7

In Tabelle 6-11 sind drei Beispiele für Al-Cit-Stabilitätskonstanten aus der Literatur aufgelistet. Wie man unschwer erkennen kann, unterscheiden sich die Datensätze nicht nur in ihrem Zahlenwert für die jeweilige Spezies, sondern auch in der Anzahl der auftretenden Spezies. Dieses hat bei den Ergebnissen von GEOCHEM zur Folge, dass die berechneten Speziesmuster zum Teil stark differieren, weil das Programm nach fest programmierten mathematischen Algorithmen arbeitet (Abbildung 6-36).

**Abbildung 6-36.**

Vergleich von berechneten Al-Cit-Speziesverteilungen für pH-Wert 3 mit thermodynamischen Stabilitätskonstanten von Findlow et al. und Motekaitis et al. ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,007 \text{ mol L}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$) [125,127].

Bei molaren Verhältnissen kleiner 8 sind die Unterschiede relativ gering. Hier wird neben den monoanionischen Al-Cit-Spezies hauptsächlich die AlCit(kat.)-Spezies berechnet. Da es sich hierbei um einen Summenparameter aller neutralen/kationischen Al-Cit-Spezies handelt, wird durch die Addition der einzelnen prozentualen Anteile der Unterschied der einzelnen Stabilitätskonstanten vernachlässigt. Ab einer molaren Zusammensetzung des Modellsystems Cit:Al von 8 treten immense Differenzen auf. Nach den Stabilitätskonstanten von Motekaitis et al. werden als Hauptanteil die AlCit₂⁴⁻-Spezies berechnet. Daneben erscheinen mit einem kleinen Prozentsatz (≤20 %) die AlCit₂³⁻-Spezies. Nach den Berechnungen mit den Konstanten von Findlow et al. ergibt sich ein anderes Speziesmuster. Hier liegen immer noch die AlCit(kat.)-Spezies mit einem prozentualen Anteil von ~60 % neben den AlCit-Spezies mit ~40 % vor. Für die pH-Werte 4, 5 und 6 wurden für die Al-Cit-Modellsysteme die entsprechenden Berechnungen durchgeführt. Auf eine vergleichende Darstellung der kalkulierten Ergebnisse wird an dieser Stelle verzichtet, weil auch in diesen Fällen die berechneten Speziesverteilungen zu stark differieren, um sie chemisch sinnvoll interpretieren zu können.

Diese kurzen Ausführungen sollen verdeutlichen, dass es bei dem Al-Cit-System wenig Sinn macht die experimentell bestimmten Al-Cit-Speziesverteilungen mit den berechneten zu vergleichen, weil der Vergleich nur von der Wahl der thermodynamischen Stabilitätskonstanten abhängt und somit willkürlich ist. Deshalb wird auf ihn bei den folgenden Ausführungen verzichtet.

Die beim Al-Ox-System aufgezählten Parameter wurden auch für das Al-Cit-System experimentell untersucht (vergl. Kapitel 6.3.1). Alle dort getroffenen Aussagen in Hinblick auf die Durchführung der Messungen, die quantitative Auswertung der Chromatogramme und die graphische Darstellung der Ergebnisse gelten auch für das Al-Cit-Modellsystem. Auch hier werden zur besseren Übersicht die Summenparameter AlCit(kat.) (neutrale und alle kationischen Al-Cit-Spezies) und Al(OH)_x (alle löslichen Al-Hydroxy- und Festphasen-Hydroxy-Spezies) definiert. Zudem werden unter dem Summenparameter AlCit_x^{≤3-} alle höher negativ geladenen Al-Cit-Spezies zusammengefasst. Auf anionenchromatographischen Wege konnte neben der AlCit₂³⁻-Spezies eine weitere Spezies (AlCit_x^{≤3-}) nachgewiesen werden, die aber erst ab einer Zusammensetzung der Modellösungen Cit:Al von 25:1 auftraten. Aus diesem Grund konnte ihre exakte formale Ladung mit Hilfe des Retentionsmodells für monoanionische Elutionen nicht bestimmt werden. Die in Kapitel 6.1.2 durchgeführten Untersuchungen wurden mit einer Standardzusammensetzung Ligand:Al von 8:1 durchgeführt.

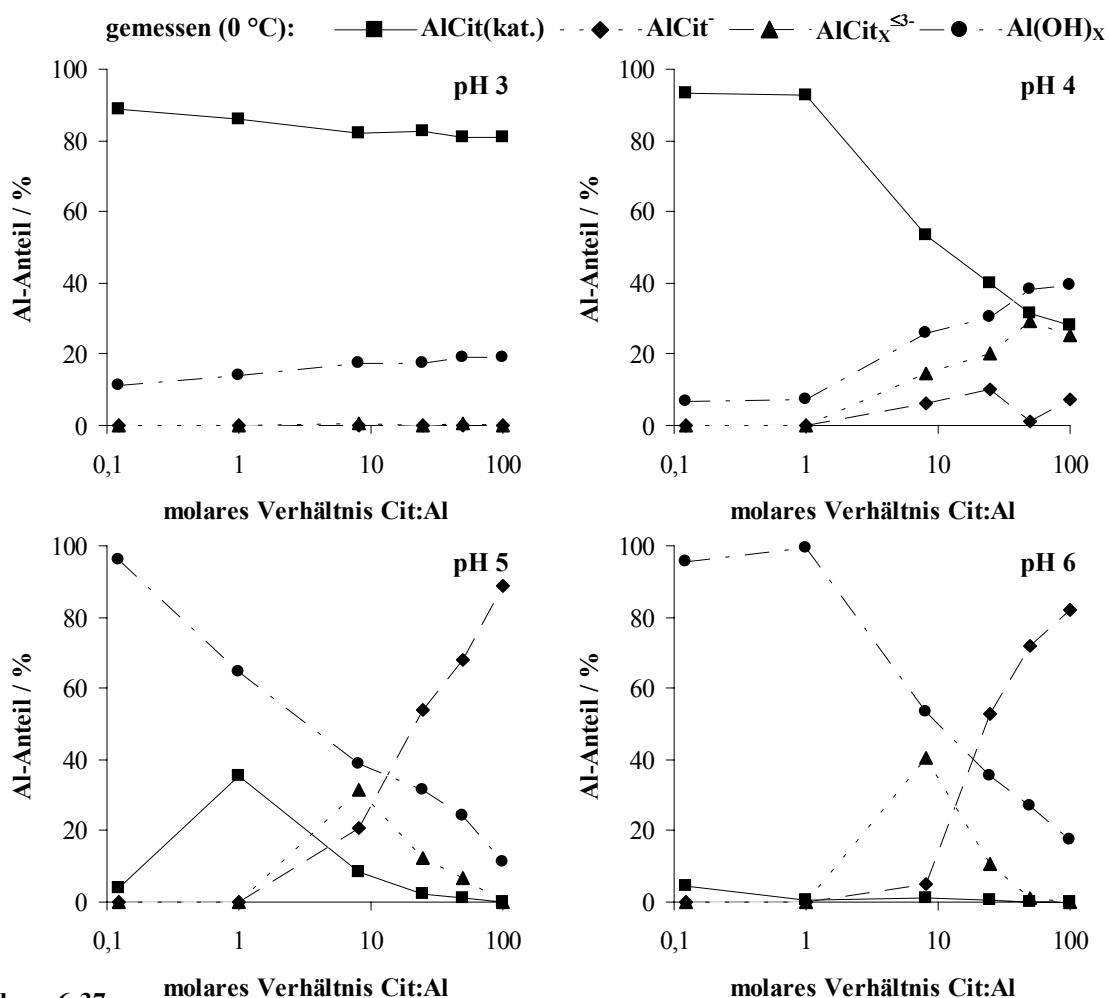


Abbildung 6-37.

Anionenchromatographisch bestimmte Al-Cit-Speziesverteilungen für die pH-Werte 3, 4, 5 und 6 bei 0 °C ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,007 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Abbildung 6-37 zeigt die auf anionenchromatographischen Wege erhaltenen Ergebnisse für die Messtemperatur von 0 °C. Betrachtet man die Abhängigkeit des prozentualen Anteils der jeweiligen Spezies, so zieht man, dass der Anteil der Al(OH)_x -Spezies mit ansteigenden pH-Wert zunimmt und die neutrale/kationischen Spezies (AlCit(kat.)) abnehmen. Dies lässt sich chemisch dadurch erklären, dass die Al-Hydroxy-Spezies erst oberhalb eines pH-Werts von 4 stabil sind. Die monoanionischen Spezies (AlCit^-) treten unterhalb von einem molaren Verhältnissen Cit:Al von 1 gar nicht auf. Erst ab einem Citratüberschuss in Modellösungen mit pH-Werten größer 4 wird ihre kontinuierliche Bildung detektiert. Die höher negativ geladenen Al-Cit-Spezies ($\text{AlCit}_x^{\leq 3-}$) weisen bei den pH-Werten 5 bzw. 6 und einem molaren Verhältnis von 8 ein Maximum mit einem Anteil von ~40 % in den Standardlösungen auf.

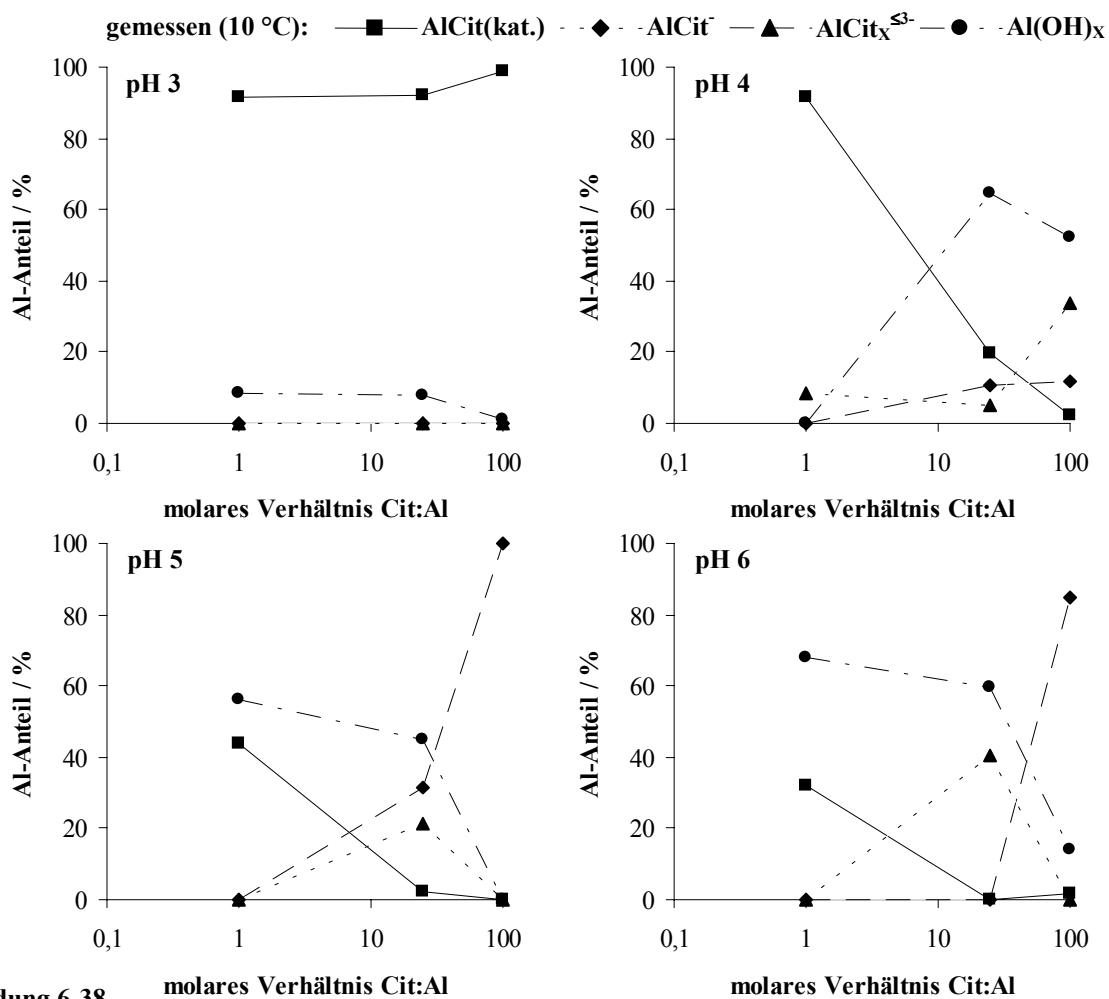


Abbildung 6-38.

Anionenchromatographisch bestimmte Al-Cit-Speziesverteilungen für die pH-Werte 3, 4, 5 und 6 bei 10 °C ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,007 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Erhöht man die Trennsäulentemperatur auf 10 °C, so gilt in Analogie zu den oben besprochenen Ergebnissen, dass eine Abnahme der AlCit-Spezies bzw. ein Zunahme der Al(OH)_x -Spezies mit zunehmenden pH-Wert gemessen wird (Abbildung 6-38). Das Maximum im Kurvenverlauf der $\text{AlCit}_x^{\leq 3-}$ -Spezies bei pH-Wert 5 und 6 wird durch die Erhöhung der Temperatur zu einem höheren molaren Verhältnis (25) hin verschoben, weil das molare Verhältnis von 8 bei den temperaturabhängigen Messungen nicht berücksichtigt wurde. Wie auch bei den 0 °C-Messungen bilden sich die AlCit-Spezies erst ab pH-Werten größer 4 und oberhalb von einer äquimolaren Zusammensetzung in den Modellösungen. Im Vergleich ist ihre Bildung jedoch schwächer.

Die für eine Messtemperatur von 20 °C erhaltenen Al-Cit-Speziesmuster sind in Abbildung 6-39 aufgetragen.

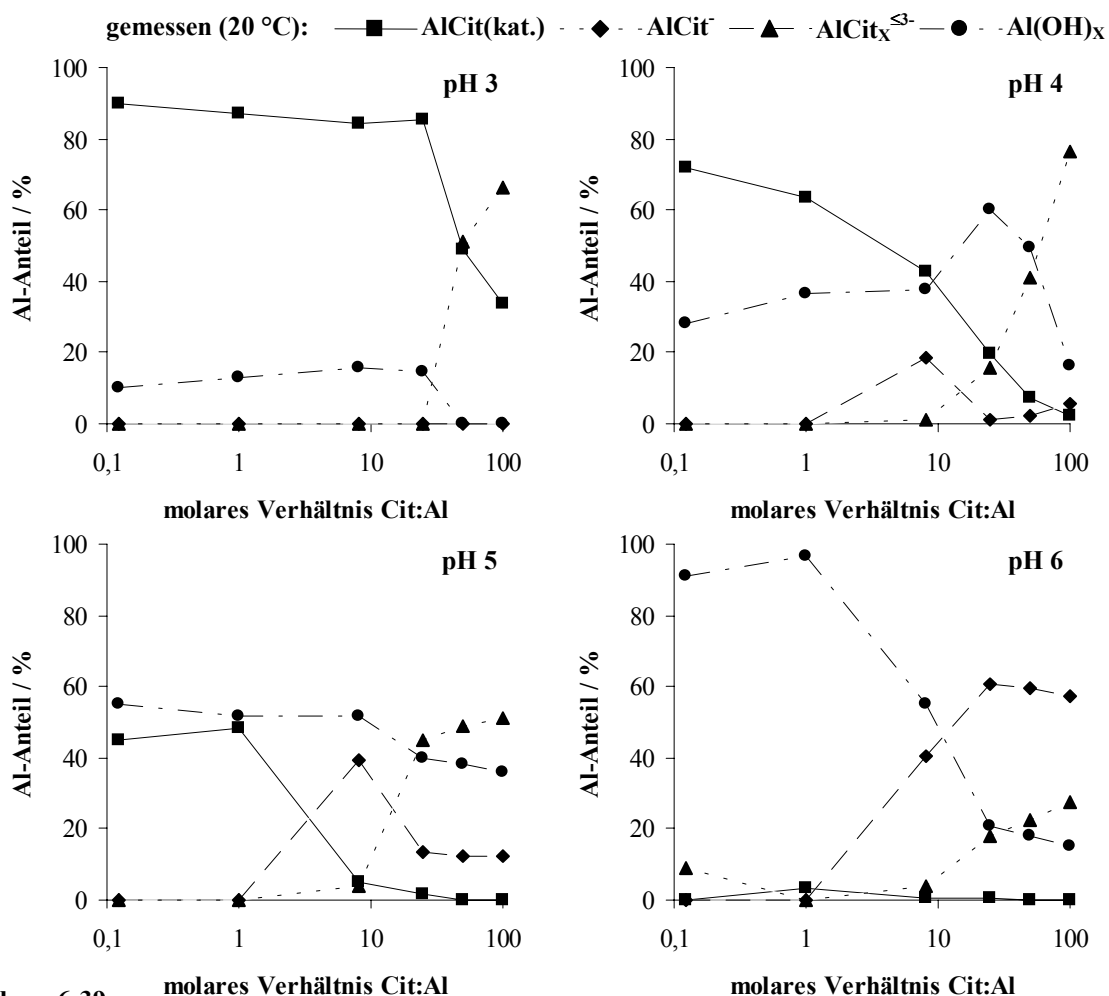


Abbildung 6-39.

Anionenchromatographisch bestimmte Al-Cit-Speziesverteilungen für die pH-Werte 3, 4, 5 und 6 bei 20 °C ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,007 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Als Unterschied zu den bisher besprochenen Ergebnissen nimmt der prozentuale Anteil der monoanionischen Spezies mit zunehmenden pH-Wert ab. Dafür werden parallel mit der Erhöhung des pH-Wertes die $\text{AlCit}_X^{\leq 3-}$ -Spezies ab einem äquimolaren Verhältnis vermehrt gebildet. Der Verlust an detektierbarem Al (Al(OH)_X) nimmt auch bei 20 °C mit ansteigendem pH-Wert zu und der prozentuale AlCit-Anteil ab.

Betrachtet man nun die detektierten Al-Cit-Speziesmuster bei 30 °C ergeben sich für alle Al-Cit-Spezies in Analogie zu den 20 °C-Messungen ähnliche Verläufe (Abbildung 6-40). Mit zunehmenden pH-Wert und molaren Verhältnis nimmt der prozentuale Anteil der AlCit(kat.)-Spezies sukzessive ab und der Anteil der Al(OH)_X -Spezies zu. Die Menge der $\text{AlCit}_X^{\leq 3-}$ -Spezies steigt mit zunehmendem Citratüberschuss in den Standardlösungen an. Das Maximum ihres prozentualen Anteils liegt bei pH-Wert 4.

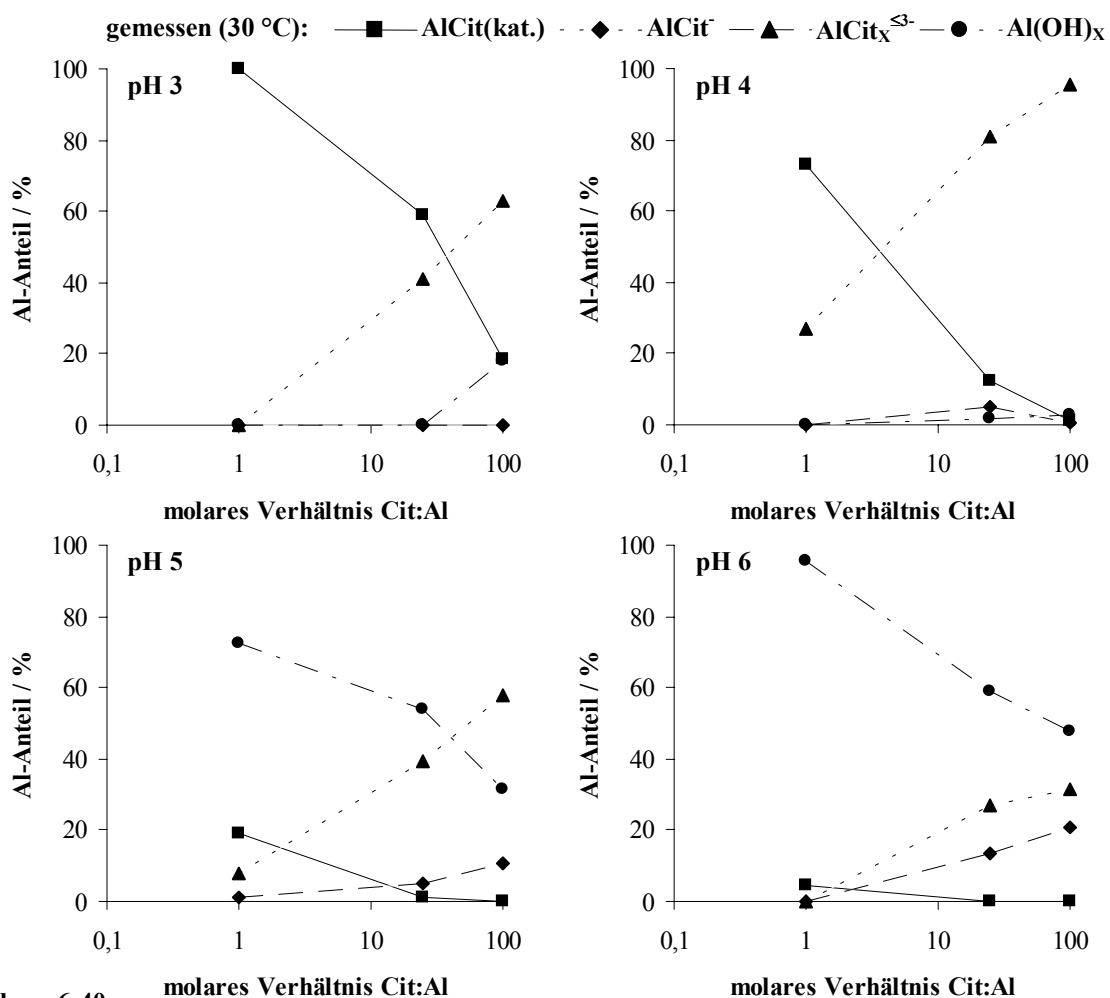


Abbildung 6-40.

Anionenchromatographisch bestimmte Al-Cit-Speziesverteilungen für die pH-Werte 3, 4, 5 und 6 bei 30 °C ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,007 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Die monoanionischen Al-Cit-Spezies (AlCit⁻) spielen bei einer Messtemperatur von 30 °C eine untergeordnete Rollen. Sie können nur bei pH-Werten von 5 und 6 mit Anteilen kleiner 20 % detektiert werden.

Vergleicht man abschließend die Abbildungen 6-40 und 6-41, so sieht man keine großen Differenzen zwischen den Al-Cit-Speziesmuster bei 30 und 40 °C. Ein höherer Anteil der AlCit_x³⁻-Spezies im untersuchten pH-Wert-Intervall ist als einziger Unterschied festzustellen. Die höher negativ geladenen Al-Cit-Spezies werden zugunsten der AlCit-Spezies (pH-Wert 3 und 4) und der Al(OH)_x-Spezies (pH-Wert 5 und 6) gebildet.

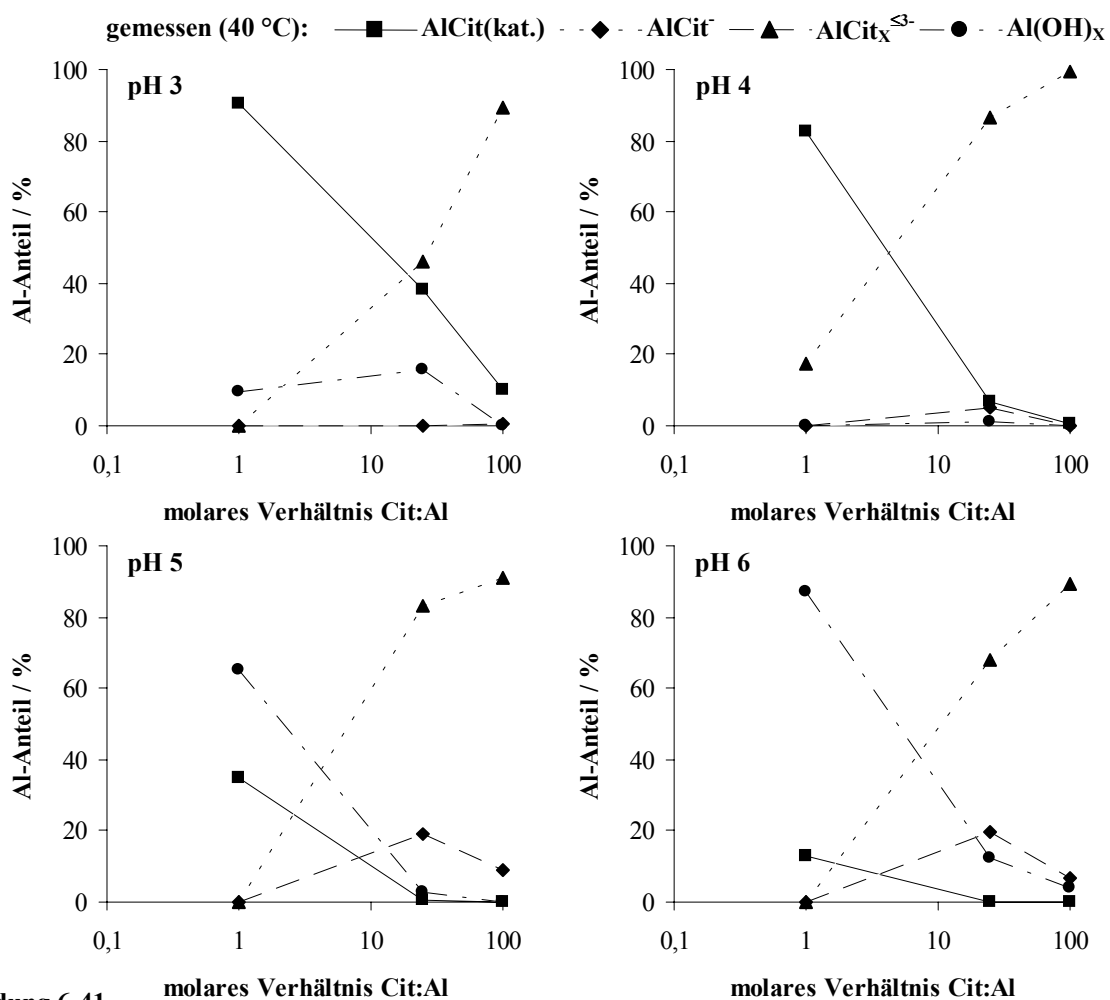


Abbildung 6-41.

Anionenchromatographisch bestimmte Al-Cit-Speziesverteilungen für die pH-Werte 3, 4, 5 und 6 bei 40 °C ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,007 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

In der Zusammenfassung soll nun auf mögliche Speziesdesintegrationen im Al-Cit-Modellsystem eingegangen werden, weil dies bei der oben gewählten Darstellungsart der Ergebnisse so nicht ohne weiteres möglich ist. In Abbildung 6-42 sind Anionenchromatogramme des Al-Cit-Modellstandards mit dem molaren Verhältnis Ci:Al von 25 und dem pH-Wert 4 für den Temperaturbereich 0...40 °C aufgetragen. Hier sieht man, dass bei einer Messtemperaturerhöhung von 0 auf 40 °C die Peakflächen und somit auch die prozentualen Anteile der AlCit⁻-Spezies zunehmen. Für die neutralen/kationischen Spezies erkennt man genau den umgekehrten Trend. Die trianionischen Spezies (AlCit₂³⁻) treten erst ab einer Messtemperatur von 10 °C auf. Ihr prozentualer Anteil ist in erster Näherung als konstant anzusehen. Die höher negativ geladenen Spezies (AlCit_x^{≤3-}) detektiert man nur unterhalb von 30 °C. Bei einer Verringerung der Temperatur vergrößern sich ihre Peakflächen, d.h. eine Zunahme des AlCit_x^{≤3-}-Anteils wird gemessen.

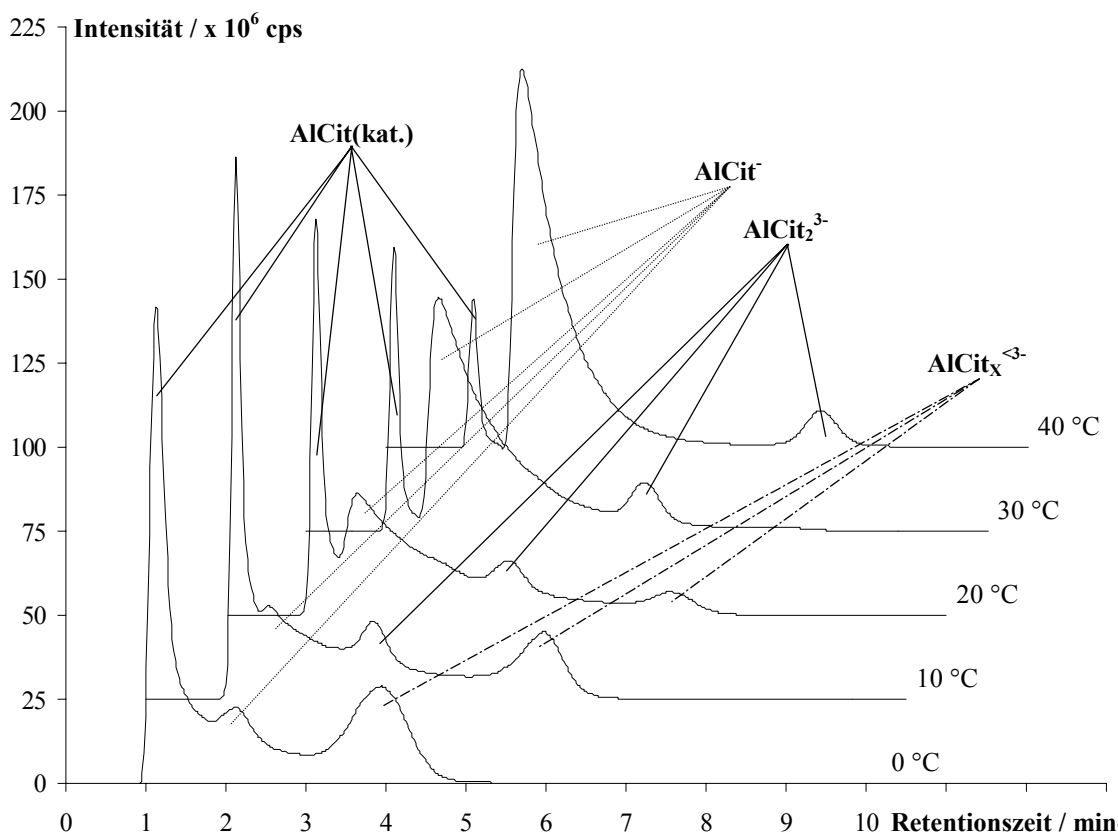


Abbildung 6-42.

Anionenchromatogramme von dem Modellstandard Cit:Al 25:1 pH-Wert 4 im Temperaturintervall 0...40 °C ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Anhand der gezeigten Chromatogramme sieht man, dass die Peaks noch nicht basisliniengetrennt vorliegen. Die auftretenden Peakasymmetrien deuten wie beim Al-Ox-System wieder auf eine Speziesdesintegration während der chromatographischen Trennung hin (vergl. Kapitel 6.3.1). Ob dies wirklich der Fall ist, soll mit den folgenden Ausführungen geklärt werden.

In Abbildung 6-43 sind für den Temperaturintervall 0...30 °C die auf experimentellem Weg ermittelten Al-Cit-Speziesmuster für Modellösungen mit pH-Wert 5 gegenübergestellt. Die Ergebnisse der Messtemperatur von 40 °C wurden nicht berücksichtigt, weil sie annähernd identisch mit denen der 30 °C-Messungen sind (vergl. Abbildung 6-40 und 6-41). Der Kurvenverlauf für das nicht detektierbare Al (Al(OH)_x) ist in erster Näherung für den gesamten Temperaturbereich als identisch anzusehen. Die Abnahme mit zunehmenden Citratanteil in den Modellstandards ist für die Al(OH)_x -Spezies dadurch zu erklären, dass durch zusätzliche Cit in der Lösung Al(OH)_x zu Al-Cit-Spezies komplexiert wird. Zu demselben Ergebnis kommt man, wenn man die neutralen/kationischen Al-Cit-Spezies betrachtet. Wenn der Citratanteil in den Modellösungen erhöht wird, fällt der prozentuale AlCit(kat.)-Anteil.

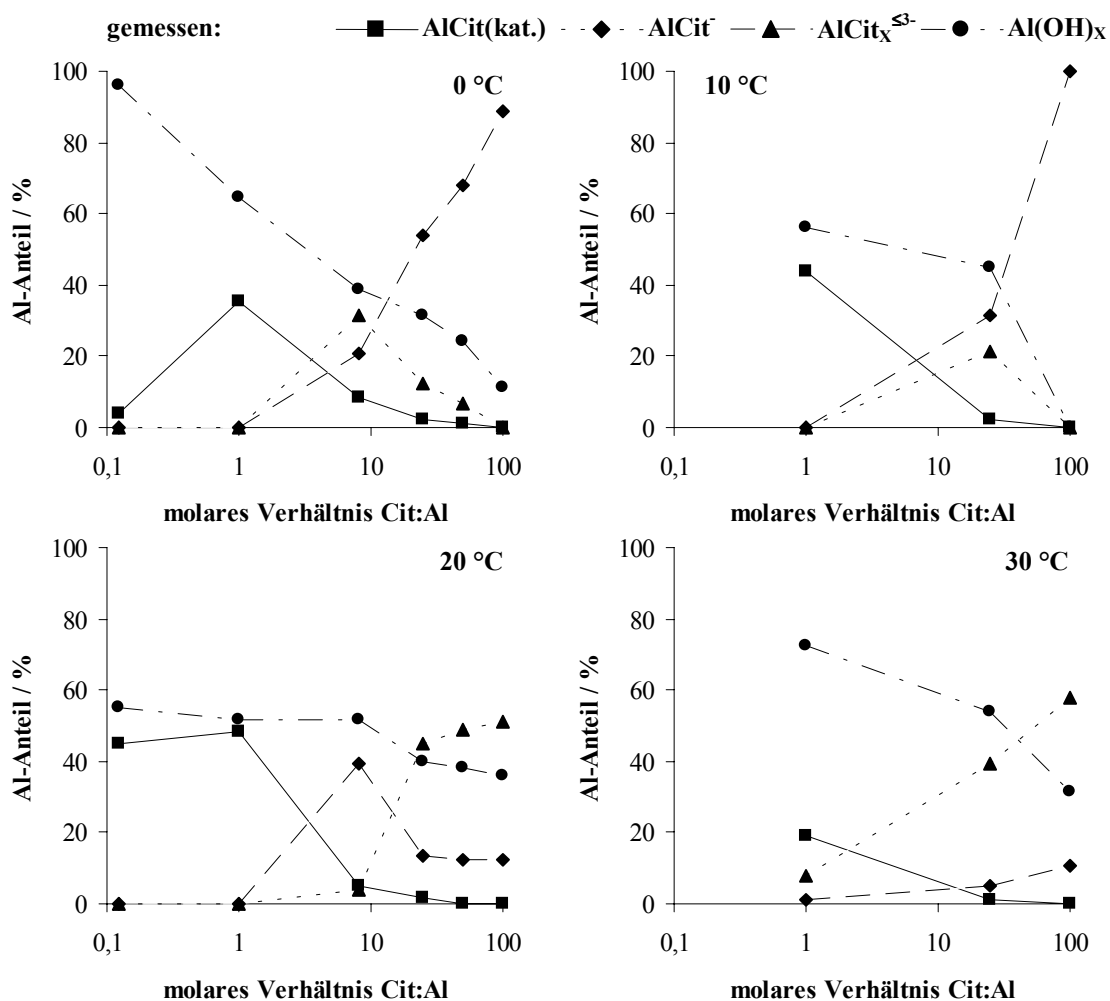


Abbildung 6-43.

Anionenchromatographisch bestimmte Al-Cit-Speziesverteilungen für 0 °C, 10 °C, 20 °C und 30 °C für pH-Wert 5 ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,007 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Für die anionischen Al-Cit-Spezies ergibt sich folgender Einfluss der Temperatur auf die gemessenen Speziesverteilungen: mit steigender Temperatur ist eine Abnahme des AlCit^- -Anteils und eine Zunahme des $\text{AlCit}_x^{\leq 3-}$ -Anteils zu beobachten. Beide Effekte haben ihre maximale Auswirkung bei einem 100-fachen Citratüberschuss in den Standardlösungen. Einer Speziesdesintegration, wie sie beim Al-Ox-System auftritt (vergl. Kapitel 6.3.1), widerspricht diesen Sachverhalt. Der Austausch von Cit in der Ligandensphäre von Al durch Wasser, müsste, wenn er kinetisch gesteuert wäre, bei tieferen Temperaturen zurückgedrängt werden. Dies hätte zur Folge, dass bei Temperaturen kleiner 20 °C der prozentuale Anteil der höher negativ geladenen Al-Cit-Spezies zunehmen müsste, was aber auf anionenchromatographischen Wege so nicht detektiert wird. Zusammenfassend kann an dieser Stelle festgestellt werden, dass wie auch beim Al-Suc-System die Wechselwirkungen der Al-Cit-Spezies mit dem Austauschmaterial bzw. die räumliche Separation der Spezies auf

der Trennstrecke nicht kinetisch gesteuert werden. Die Speziesgleichgewichte werden in unbekannterweise beeinflusst (vergl. Kapitel 6.3.2).

6.3.4 Einfluss des Eluent-pH-Wertes auf die gemessenen Aluminium-Speziesverteilungen

Anhand der folgenden Untersuchungen soll der Einfluss des Eluent-pH-Wertes auf die auf anionenchromatographischen Wege bestimmten Al-Speziesverteilungen untersucht werden, wie es auch schon in Kapitel 5.1 für die Kationenchromatographie geschehen ist. Die oben beschriebenen Modellsysteme erstrecken sich über einen pH-Wert-Intervall von 3...6. Ob sich die Größe des Unterschieds zwischen dem Eluent- und Proben-pH-Wert die Speziesmuster beeinflusst, soll durch die Ergebnisse für ein Beispiel jedes Modellsystems geklärt werden. Dazu werden die Modellösungen sowohl bei einem Eluent-pH-Wert von 4 als auch bei einem von 5 vermessen.

Für das Al-Ox-System zeigen sich keine gravierenden Unterschiede in den Speziesmuster beider Eluent-pH-Werte. Bei einer Messtemperatur von 0 °C liegen identische Speziesmuster vor (Abbildung 6-44 a).

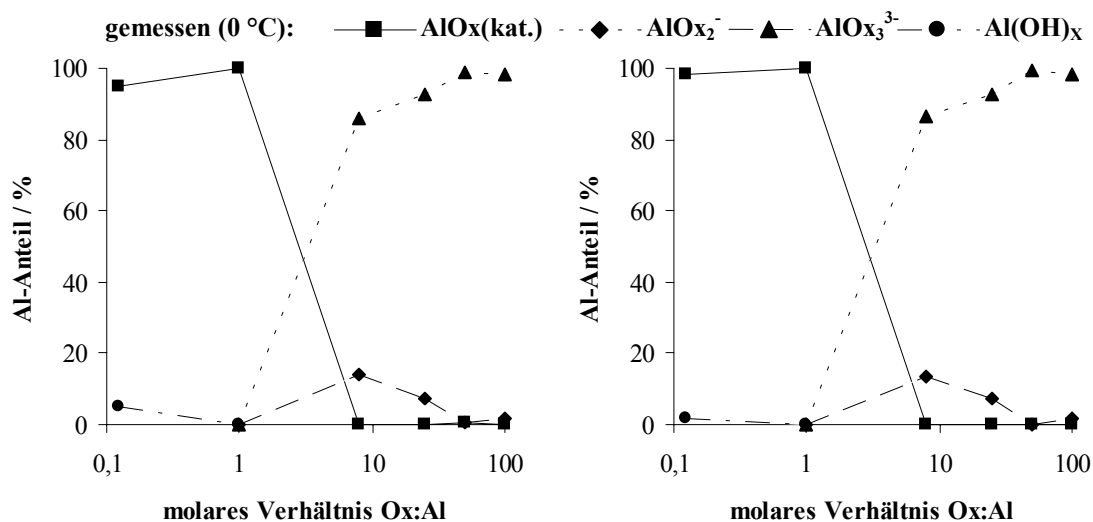
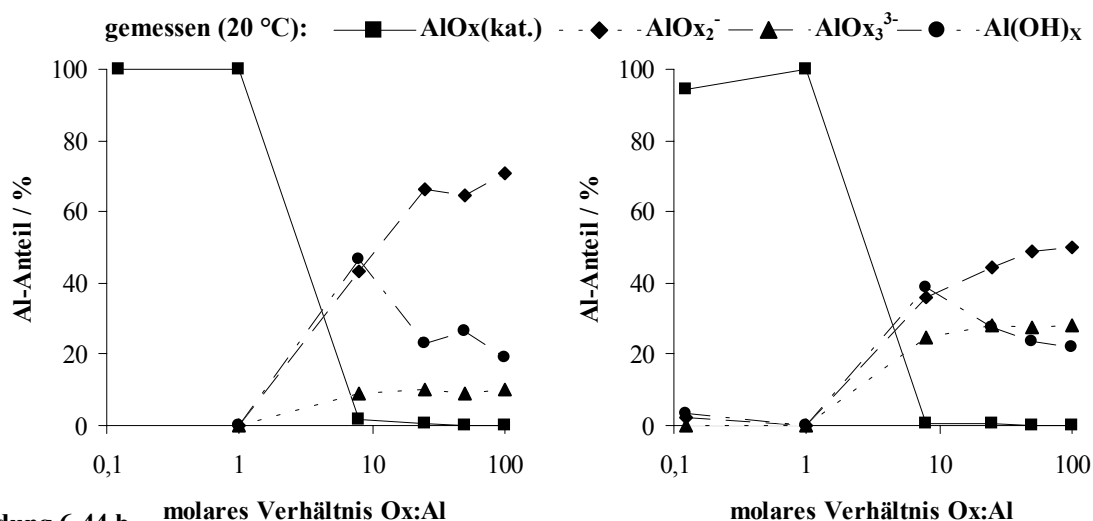


Abbildung 6-44 a.

Vergleich von anionenchromatographisch bestimmten Al-Ox-Speziesverteilungen für pH-Wert 4 mit einem Eluenten-pH-Wert von 4 (linke Seite) und 5 (rechte Seite) (10 mg L⁻¹ Al, I ≅ 0,006 mol L⁻¹). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.



Vergleich von anionenchromatographisch bestimmten Al-Ox-Speziesverteilungen für pH-Wert 4 mit einem Eluenten-pH-Wert von 4 (linke Seite) und 5 (rechte Seite) ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Bei 20 °C detektiert man ab einem molaren Verhältnis Ox:Al von 8 und einem Eluent-pH-Wert von 5 einen geringeren prozentualen Anteil an AlOx_2^- und einen höheren an AlOx_3^{3-} als bei einem Eluent-pH-Wert von 4 (Abbildung 6-44 b). Die Differenzen liegen im Bereich zwischen 10...20 %. Erklären lässt sich dies mit der vorliegenden Speziesdesintegrationen von AlOx_3^{3-} zu AlOx_2^- , die bei einem höheren pH-Wert des Eluenten stärker unterdrückt wird.

Am Al-Suc-System sieht man eindeutig, dass ab einem pH-Wert von 5 Al-Hydroxy-Spezies gebildet werden. Bei einem Eluent-pH-Wert von 4 detektiert man sowohl bei einer Messtemperatur von 0 °C als auch bei 20 °C die kationischen Al-Suc-Spezies (Abbildung 6-45, links). Durch die Erhöhung des pH-Wertes des umgebenden Eluenten werden die Speziesgleichgewichte zugunsten der AlSuc(OH) - und Al(OH)_x -Spezies verschoben, so dass die AlSuc(kat.) -Spezies bei einem Eluent-pH-Wert von 5 nicht mehr detektiert werden können (Abbildung 6-45, rechts).

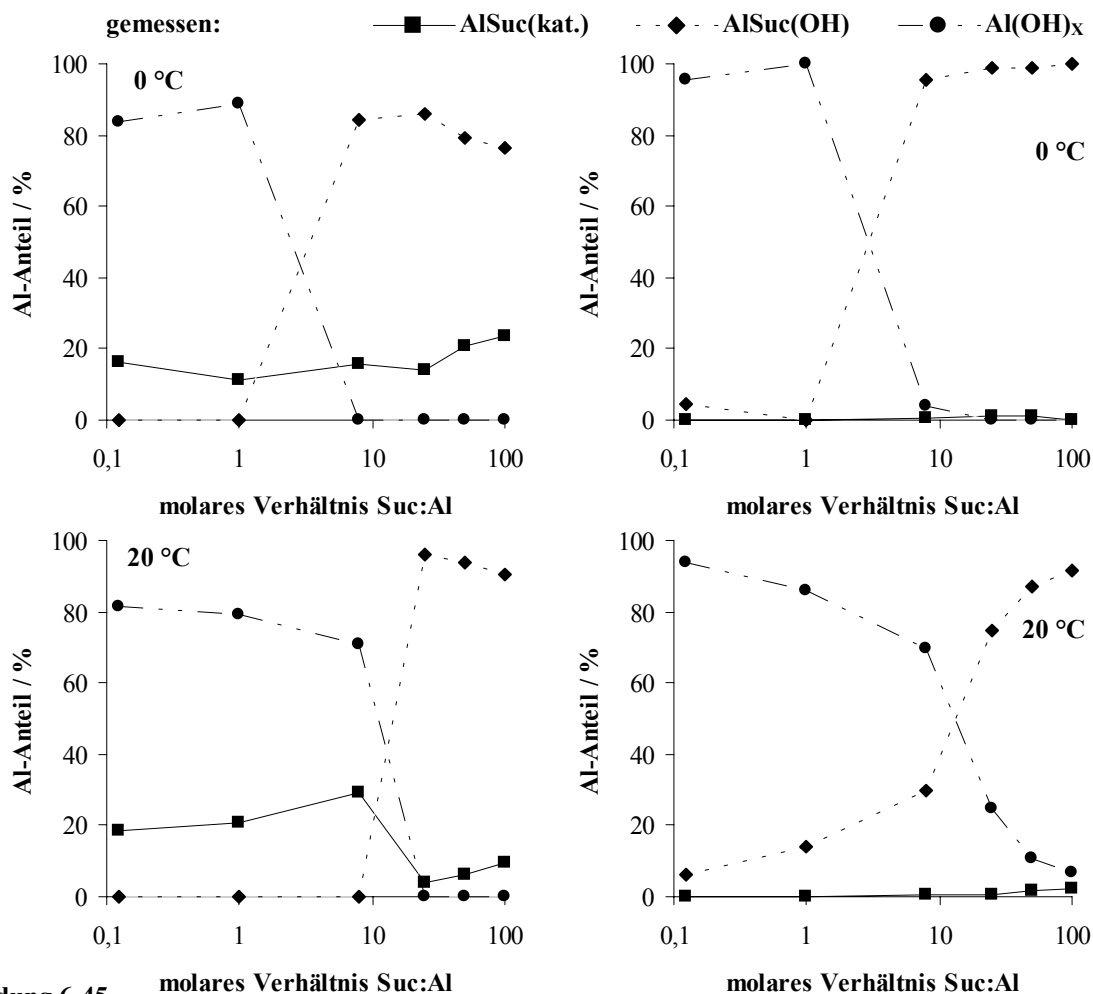


Abbildung 6-45.

Vergleich von anionenchromatographisch bestimmten Al-Suc-Speziesverteilungen für pH-Wert 5 mit einem Eluenten-pH-Wert von 4 (linke Seite) und 5 (rechte Seite) ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,006 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Die Bildung von Al-Hydroxy-Spezies ab einem pH-Wert von 5 wird auch durch die Messungen am Al-Cit-System bestätigt (Abbildung 6-46). Bei einer Messtemperatur von $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigen die Speziesverteilungen einen identischen Verlauf, der Verlust an detektierbarem Al ist bei einem Eluent-pH-Wert von 4 geringfügig höher. Bei $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ nimmt der prozentuale Anteil der neutralen/kationischen Al-Cit-Spezies dann bei einem Eluent-pH-Wert von 5 im Vergleich zum niedrigeren pH-Wert ab. Als Folge erhöht sich der Anteil der Al(OH)_x -Spezies. Die Größenordnung der Bildung dieser Spezies ist beim Al-Cit-System ausgeprägter ($\sim 30 \%$) als beim Al-Suc-System ($\sim 10 \%$).

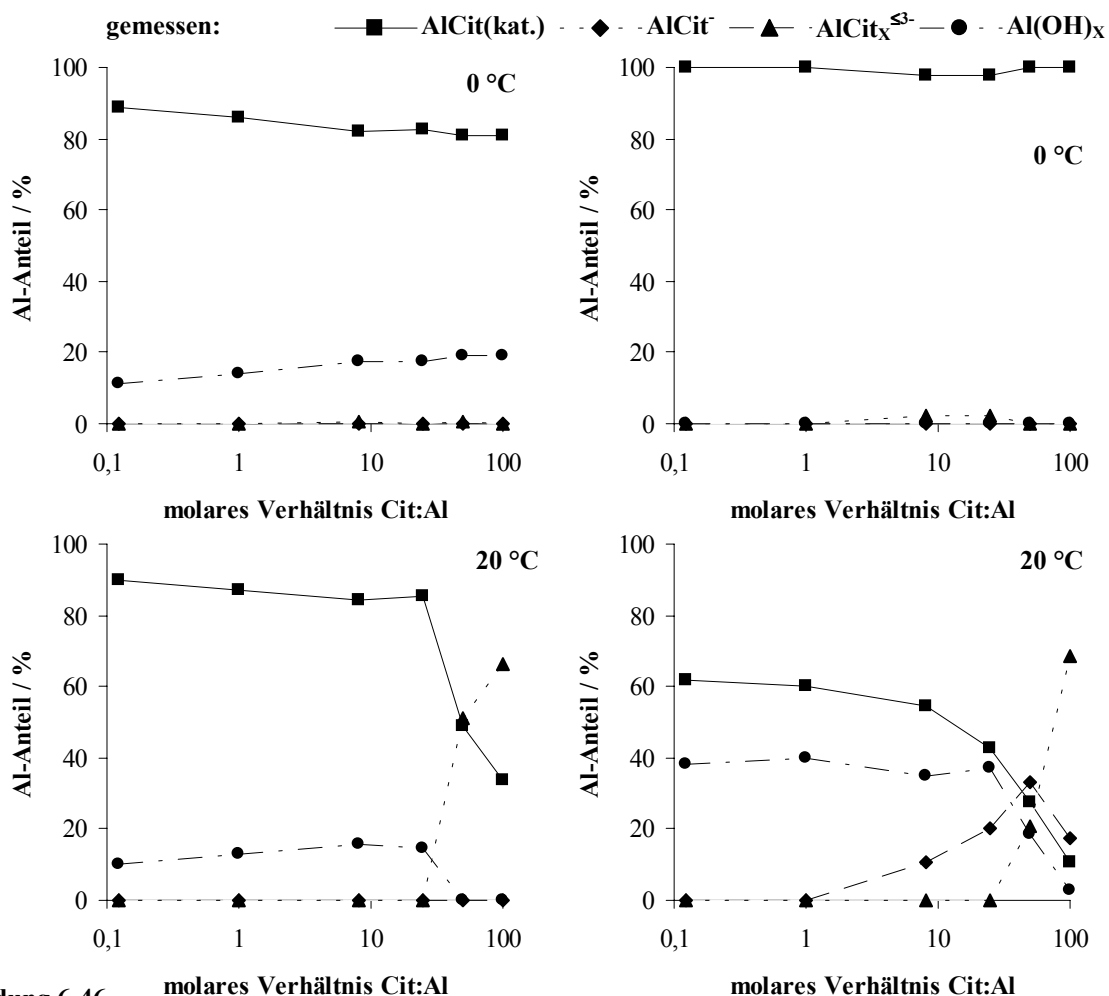


Abbildung 6-46.

Vergleich von anionenchromatographisch bestimmten Al-Cit-Speziesverteilungen für pH-Wert 3 mit einem Eluenten-pH-Wert von 4 (linke Seite) und 5 (rechte Seite) ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$, $I \cong 0,007 \text{ mol L}^{-1}$). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 6-8.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Verwendung von Eluenten mit einem pH-Wert von 4 für weitere Untersuchungen im Proben-pH-Wertbereich 3...6 als sinnvoll erscheint, weil zum einen bei einer Messtemperatur von 0 °C die Speziesmuster im Rahmen der Messgenauigkeit mit denen von pH-Wert 5 übereinstimmen und zum anderen die Bildung löslicher bzw. Festphasen-Al-Hydroxy-Spezies zurückgedrängt wird.

6.4 Zusammenfassung

Anhand der durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Anionenchromatographie als Methode für die Al-Speziesanalytik einsetzbar ist. Zudem kann man mit Hilfe des Retentionsmodells bei Verwendung von monoanionischen Elutionen für die vorgestellten Modellsysteme formale Ladungen von Al-Spezies bestimmen. Man sollte

dabei Anionenaustauscher, die auf einem PS-DVB-Grundgerüst basieren, verwenden, weil z.B. DVB-MMA-Copolymere bzw. pellikulare Anionenaustauscher Al irreversibel am Grundgerüst binden können und dadurch eine Elution bzw. Detektion von Al-Spezies unmöglich machen. Beim untersuchten Al-Ox-Modellsystem können mit der entwickelten Methode die AlOx(kat.) -, AlOx_2^- - und AlOx_3^{3-} -Spezies voneinander getrennt und nachgewiesen werden. Hierbei treten Speziesdesintegrationen, hervorgerufen durch Wechselwirkungen der Analytionen mit dem Austauschermaterial bzw. durch die räumliche Separation der Spezies auf der Trennstrecke, auf, d.h. in der Ligandensphäre von Al werden Ligandionen gegen Wassermoleküle ausgetauscht. Dieser Austausch wird durch die Temperatur der ionenchromatographischen Trennung beeinflusst. Beim Al-Ox-System kann er bei einer Messtemperatur von 0 °C stark zurückgedrängt werden. Der Vergleich zwischen experimentell bestimmten und berechneten Al-Speziesverteilungen liefert bei einer Trennsäulentemperatur von 0 °C eine hohe Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden. Die Ergebnisse für das untersuchte Al-Suc-Modellsystem weisen keinen eindeutigen Einfluss der Temperatur auf die anionenchromatographisch bestimmten Speziesverteilungen auf. Es können lediglich die kationischen Al-Suc-Spezies (AlSuc(kat.)) von den nicht geladenen Spezies (AlSuc(OH)) getrennt werden. Negativ geladenen Spezies können nicht bestimmt werden, was in Einklang mit anderen Untersuchungen steht [31-34]. Bei der Gegenüberstellung von experimentell bestimmten und berechneten Ergebnissen ergibt sich bei einer Messtemperatur von 0 °C für die Proben-pH-Werte 4 und 5 eine semiquantitative und für die Proben-pH-Werte 3 und 6 eine quantitative Übereinstimmung der Ergebnisse beider Speziierungsmethoden. Bei den Untersuchungen am Al-Cit-Modellsystem tritt die größte Speziesvielfalt auf. Mit Hilfe der Anionenchromatographie können die folgenden vier Spezies nachgewiesen werden: AlCit(kat.) , AlCit^- , AlCit_2^{3-} und $\text{AlCit}_x^{<3-}$. Wie auch schon bei den Al-Suc-Modellösungen festgestellt wurde, wechselwirken auch die Al-Cit-Spezies in unbekannter Weise mit dem Austauschmaterial, so dass kein eindeutiger Einfluss der Temperatur auf die anionenchromatographisch bestimmten Speziesverteilungen zu beobachten ist. Auf den Vergleich der auf anionenchromatographischen Wege erhaltenen Ergebnissen mit den Berechnungen des Speziierungsprogramms GEOCHEM wird aus den oben genannten Gründen verzichtet (vergl. Kapitel 6.3.3).

Bisher kann man mit der Anionenchromatographie, wie Kapitel 6 gezeigt hat, nur anionische Al-Ligand-Spezies von Modellsystemen qualitativ und quantitativ nachweisen. Im folgenden Kapitel soll sie nun ihre Realproben-tauglichkeit unter Beweis stellen.

7 Anwendung der ionenchromatographischen Aluminium-Speziierung in der Pflanzenphysiologie

7.1 Aluminium aus pflanzenphysiologischer Sicht

Betrachtet man die Wirkungsweise von Al auf das Wurzelwachstum von Pflanzen, so kann man die verschiedenen Pflanzenarten in zwei Gruppen einteilen. Einerseits Pflanzen auf die Al in hohen Konzentrationen toxisch wirkt, die sogenannten Al-Exkluder (Kapitel 7.1.1). Und andererseits Pflanzen, die Al in relativ hohen Konzentrationen tolerieren und Al-Akkumulatoren genannt werden (Kapitel 7.1.2). Im folgenden soll die Wirkung von Al auf Pflanzen anhand einiger ausgewählter Beispiele genauer erklärt werden.

7.1.1 Aluminium-Toxizität bei Pflanzen

Die Problematik der Al-Toxizität beschäftigt schon seit geraumer Zeit vor allem die Forstwirtschaft, weil im Ökosystem Wald schon geringe Al-Mengen beobachtbare Schäden an Pflanzen verursachen. Z.B. sind diese Schädigungen bei Waldbäumen symptomatisch als Phosphor-, Calcium- oder Magnesium-Mangelscheinungen sowie leichtere Anfälligkeit gegenüber Krankheiten feststellbar. Hingegen sind bei landwirtschaftlichen Kulturen die entsprechenden Schäden in Ertragsminderungen erkennbar. Generell wird bei allen Pflanzen als Primäreffekt des phytotoxischen Al^{3+} -Ions ein reduziertes Wurzelwachstum registriert [128-131]. Der Hauptwurzelstrang knickt ab, das Längenwachstum der Wurzel ist gehemmt, und es kommt zum Absterben der Wurzelspitzen. Damit wird die Ausbildung weiterer Wurzelbiomasse und des Feinwurzelsystems unterbrochen. Diese Art von Wachstum wird als koralloides Wurzelsystem bezeichnet [132]. Falls Al in die Wurzeln diffundiert, kann es sich vor der Endodermis stauen und nicht nur dort aufgrund veränderter Strukturen zur Verminderung des Quellvermögens des Plasmas und der Permeabilität des Plasmalemmas führen [133-138]. Diese Störungen im Wurzelraum beeinträchtigen die Nährstoff- und Wasseraufnahme und induzieren dadurch Ca-Mangelsymptome in Blättern und Nadeln [128,139-141]. Weitere hemmende, physiologische Einflüsse von Al sind auch bei der Kernteilung festzustellen. Es kann zu einer Al-P-DNA-Bindung kommen [132], wodurch die DNA-Replikation gestört und die Zucker-Phosphorylierung vermindert wird [142].

Um diesen Schädigungen entgegenwirken zu können, haben die Al-Exkluder Schutzmechanismen entwickelt, in der Literatur werden prinzipiell 4 Mechanismen diskutiert

[143]. Einige Pflanzen können Al immobilisieren, indem sie z.B. durch einen Ionenaustausch von Ca^{2+} gegen Al^{3+} , dieses fest an die Zellwand binden [144-146]. Wiederum gibt es Pflanzenarten die Al^{3+} selektiv durch die Plasmamembran gelangen lassen. Die Al-Toleranz könnte in diesem Fall auf eine geringere Permeabilität (Durchlässigkeit) der Plasmamembran für Al beruhen [146,147]. Andere Pflanzen haben im Wurzelnahbereich einen pH-Wert größer 5, bei dem Al fast ausschließlich in unlöslicher Form vorliegt und somit nicht mehr von den Pflanzen aufgenommen werden kann [148-150]. Weil Al-Chelatkomplexe im allgemeinen weniger toxisch sind als freie Al-Ionen, scheiden manche Pflanzenarten auch Komplexbildner wie z.B. Citronensäure im Wurzelnahbereich aus, komplexieren und detoxifizieren Al dadurch [151-153].

Abschließend sei hier auf den Übersichtsartikel von Taylor verwiesen, der die Physiologie der Al-Toxizität ausführlicher, als es im Rahmen dieser Arbeit geschehen kann, beschreibt [154].

7.1.2 Aluminium-Toleranz bei Pflanzen

Als Al-Akkumulatoren werden Pflanzen bezeichnet, die Al-Gehalte von mehr als 1 mg (g Trockensubstanz)⁻¹ tolerieren können, ohne dass starke Toxizitätssymptome auftreten. Die Konzentration von Al bei den Akkumulatoren hängt stark von der Pflanzenart ab. In Abhängigkeit des Standortes und dessen Bodeneigenschaften akkumulieren unterschiedliche Pflanzarten mehr oder weniger Al, ohne dass schädigende Wirkungen zu beobachten sind. Es können Konzentrationen im Bereich von 1 mg bis 100 mg (g Trockengewicht)⁻¹ auftreten. So enthalten die Blätter der Teepflanze ca. 30,7 mg Al (g Trockengewicht)⁻¹, während der Al-Gehalt bei den Moosen je nach Art zwischen 0,7 und 26,5 mg Al (g Trockengewicht)⁻¹ schwankt [155,156]. Bei Leaching-Versuchen von Nadeln und Blättern diverser Bäume in 1 mol L⁻¹ HNO₃ fand man bei Kiefern 30,4 µg Al (Blatt)⁻¹, Eichen 64,3 µg Al (Blatt)⁻¹ und Weiden 87,1 µg Al (Blatt)⁻¹ [157]. Die Al-Konzentration in Hortensien hängt ausschlaggebend von der Al-Zugabe zum Substrat und von der Sorte ab (vergl. Kapitel 7.2.3). Man findet z.B. in Xylemsäften Al-Gehalte bis zu 16 mg L⁻¹ [158].

Um Al innerhalb der Pflanze zu detoxifizieren und zu deponieren, haben die Akkumulatoren verschiedene Toleranz-Mechanismen, bei denen Al komplex gebunden wird, entwickelt [143]. Je nach Pflanzenart kann Al an Proteine, Phenole oder an Phosphat gebunden werden [159-162], jedoch werden beim Großteil der Pflanzen Al-Carbonsäure-Komplexe gebildet [163]. Als Komplexbildner stehen dabei Citronensäure, Oxalsäure, Äpfelsäure und Malonsäure im Vordergrund [164-166].

Abschließend soll darauf hingewiesen werden, dass bei einem Überangebot an Al auch bei den Akkumulatoren die Toleranz-Mechanismen versagen und Schädigungen, wie sie im Kapitel 7.1.1 beschrieben worden sind, auftreten [143].

7.2 Die Hortensie (*Hydrangea macrophylla*)

Die Hortensie kann zu den Al-Akkumulatoren gezählt werden, die Al durch die Chelatbildung mit Carbonsäuren detoxifiziert. Durch Verlagerung und Deponierung der Al-Komplexe in den Blütenbereich treten dabei als eine Art Nebeneffekt unterschiedliche Blütenfarben auf. Dies soll anhand der folgenden Ausführungen genauer erklärt werden.

7.2.1 Pflanzenkundliche Betrachtungen

Jahrelang galt die Hortensie als verstaubt und altmodisch, bis sie in den vergangenen Jahren eine Renaissance erlebt hat. Hierzu haben Neuzüchtungen wie die Fliederhortensie sowie die Mini-, Midi- und Maxiformen maßgeblich beigetragen [167]. Neben den bekannten Zimmerhortensien gibt es auch winterfeste Strauchhortensien für den Garten, die weiße Schneeballhortensie, die Samthortensie mit den weichen Blättern und die Kletterhortensie, die eine Höhe von bis zu 8 m erreichen kann. Die Heimat der Hortensien sind die japanischen Inseln, von denen sie erstmals 1798 nach England gebracht worden sind. Als ideale Standortbedingungen benötigen die Hortensien eine hohe Luftfeuchtigkeit und relativ hohe Temperaturen. Hierdurch lässt sich auch der hohe durchschnittliche Wasserverbrauch von ~0,25 L pro h und m² Blattfläche erklären [168]. Ihr Gattungsname kann vom griechischen Hydor (= Wasser) und angeion (= Gefäß) abgeleitet werden [169].

Botanisch gesehen gehört sie zu der Familie der Steinbrechgewächse (Saxifragaceae), die rund 30 Gattungen mit knapp 600 Arten, die strauchig oder krautig sind, enthält [170]. Die Hortensie ist ein sommergrüner Strauch, mit gerundeten Blütenständen, die sich aus sterilen und fertilen Blüten zusammensetzen. Je nach Sorte sind die sterilen Blüten kräftig weiß, rot, blau gefärbt oder haben Mischöne dieser Farben. Den Gesamtblütenstand bezeichnet man auch als Doldenrispe. Botanisch gesehen besteht der Blütenstand aus petaloid (blütenblattartig) vergrößerten Kelchblättern, den sogenannten Sepalen, die die Insekten anlocken sollen und den hohen Zierwert der Pflanze ausmachen [171].

7.2.2 Kulturführung

Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten sind Hortensienkulturen sehr arbeits- und kostenintensiv, was auf ihre komplexe Kulturführung zurückzuführen ist (Abbildung 7-1). 1994 wurden nach Angaben des NBV-Neuss 365711 Hortensienpflanzen mit einem Erlös pro Pflanze von 5,44 DM verkauft [172].

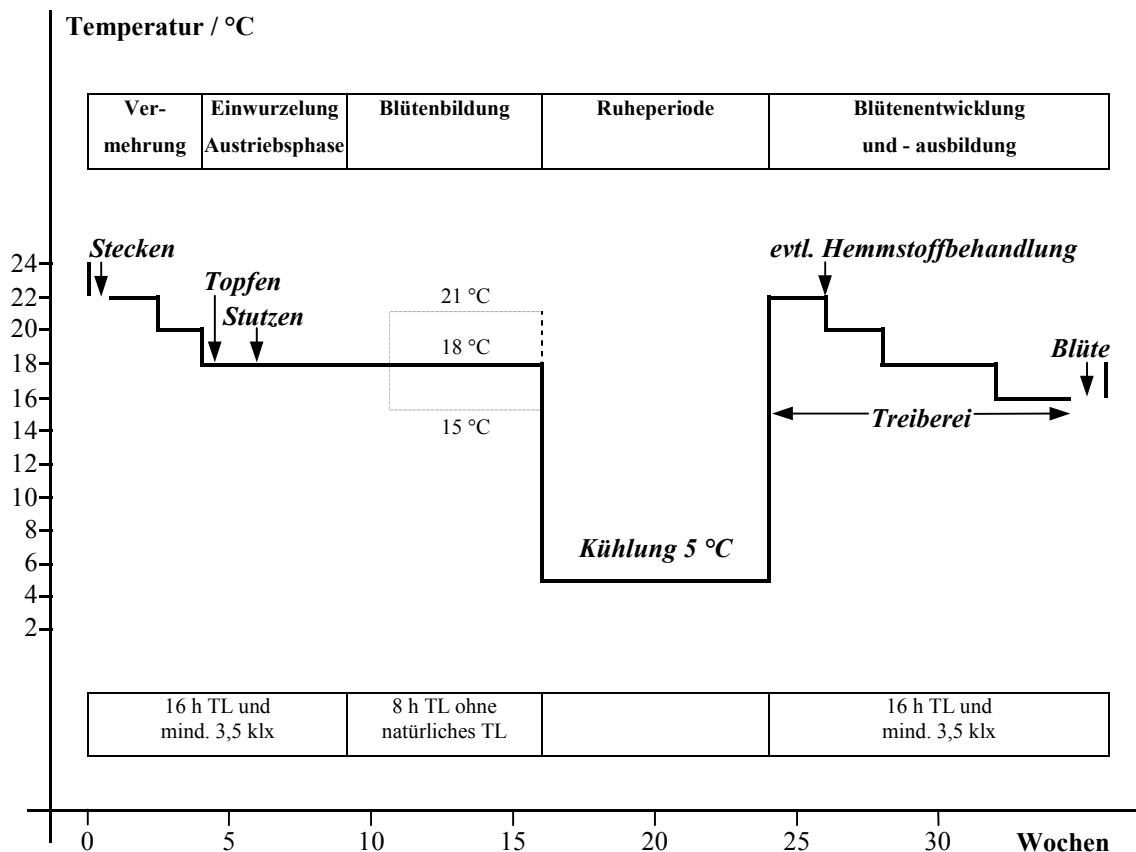


Abbildung 7-1.

Verlauf von Temperatur und Beleuchtungsstärke sowie der notwendigen Kulturmaßnahmen für die Ganzjahreskultur von Hortensien [173].

Die Hortensienkultur kann grob in die Rohwareproduktion und die Treiberei unterteilt werden [171]. In der Regel verläuft die Hortensienkultur als Ganzjahreskultur von April bis März [173]. Jedoch kann man in Abhängigkeit des Stecktermins blühende Hortensien zu jedem Zeitpunkt des Jahres produzieren (Abbildung 7-1). Das Stecken erfolgt in der ersten Woche. Nach 5 Wochen können dann die bewurzelten Stecklinge getopft werden. Die getopfte Ware wird dann nach 7 Wochen gestutzt (Abschneiden der Triebspitzen). Ab der 11. Woche erfolgt dann eine 7 wöchige Induktion, d.h. im Temperaturbereich von 15...21 °C erfolgt die Blütenbildung. Wenn der Trieb ausgereift und die Blüte ausreichend differenziert ist, erfolgt eine Ruheperiode, d.h. die Hortensien werden 9 Wochen bei 5 °C kühl gelagert. Nach dieser

Zeit ist die sogenannte Rohwareproduktion beendet und die Treiberei beginnt. Unter Treiberei versteht man bei Hortensien die Anhebung der Temperatur zur Erzielung einer früheren Blüte. Sie beginnt frühestens ab der 27. Woche nach dem Stecken. Bei der Vorkultur ist es wichtig, welchen Temperaturen und Lichtverhältnissen die Kultur ausgesetzt wird (Abbildung 7-1). Zwischen den Sorten bestehen Unterschiede im Kältebedürfnis und der Entwicklungsdauer. Aus diesem Grund werden Hortensiensorten in Früh-, Mittel- und Spätsorten unterteilt, um einen idealen Treibtermin für jede Sorte festlegen zu können. Ab der 28. Wochen kann dann mit der Blüte gerechnet werden [174].

Bei den Ausführungen zur Kulturführung handelt es sich um eine verkürzte Darstellung, die die Arbeitsintensivität der Kultur verdeutlichen soll. Desweiteren gibt es noch eine Vielzahl von Faktoren, die z.B. den Austrieb fördern, die Pflanzengröße steuern oder einen gleichmäßigen Bestand liefern. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, sollen diese hier nicht besprochen werden. Es sei an dieser Stelle auf die weiterführende Literatur zu diesem Thema verwiesen [168,175-179].

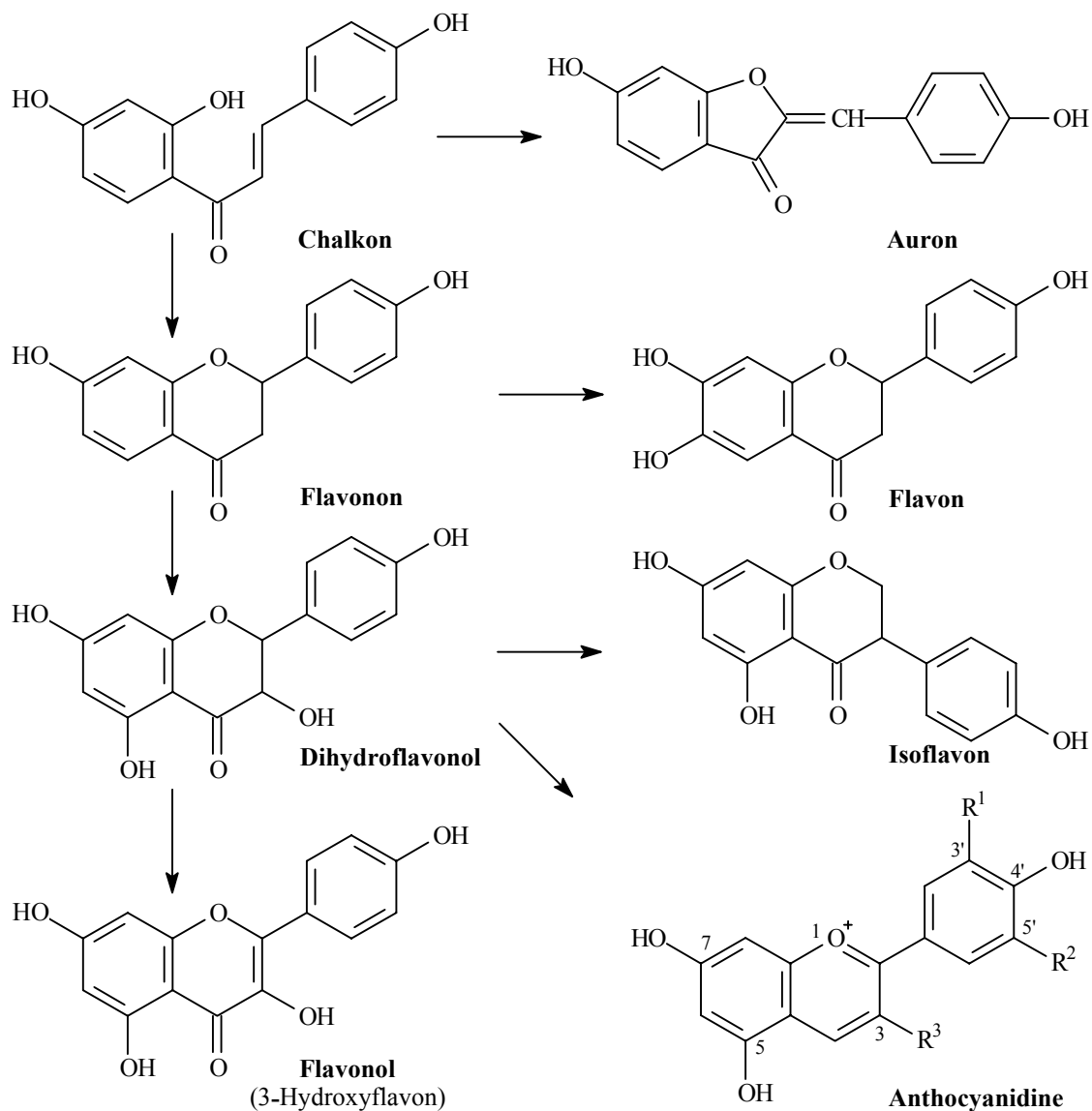
7.2.3 Blaufärbung von Hortensien

Auf dem Gebiet der Pflanzenphysiologie wurde in den letzten Jahren ein Schwerpunkt der Hortensienforschung auf die Entwicklung von Blaufärbestrategien gelegt [12,13,168, 180-182]. Al spielt dabei eine tragende Rolle. In diesem Kapitel soll die Blaufärbung von Hortensien aus Sicht der Chemie erläutert werden.

Abbildung 7-2 zeigt eine Auswahl von Flavonoiden [183]. Sie sind in Pflanzen weit verbreitete Farbstoffe (lat. flavus = gelb).

Das C₁₅-Gerüst der Flavonoide wird in der Biosynthese aus Phenylalanin und 3 C₂-Einheiten (aus Malonyl-CoA) aufgebaut. Aus dem zunächst gebildeten Chalkon entstehen durch Folgereaktionen (Hydroxylierungen, Veretherungen und Glykosidierungen) die anderen in Abbildung 7-2 angegebenen Flavonoide.

Ein wichtiger Vertreter dieser Substanzklasse sind die Anthocyanidine. Allen bisher bekannten Anthocyanidinen ist das Grundgerüst des 2-Phenyl-benzol[*b*]pyrans gemeinsam, das meist in den Stellungen 3, 4, 5 und 7 durch Hydroxy-Gruppen substituiert ist [16]. Tabelle 7-1 nennt einige Beispiele und ihr Vorkommen in der Pflanzenwelt. Zudem sind die dort aufgelisteten Substanzen nach dem Lebensmittelgesetz als Lebensmittelfarbstoffe, die eine antioxidative Wirkung besitzen, zugelassen [184].

**Abbildung 7-2.**

Phenolische Substanzen in Pflanzen aus der Substanzklasse der Flavonoide [183].

Tabelle 7-1.

Struktur und Vorkommen von Anthocyanidinen [16].

Substanz	Substituent			Vorkommen
Pelargonidin (Pg)	$R^1 = H$	$R^2 = H$	$R^3 = OH$	orangefarbene Dahlien, Rote Johannisbeeren, bläuliche Kartoffelblüten, Kapuzinerkresse
Cyanidin (Cy)	$R^1 = OH$	$R^2 = H$	$R^3 = OH$	Kirschen, Kornblumen, Mohn, Pflaumen
Delphinidin (Dp)	$R^1 = OH$	$R^2 = OH$	$R^3 = OH$	Hortensien, violette Stiefmütterchen, Ritter-sporn, Lavendel
Päonidin (Pn)	$R^1 = OCH_3$	$R^2 = H$	$R^3 = OH$	Päonien, blauviolette Stiefmütterchen
Petunidin (Pt)	$R^1 = OH$	$R^2 = OCH_3$	$R^3 = OH$	Gartenpetunie
Malvidin (Mv)	$R^1 = OCH_3$	$R^2 = OCH_3$	$R^3 = OH$	Wilde Malve, blaue Weintrauben

Anthocyane (griech. anthos = Blüte und kyanos = blau) sind in der Pflanzenwelt sehr verbreitete blaue, violette und rote Farbstoffe, die im Zellsaft von Blüten und Früchten, gelegentlich auch in Blättern der Pflanzen gelöst sind und die für diese charakteristische Färbungen hervorrufen [16]. Chemisch betrachtet sind sie Glykoside der Anthocyanidine, die im Farbstoff das eigentliche Chromophor bilden. So bildet z.B. Delphinidin mit Glycose Delphinidin-3-glycosid, das als Anthocyan-Farbstoff mit dem Namen Delphinin bekannt ist (Abbildung 7-3). Rein formal betrachtet drückt sich die Verwandtschaft beider Substanzklassen häufig auch im Namen aus: Anthocyane enden meist auf ...in und die entsprechenden Anthocyanidine auf ...idin.

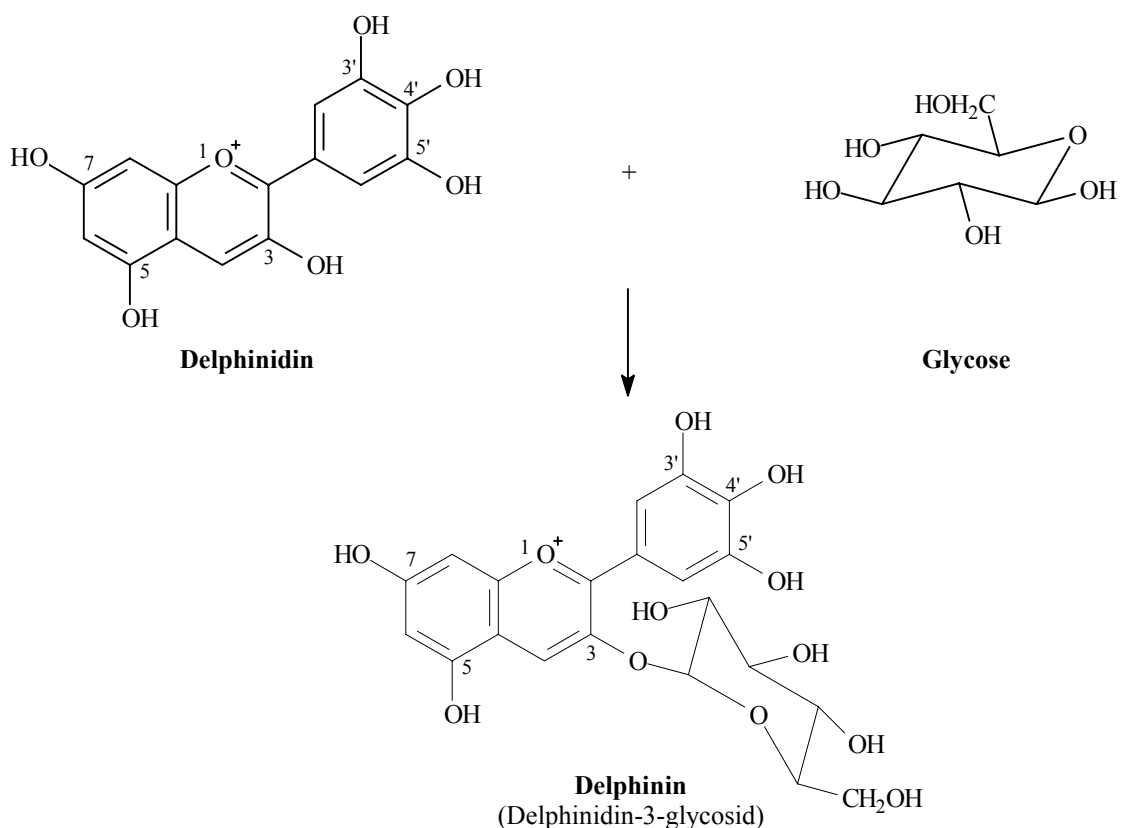


Abbildung 7-3.

Bildung eines Anthocyan-Farbstoffes am Beispiel des Delphinins.

Forschergruppen beschäftigen sich seit langem damit, welche Komponenten für die Farbgebung der Sepalen von Hortensien verantwortlich sind. Schon 1932 postulierten Allen und Chenery, dass ein Anthocyan-Farbstoffkomplex eine Färbung hervorruft [185-187]. Später versuchten Asen et al. durch einen Vergleich von Absorptionsspektren von isolierten phenolischen Substanzen aus roten und blauen Hortensienblüten mit und ohne Al-Zugabe den entscheidenden Pflanzenfarbstoff zu identifizieren [188,189]. Lawrence et al. waren dann die ersten, die anhand von verschiedenen Farbreaktionen Delphinin in Sepalen-Pressäften

nachweisen konnten [190]. Es bestand aber lange Zeit Unklarheit darüber, welche Rolle Al bei der Blaufärbung von Sepalen spielt [191]. Die Untersuchungen von Takeda et al. zeigten dann, dass neben Al und Delphinin noch ein Copigment vorliegt [192,193]. Es stabilisiert den Anthocyan-Al-Komplex und ist für die Farbgebung verantwortlich (Abbildung 7-4).

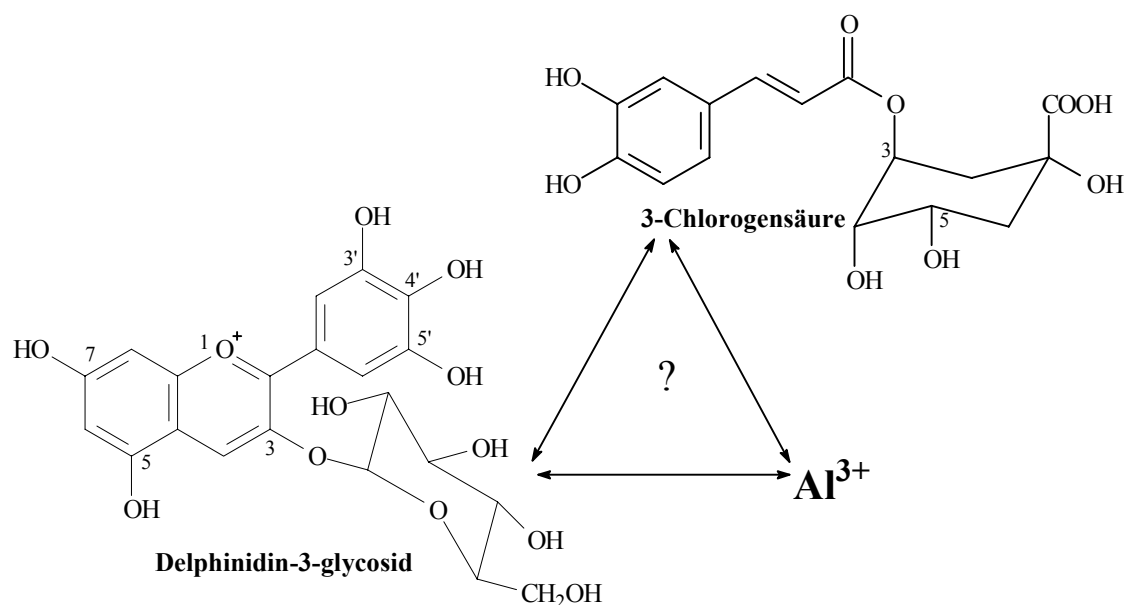


Abbildung 7-4.

Anthocyan-Al-Copigment-Komplex, der für die blaue Farbe der Sepalen von Hortensien verantwortlich ist [193].

Bei dem sogenannten Copigment handelt es sich um die Chlorogensäure, die sich aus Kaffee- und Chinasäure zusammensetzt und deshalb auch häufig als Caffeoylchinasäure bezeichnet wird. Zwei Isomere, nämlich die 3- und 5- Caffeoylchinasäure, sind bekannt. Durch In-vitro-Experimente konnte gezeigt werden, dass sich beim Vorliegen von Al (1×10^{-4} mol L⁻¹), Delphinidin-3-glycosid und 3-Caffeoylchinasäure (molares Verhältnis von 1:1:20, pH-Wert 3,7) ein blauer Komplex ($\lambda_{\max} = 587$ nm) bildet. Liegt hingegen bei gleichen experimentellen Bedingungen das 5-Isomer vor, so färbt sich die Lösung rosa ($\lambda_{\max} = 554$ nm) [192]. Jedoch konnten die Strukturen der Delphinidin-3-glycosid-Al-Chlorogensäure-Komplexe in den Sepalen von Hortensien noch nicht vollständig aufgeklärt werden [193].

Will man nun in der Praxis Hortensien blau färben, so kann man dies nur durch die Steuerung des Al-Gehaltes in der Pflanze erzielen, d.h. es müssen bestimmte Kulturmaßnahmen eingehalten werden. Delphinin und die Chlorogensäure sind pflanzeneigene Inhaltsstoffe, deren Gehalt nicht beeinflusst werden kann [168]. Der Farbumschlag der Blüten nach blau ist von der jeweiligen Sorte abhängig, somit lassen sich nicht alle Sorten blau färben. Weiße Sorten haben keinen Farbumschlag. Nur rosa Sorten lassen sich blau färben, Rote werden nur

unrein blau bis violett. Der Al-Gehalt in den Pflanzen wird durch die gezielte Einstellung des Substrat-pH-Wertes mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung gesteuert [180]. Die $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung erfüllt dabei eine Doppelfunktion. Zum einen liefert sie der Pflanze Al^{3+} -Ionen zur Aufnahme und zum anderen kann der Substrat-pH-Wert abgesenkt werden, um die Al-Verfügbarkeit für die Pflanze zu optimieren, bei dem sich die jeweilige Pflanze „ideal“ blaufärben lässt. Für die optimale Blaufärbung ist ein Substrat-pH-Wert zwischen 4,0...4,5 anzustreben. Tabelle 7-2 zeigt die Abhängigkeit der Al-Aufnahme vom Substrat-pH-Wert und der daraus resultierende Blütenfarbe [181]. Bei Substrat-pH-Werten kleiner 4 wird bei den meisten Sorten eine Schädigung des Pflanzenwachstums beobachtet, die durch Al- und Protonentoxizität hervorgerufen wird. Aus diesem Grund machen Aussagen über die Al-Aufnahme in diesem pH-Wertbereich pflanzenphysiologisch wenig Sinn.

Tabelle 7-2.

Einfluss des Substrat-pH-Wertes auf die Al-Aufnahme und die Blütenfarbe [181].

Substrat-pH-Wert	Al-Gehalt in den Blüten / mmol L^{-1}	Blütenfarbe
4,56	88,02	intensiv blau
5,13	33,25	blau
5,50	12,53	violett
6,51	7,92	rötlich violett
6,89	6,67	rosa
7,36	3,71	intensiv rosa

Abschließend zeigt Tabelle 7-3 die Blaufärbestrategie des Instituts für Pflanzenernährung der Universität Hannover (IPE Hannover), die aus den Ergebnissen vieler Einzeluntersuchungen resultiert und die z.Zt. dort noch weiter optimiert wird [13,158].

Tabelle 7-3.

Strategie zur Blaufärbung von Hortensien [180].

Parameter	Einstellung / Wert
Substrat	Tongehalt: 20...30 %, pH-Wert: 4,8...5,0, Al-Bevorratung: 2...3 $\text{g Al}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{L Substrat})^{-1}$
Düngung	wöchentlich, nitratbetont (NH_4 -Anteil < 20 %), Wasserqualität <10° dH Carbonat
pH-Wert	Regulierung des Substrat-pH-Wertes am Ende der Vorkultur durch flüssige $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Zugabe entsprechend einer Al-Pufferkurve auf Ziel 4,3
Al-Zugabe	während der Treiberei ab Treibbeginn 3...6 mal 0,3 $\text{g Al}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{L Substrat})^{-1}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Zugabe erfolgt in flüssiger Form

Neben der Al-abhängigen Absenkung des Substrat-pH-Wertes gibt es aber noch weitere Faktoren (z.B. die Düngung), die die Farbe der Sepalen beeinflussen können. Zur Vollständigkeit sei hier auf die ergänzenden Literaturstellen verwiesen [171,180-182].

Zusammenfassend zeigen diese Ausführungen, dass das Blaufärben von Hortensien mit entsprechenden Strategien in der Praxis erfolgreich durchgeführt werden kann. Jedoch besteht bei den dazugehörigen biochemischen Reaktionen bzw. Prozessen noch weiterer Forschungsbedarf.

7.3 Untersuchungen an Xylemsaftproben von Hortensien

In bisherigen Untersuchungen des IPE Hannover wurden die Aufnahme und der Transport des Al in Pflanzen im wesentlichen in den Wurzeln, im Spross und in den Blüten untersucht (Abbildung 7-5) [158].

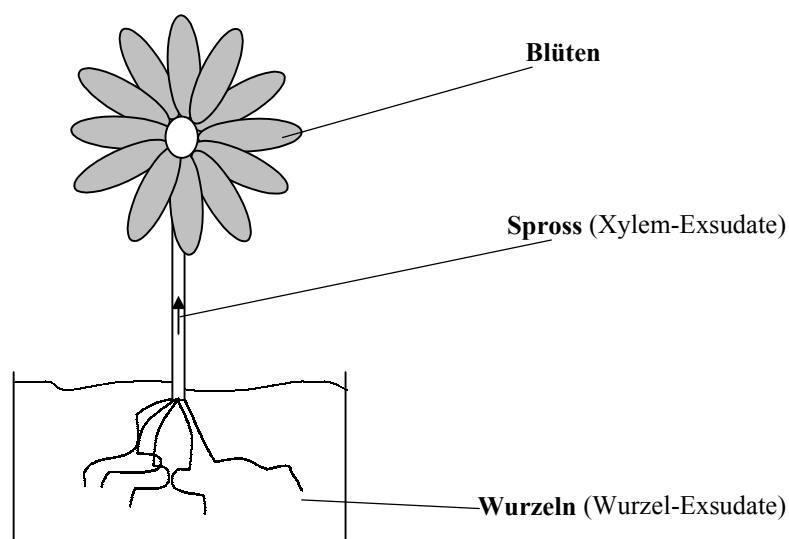


Abbildung 7-5.

Allgemeines Schema für Pflanzen. In Klammern sind die entsprechenden Probenmatrizes angegeben [8].

Mit den Wurzeln nimmt die Pflanze alle für das Wachstum notwendigen Mineralstoffe auf: N, P, K, S, Ca, Mg, Fe, B, Mn, Zn, Cu, Mo und Na. Auch für die Ernährung der Pflanze nicht notwendige Mineralstoffe wie Al werden von der Wurzel aufgenommen. Der Transport der Mineralstoffe von der Wurzel in den Spross erfolgt im Leitgewebe der Pflanze z.T. im Phloem und zum Teil im Xylem. Al wird in hohen Konzentrationen im Xylemsaft nachgewiesen. Deshalb ist davon auszugehen, dass der Transport von Al durch den Xylemsaft erfolgt. Da Al^{3+} toxisch für Pflanzen wirkt, sollte es im Xylemsaft in irgendeiner Form detoxifiziert werden. Denkbar wäre hierfür eine Detoxifizierung durch Komplexierung mit organischen

Säuren. Dies wird auch durch die Messungen am IPE Hannover bestätigt. In Xylemsaftproben von Hortensien konnten die folgenden Carbonsäuren nachgewiesen werden: Citronensäure, Äpfelsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Oxoglutarinsäure und Fumarsäure [158].

Weil die Xylem-Exsudate als Transportmedium der Pflanze anzusehen sind und damit einen repräsentativen Querschnitt über mögliche Al-Ligand-Komplexe liefern können, sollen mit Hilfe der Ionenchromatographie nun Xylemsaftproben verschiedener Hortensiensorten untersucht werden (siehe Tabelle 7-4).

Tabelle 7-4.

Xylemsaftproben verschiedener Hortensiensorten, die für die chromatographischen Untersuchungen zur Verfügung stehen.

Sorte	Abkürzung	Pflanzen- Nummer	Al ₂ (SO ₄) ₃ -Gabe / g (L Substrat) ⁻¹	Substrat- pH-Wert	Al-Konzentration ^a / mg L ⁻¹
Adria	AD	1 / 3	0	6,0	0,38 / 0,29
Adria	AD	5 / 6 / 7	3	5,0	4,44 / 1,31 / 1,73
Adria	AD	9 / 10 / 11	6	4,5	15,34 / 3,71 / 9,36
Adria	AD	13 / 14 / 15	12	4,0	5,54 / 5,15 / 6,80
Blauer Ball	BB	2 / 3 / 4	0	6,0	0,34 / 0,27 / 0,26
Blauer Ball	BB	5 / 6 / 8	3	5,0	1,43 / 0,69 / 1,54
Blauer Ball	BB	9 / 10 / 11 / 12	6	4,5	3,16 / 4,30 / 2,33 / 3,02
Blauer Ball	BB	14 / 16	12	4,0	7,90 / 4,15
Blaumeise	M	1	0	6,0	0,10
Blaumeise	M	5	3	5,0	1,29
Blaumeise	M	9	6	4,5	4,15
Blaumeise	M	14	12	4,0	12,43
Elbtal	E	1	0	6,0	0,07
Elbtal	E	5	3	5,0	2,27
Elbtal	E	9	6	4,5	1,40
Elbtal	E	14	12	4,0	3,34
Renate Steiniger	RS	1 / 2 / 4	0	6,0	0,37 / 0,37 / 0,37
Renate Steiniger	RS	5 / 6 / 7 / 8	3	5,0	3,78 / 3,72 / 2,99 / 2,41
Renate Steiniger	RS	10 / 11 / 12	6	4,5	12,18 / 5,95 / 8,29
Renate Steiniger	RS	15 / 16	12	4,0	9,03 / 5,84

^{a)} bestimmt mit ICP-AES [194].

Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf den Al-Speziesverteilungen der unterschiedlichen Sorten. Es soll anhand der Untersuchungen überprüft werden, ob Unterschiede der detektierten Speziesmuster in der Verlagerung von Al in die Blüten und ihrer Fähigkeit für

Sortenunterschiede in der Blaufärbung verantwortlich sind. Zu Versuchszwecken werden am IPE Hannover Hortensien unterschiedlichen Sorten kultiviert. Um die Ziel-pH-Werte von 4, 4,5 und 5 im Substrat einzustellen, erhalten die Pflanzen im Kulturverlauf 3, 6 und 12 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$ in gelöster Form. Ohne Al-Behandlung lag der Substrat-pH-Wert bei 6. Pro Sorte und Substrat-pH-Wert werden bei vier Hortensienpflanzen Xylemexudate gesammelt. Dafür wird der Spross ca. 3 cm über der Wurzel abgeschnitten und das aufgrund des Wurzeldrucks austretende Exsudat aufgefangen. Der Großteil des dadurch erhaltenen Probenmaterials wird dann dort mehreren Untersuchungen (z.B. Bestimmung von Carbonsäuren, Al-Gesamtgehaltsbestimmungen, pH-Wert-Messungen) unterzogen [158]. Aus diesem Grund stehen für die ionenchromatographischen Messungen nur eine geringere Auswahl an Xylemsaftproben und maximal 500 μL Xylemsaft pro Probe zur Verfügung.

Betrachtet man die Al-Konzentrationen in den Xylemsaftproben in Tabelle 7-4 so sieht man, dass die Al-Gehalte innerhalb eines Substrat-pH-Wertes stark differieren, d.h. jede einzelne Pflanze einer Sorte vermag Al bei gleichem Substrat-pH-Wert in unterschiedlichen Mengen aufzunehmen. Jedoch stellt man zwei unterschiedliche Substrat-pH-Wert-Abhängigkeiten der gemessenen Al-Gehalte fest. Die Sorten Adria und Renate Steiniger weisen ein Al-Konzentrationsmaximum bei einem Substrat-pH-Wert von 4,5 auf und die Sorten Blauer Ball, Blaumeise und Elbtal zeigen ein pflanzenphysiologisches Maximum bei 4.

Anhand der ionenchromatographischen Untersuchungen soll nun gezeigt werden, wie sich der Al-Gesamtgehalt qualitativ und quantitativ auf die verschiedenen Al-Ladungsspezies aufteilt. Die Xylemsäfte der Sorten Elbtal und Blaumeise werden auf kationenchromatographischen Wege untersucht. Dazu werden die in Tabelle 7-5 aufgelisteten experimentellen Bedingungen verwendet.

Tabelle 7-5.

Experimentelle Parameter für die kationenchromatographischen Untersuchungen der Xylemsaftproben.

Parameter	Einstellung / Wert
Xylemsaftproben	Elbtal, Substrat-pH-Wert (Pflanzennummer): 6,0 (1), 5,0 (5), 4,5 (9) und 4,0 (14) Blaumeise, Substrat-pH-Wert (Pflanzennummer): 6,0 (1), 5,0 (5), 4,5 (9) und 4,0 (14)
Standardlösungen	Aluminium (10 mg L ⁻¹) F:Al molares Verhältnis 1:1 (10 mg L ⁻¹ Al) Cit:Al molares Verhältnis 1:1 (10 mg L ⁻¹ Al) Ox:Al molares Verhältnis 1:1 (10 mg L ⁻¹ Al)
Proben-pH-Wert	4 eingestellt mit Ammoniak bzw. Perchlorsäure
Eluent 1 ^a	0,5 mmol L ⁻¹ Ethylendiamin, pH-Wert 4 eingestellt mit Perchlorsäure
Eluent 2 ^a	0,5 mol L ⁻¹ Ethylendiamin, pH-Wert 4 eingestellt mit Perchlorsäure
Eluent 3 ^a	0,5 mol L ⁻¹ Ethylendiamin, pH-Wert 1,5 eingestellt mit Perchlorsäure
Flussrate	1 mL min ⁻¹
Trennsäule	Kationenaustauscher BioS3C311 (125 x 4 mm ID)
Trennsäulentemperatur	0 °C
Detektion ^b	ICP-AES, Emissionswellenlängen: Al 167,080 nm

^{a)} Verwendetes Elutionsprogramm siehe Tabelle 9-6.

^{b)} Für die apparativen Parameter der Kopplung mit ICP-AES siehe Tabelle 9-10.

Bei der Gegenüberstellung der Kationenchromatogramme von Modellsystemen und Realproben sieht man, dass es sich bei den organischen Al-Spezies in den Xylemsäften nicht eindeutig um Al-Ox- bzw. Al-Cit-Spezies handelt, weil man unter gleichen experimentellen Voraussetzungen keine koeluisierenden Peaks detektiert (Abbildung 7-6).

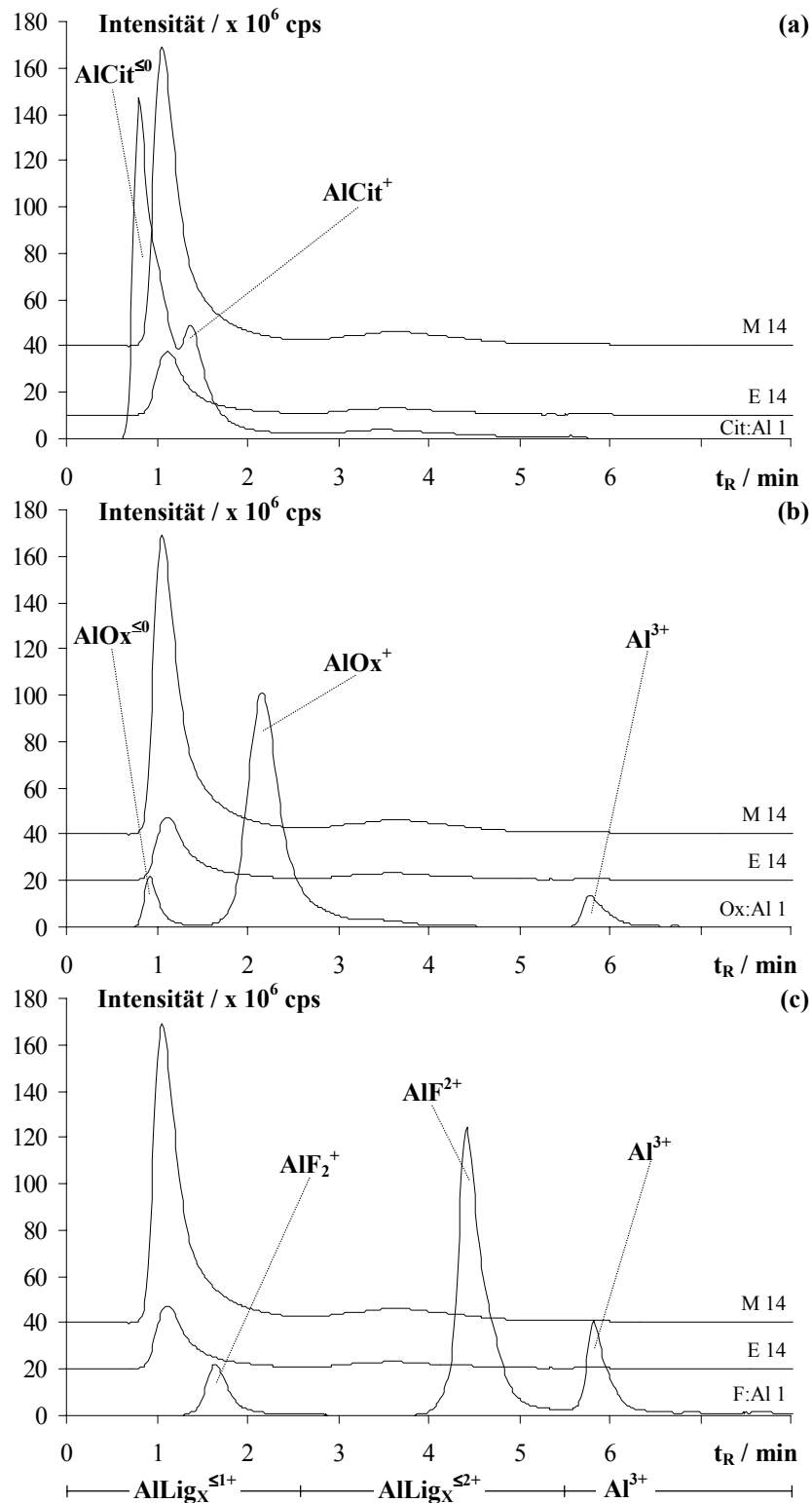


Abbildung 7-6.

Vergleich von Kationenchromatogrammen von Xylemsaftproben (alle Substrat-pH-Wert 4,0) der Sorten Elbtal (E) und Blaumeise (M) mit Kationenchromatogrammen der Modellsysteme Al-Cit (a), Al-Ox (b) und Al-F (c) (alle pH-Wert 4). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 7-5.

Durch einen Vergleich der chromatographischen Kenndaten sollen nun die Ladungen der Al-Lig-Spezies zugeordnet werden (Tabelle 7-6).

Tabelle 7-6.

Chromatographische Kenndaten zu Abbildung 7-6.

Spezies	Retentionszeit / sec	Peakhöhe / cps	Peakfläche / FE	Retentionsfaktor ^a
AlCit ^{≤0}	48	144499	1881370	0,00
AlOx ^{≤0}	55	21504	250427	0,15
AlCit ⁺	82	49163	492181	0,71
AlF ₂ ⁺	98	21677	426351	1,04
AlOx ⁺	129	100903	2791008	1,69
AlF ²⁺	265	124078	2487445	4,52
Al ³⁺	347	172798	3053222	6,23
AlLig _x ^{≤1+}				
E 14	67	27437	738951	0,39
M 14	63	127948	2901502	0,31
AlLig _x ^{≤2+}				
E 14	216	3245	85443	3,50
M 14	216	6353	186039	3,50
Al ³⁺				
E 14	347	1126	8511	6,23
M 14	347	1098	12242	6,23

a) t₀ = 48 sec

Die neutralen bzw. negativ geladenen Al-Spezies (AlCit^{≤0}, AlOx^{≤0}) eluieren im Bereich von 48...55 sec. Das Zeitfenster der Elution der einfach positiv geladenen Al-Spezies (AlCit⁺, AlF₂⁺, AlOx⁺) beträgt 82...129 sec. Die ersten Peaks der Realproben (63...67 sec, 0,31 ≥ k'_A ≤ 0,39) eluieren nach den neutralen bzw. negativ geladenen Al-Spezies (k'_A ≤ 0,15) und vor den einfach positiv geladenen Spezies (0,71 ≥ k'_A ≤ 1,69). Zwei mögliche Gründe für diese Abweichungen können in Betracht gezogen werden. Zum einen könnten durch absorptive Effekte die neutralen bzw. negativ geladenen Al-Spezies der Realproben zu längeren Retentionszeiten hin verschoben werden. Und zum anderen könnten diese Spezies eine Ladung zwischen 0 und 1, hervorgerufen durch intermolekulare Al-Dimerisierung, haben. Weitere Untersuchungen zur Bestimmung der Formalladung dieser Spezies konnten aufgrund der geringen Probenmengen nicht durchgeführt werden. Dadurch ist eine Ladungszuordnung für die ersten Realprobenspezies nicht eindeutig möglich. Sie werden deshalb im folgenden als AlLig_x^{≤1+}-Spezies bezeichnet. Für die Realproben-Spezies, die nach 216 sec die Trennsäule verlassen, ergeben sich ähnlich Zuordnungsschwierigkeiten. Ihnen kann weder exakt die Ladung 2+ (265 sec für AlF²⁺, k'_A = 4,52) noch die einfach positive Ladung zugeordnet werden. Deshalb werden sie bei den weiteren Untersuchungen mit AlLig_x^{≤2+}

($k'_A = 3,5$) bezeichnet. Bei einer Retentionszeit von 347 sec detektiert man sowohl bei den Modellsystemen als auch bei den Realproben freies Al (Al^{3+} , $k'_A = 6,23$).

In Abbildung 7-7 sind die Kationenchromatogramme von Xylemsaftproben der Sorte Blaumeise in Abhängigkeit vom Substrat-pH-Wertes aufgetragen. In Analogie zur Abhängigkeit der Al-Gesamtkonzentration sind bei einem Substrat-pH-Wert von 4,0 die Peakintensitäten am höchsten, d.h. auch die Summe der Flächeninhalte der einzelnen Al-Lig-Spezies ist am größten.

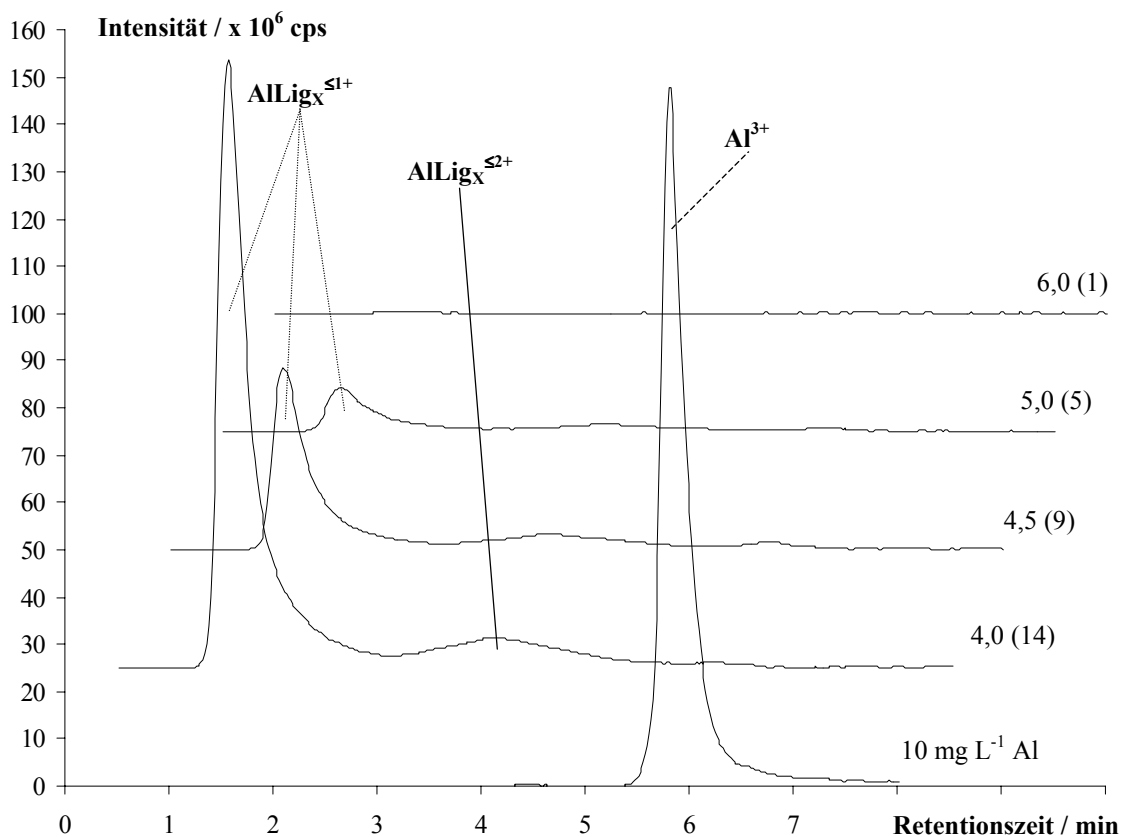


Abbildung 7-7.

Kationenchromatogramme von Xylemsaftproben der Sorte Blaumeise (M); Bezeichnung: Substrat-pH-Wert (Pflanzennummer). Im Vergleich dazu dargestellt ein 10 mg L⁻¹ Al-Standard mit dem pH-Wert 4,0. Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 7-5.

Wegen der besseren Übersicht wird bei allen folgenden vergrößerten Teilausschnitten der Chromatogramme die Darstellung der Probenreihenfolge im Vergleich zum Gesamtchromatogramm umgekehrt.

Anhand der vergrößerten Teilausschnitte der Kationenchromatogramme sieht man, dass bei der sogenannten Kontrollpflanze (M1, Substrat-pH-Wert 6) keine Al-Spezies nachgewiesen werden (Abbildung 7-8). Weil die Kontrollpflanzen während der Aufzucht nicht mit

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung behandelt werden, wird Al von ihnen auch nicht komplex im Xylemsaft gebunden. Somit sind die Proben der Kontrollpflanzen chemisch als Blindproben anzusehen.

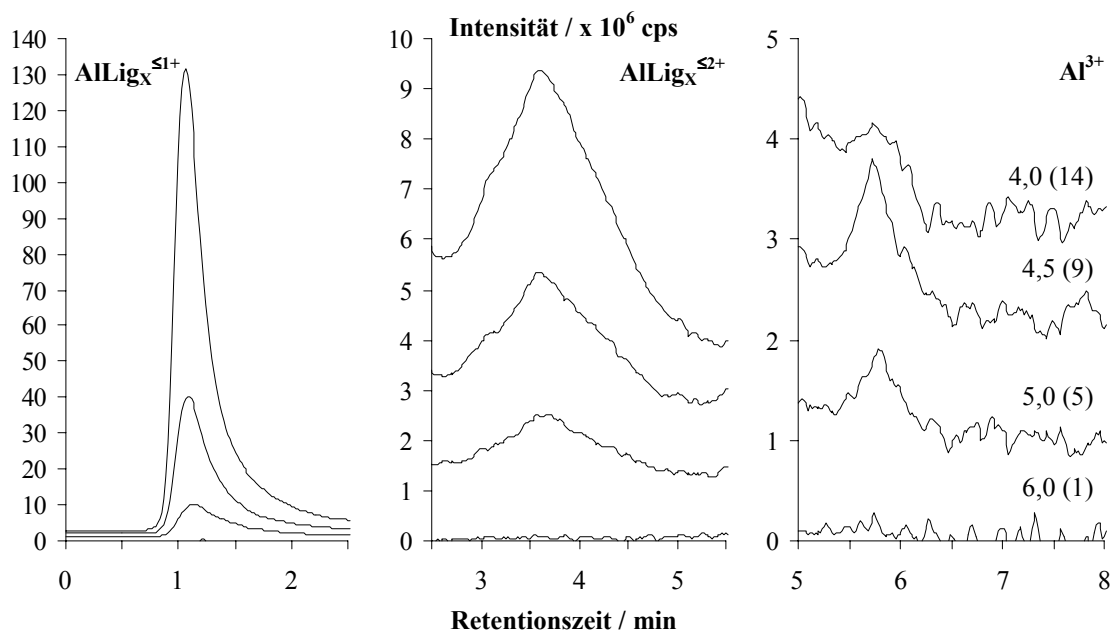


Abbildung 7-8.

Vergrößerte Teilausschnitte der Kationenchromatogramme aus Abbildung 7-7; Bezeichnung: Substrat-pH-Wert (Pflanzennummer).

Für die $\text{Allig}_x^{\leq 1+}$ - bzw. $\text{Allig}_x^{\leq 2+}$ -Spezies nehmen die Signalintensitäten mit abnehmenden Substrat-pH-Wert zu, d.h. je mehr Al im Xylemsaft vorliegt, desto mehr wird es komplex gebunden (Abbildung 7-8). Nur freies Al zeigt einen anderen Verlauf. Bei einem Substrat-pH-Wert von 4 konnte fast kein Al^{3+} nachgewiesen werden, d.h. das gesamte im Xylemsaft vorhandene Al liegt komplex gebunden vor.

In Abbildung 7-9 sind die prozentualen Anteile der einzelnen Spezies in Abhängigkeit vom Substrat-pH-Wertes im Bereich von 4...5 aufgetragen. Aufgrund des geringen Al-Gehaltes in den Kontrollpflanzen, wird auf die Darstellung des Substrat-pH-Wertes 6 bei allen folgenden Speziesmustern verzichtet. Die Auswertung der Chromatogramme wird analog der in Kapitel 6.2 beschriebenen und benutzten Auswertung durchgeführt. In dem Maße, mit dem der prozentuale Anteil der $\text{Allig}_x^{\leq 1+}$ -Spezies mit zunehmenden Substrat-pH-Wert abnimmt, nimmt der Anteil der $\text{Al}(\text{OH})_x$ -Spezies zu. Die anderen Spezies spielen im detektierten Speziesmuster eine eher untergeordnete Rolle. Freies Al wird im Substrat-pH-Wertintervall von 4...5 mit einem Anteil kleiner 5 % detektiert. Der Anteil der höher positiv geladenen Al-Spezies ($\text{Allig}_x^{\leq 2+}$) liegt in diesem Intervall bei kleiner 10 %.

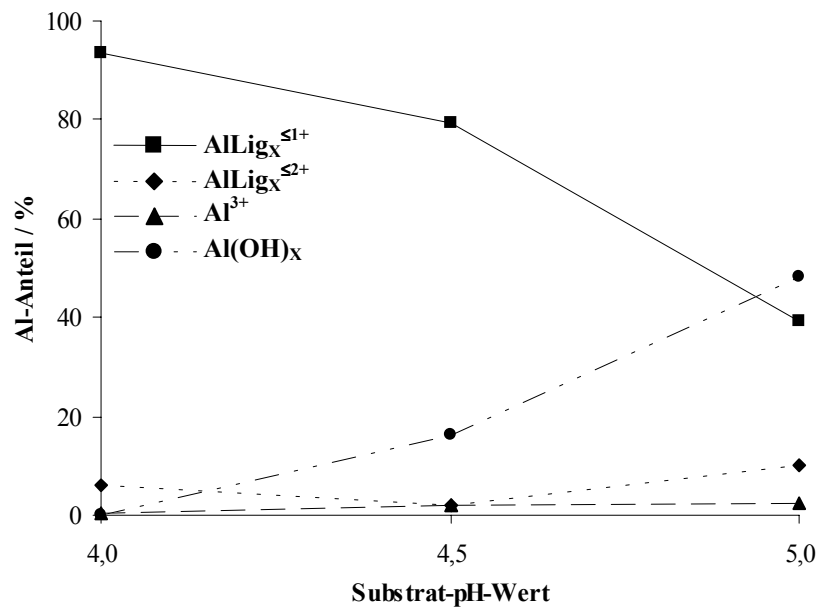


Abbildung 7-9.

Kationenchromatographisch bestimmte Al-Speziesverteilungen von Xylemsaftproben der Sorte Blaumeise in Abhängigkeit des Substrat-pH-Wertes. Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 7-5.

Abbildung 7-10 zeigt Kationenchromatogramme von Xylemsaftproben der Sorte Elbtal.

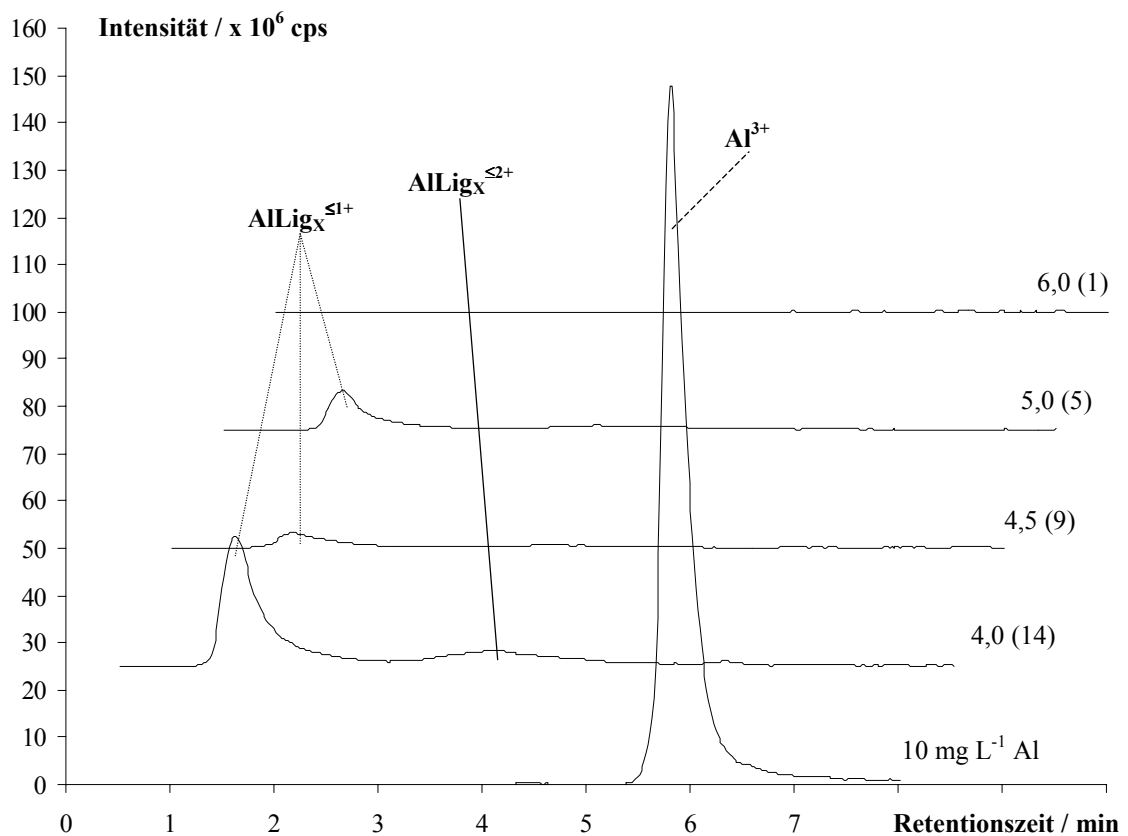


Abbildung 7-10.

Kationenchromatogramme von Xylemsaftproben der Sorte Elbtal (E); Bezeichnung: Substrat-pH-Wert (Pflanzennummer). Im Vergleich dazu dargestellt ein 10 mg L⁻¹ Al-Standard mit dem pH-Wert 4,0. Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 7-5.

Im Vergleich zur Sorte Blaumeise sieht man hier, dass die Peakintensitäten um einen Faktor ~ 5 kleiner sind, d.h. Pflanzen der Sorte Elbtal können Al nicht so gut aus dem Substrat aufnehmen. Dieser Sachverhalt wird auch durch die Al-Gesamtkonzentrationen in den Xylemsäften bestätigt (vergl. Tabelle 7-4).

Betrachtet man die vergrößerten Teilausschnitte der Kationenchromatogramme in Abbildung 7-11 ergeben sich auch hier Unterschiede zwischen den Sorten Elbtal und Blaumeise. Freies Al kann bei den Xylemsaftproben der Sorte Elbtal nur bei einem Substrat-pH-Wert von 4 nachgewiesen werden. Außerdem zeigen die Signalintensitäten der einzelnen Spezies keine eindeutige Abhängigkeit vom Substrat-pH-Wert, was auf die geringen Unterschiede der Al-Gesamtkonzentration in den Proben ($0,07 \dots 3,34 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$) und den daraus resultierenden Messunsicherheiten zurückgeführt werden könnte.

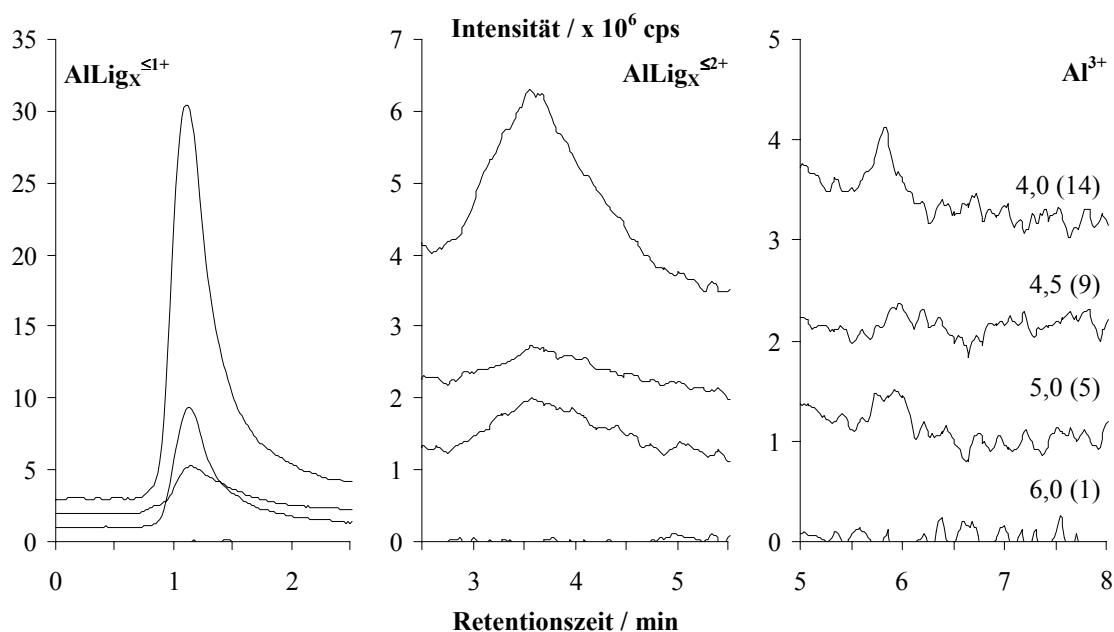


Abbildung 7-11.

Vergrößerte Teilausschnitte der Kationenchromatogramme aus Abbildung 7-10; Bezeichnung: Substrat-pH-Wert (Pflanzennummer).

Das auf kationenchromatographischen Wege bestimmte Al-Speziesmuster für die Hortensiensorte Elbtal zeigt, dass der prozentuale Anteil der $\text{AlLig}_x^{\leq 2+}$ -Spezies ein Maximum mit $\sim 40\%$ im Substrat-pH-Wertintervall von 4,5...5 aufweist (Abbildung 7-12). Der Anteil der Al(OH)_x -Spezies nimmt mit zunehmenden pH-Wert zu. In Analogie hierzu ist eine Abnahme des prozentualen Anteils der $\text{AlLig}_x^{\leq 1+}$ -Spezies zu beobachten.

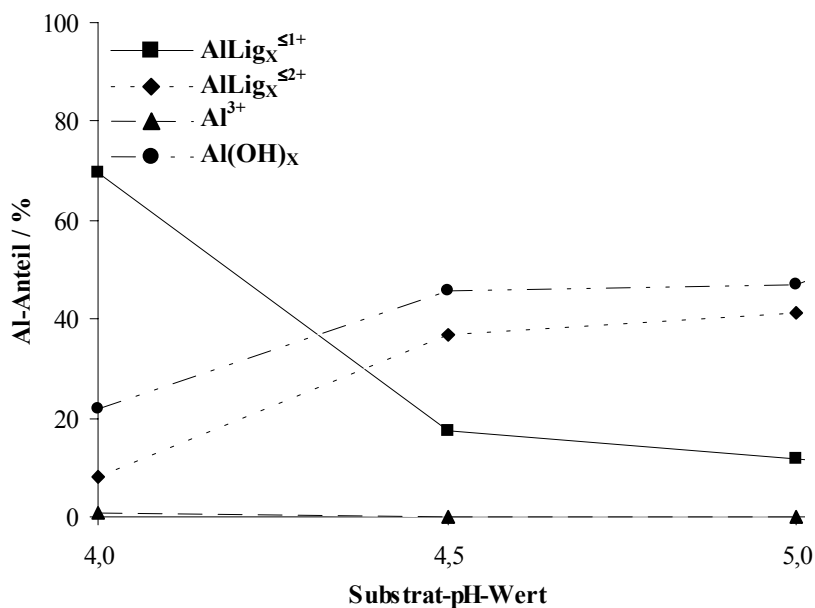


Abbildung 7-12.

Kationenchromatographisch bestimmte Al-Speziesverteilungen von Xylemsaftproben der Sorte Elbtal in Abhängigkeit des Substrat-pH-Wertes. Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 7-5.

Die kationenchromatographischen Untersuchungen haben gezeigt, dass bei den beiden Hortensiensorten Blaumeise und Elbtal AlLig^{≤1+} die dominierende Spezies ist.

Tabelle 7-7.

Experimentelle Parameter für die anionenchromatographischen Untersuchungen der Xylemsaftproben.

Parameter	Einstellung / Wert
Xylemsaftproben	Adria, Substrat-pH-Wert (Pflanzennummer): 6,0 (1,3), 5,0 (5,6,7), 4,5 (9,10,11) und 4,0 (13,14,15) Blauer Ball, Substrat-pH-Wert (Pflanzennummer): 6,0 (2,3,4), 5,0 (5,6,8), 4,5 (9,10,11,12) und 4,0 (14,16) Renate Steiniger: 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 15 und 16
Standardlösungen	Aluminium (10 mg L ⁻¹) Cit:Al molares Verhältnis 8:1 (10 mg L ⁻¹ Al) Ox:Al molares Verhältnis 8:1 (10 mg L ⁻¹ Al) Suc:Al molares Verhältnis 8:1 (10 mg L ⁻¹ Al)
Proben-pH-Wert	4 eingestellt mit Ammoniak bzw. Perchlorsäure
Eluent	70 mmol L ⁻¹ Ammoniumnitrat, pH-Wert 4 eingestellt mit Ammoniak
Flussrate	1 mL min ⁻¹
Trennsäule	Phenomenex Star-Ion A300 (125 x 4 mm ID)
Trennsäulentemperatur	0 °C
Detektion ^a	ICP-AES, Emissionswellenlängen: Al 167,080 nm und S 180,734 nm

^{a)} Für die apparativen Parameter der Kopplung mit ICP-AES siehe Tabelle 9-10.

Die Xylemsäfte der drei verbleibenden Sorten Adria, Blauer Ball und Renate Steiniger sollen mittels Anionenchromatographie auf negativ geladene Al-Lig-Spezies untersucht werden. Die dafür verwendeten experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 7-7 aufgeführt.

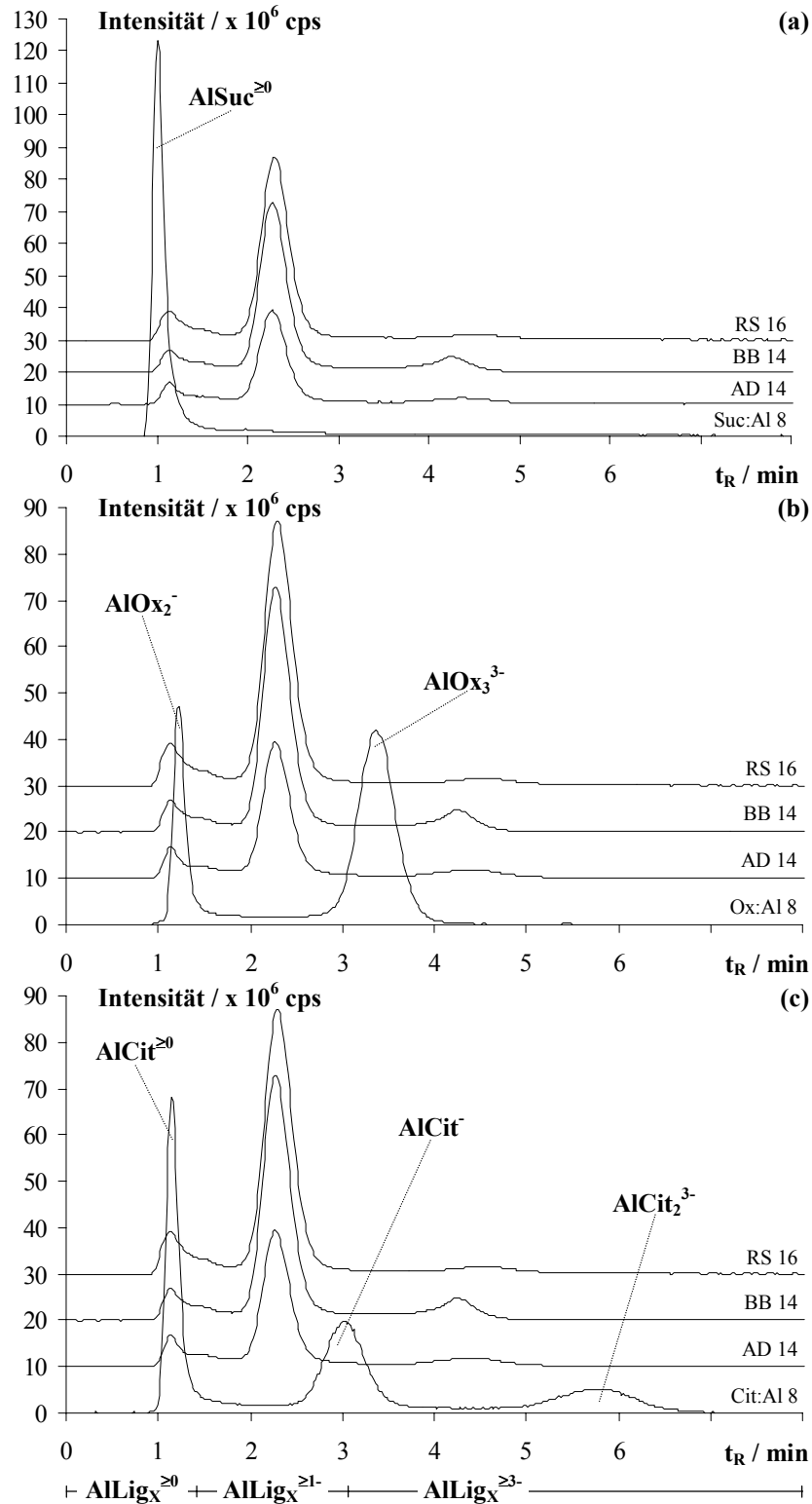


Abbildung 7-13.

Vergleich von Anionenchromatogrammen von Xylemsaftproben (alle Substrat-pH-Wert 4,0) der Sorten Renate Steiniger (RS), Blauer Ball (BB) und Adria (AD) mit Anionenchromatogrammen der Modellsysteme Al-Suc (a), Al-Ox (b) und Al-Cit (c) (alle pH-Wert 4). Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 7-7.

In Abbildung 7-13 sind die Anionenchromatogramme von den untersuchten Xylemsaftproben und den Modellsystemen gegenübergestellt. Trotz gleicher experimenteller Bedingungen treten wie bei den kationenchromatographischen Untersuchungen keine koeluierenden Spezies auf, d.h. Al wird in den Xylemsäften nicht ausschließlich von Suc, Ox oder Cit komplex gebunden.

Der Vergleich der chromatographischen Kenndaten in Tabelle 7-8 zeigt, dass die ersten Peaks der Realproben (66...68 sec, $0,10 \geq k'_A \leq 0,13$) positiv bzw. neutral geladen sind ($\text{AlLig}_X^{\geq 0}$), weil sie im selben Zeitfenster (60...69 sec, $0,00 \geq k'_A \leq 0,14$) wie die $\text{AlSuc}^{\geq 0}$ - und $\text{AlCit}^{\geq 0}$ -Spezies eluieren.

Tabelle 7-8.

Chromatographische Kenndaten zu Abbildung 7-13.

Spezies	Retentionszeit / sec	Peakhöhe / cps	Peakfläche / FE	Retentionsfaktor ^a
Al^{3+}	60	185384	1755733	0,00
$\text{AlSuc}^{\geq 0}$	60	121386	1243954	0,00
$\text{AlCit}^{\geq 0}$	69	67843	745263	0,14
AlOx_2^-	73	46526	1701169	0,21
AlCit^-	190	19785	565996	2,17
AlOx_3^{3-}	214	41981	1196647	2,57
AlCit_2^{3-}	355	5214	255463	4,92
$\text{AlLig}_X^{\geq 0}$				
AD 14	68	6709	102594	0,13
BB 14	68	6898	124436	0,13
RS 16	67	8972	174367	0,12
$\text{AlLig}_X^{\geq 1-}$				
AD 14	136	29192	589751	1,27
BB 14	136	52871	1095039	1,27
RS 16	137	57117	1215452	1,28
$\text{AlLig}_X^{\geq 3-}$				
AD 14	263	1916	43764	3,38
BB 14	254	4758	78900	3,23
RS 16	267	1560	22790	3,45

^{a)} $t_0 = 60$ sec

Wie anhand der Untersuchungen in Kapitel 6.1.2 festgestellt wurde, eluieren die einfach negativ geladene Spezies AlOx_2^- nach 73 sec ($k'_A = 0,21$) bzw. AlCit^- nach 190 sec ($k'_A = 2,17$). Innerhalb dieses Zeitintervalls treten bei Xylemsaftproben die Peaks mit den

maximalen Intensitäten auf (136 sec, $k'_A = 1,28$), denen man somit höchstens eine einfach negative Formalladung zuordnen kann ($\text{AlLig}_X^{\geq 1-}$). Für die höher negativ geladenen Al-Spezies ergibt sich ein ähnlicher Sachverhalt. Zwischen den AlOx_3^{3-} -Spezies (214 sec, $k'_A = 2,57$) und den AlCit_2^{3-} -Spezies (355 sec, $k'_A = 4,92$) werden die Realproben-Spezies im Bereich von 254...267 sec ($3,23 \geq k'_A \leq 3,45$) detektiert. Sie können somit formal als $\text{AlLig}_X^{\geq 3-}$ -Spezies bezeichnet werden. Eine exaktere Zuordnung ist in allen drei Fällen nicht möglich, weil die untersuchten Ein-Ligand-Modellsysteme so in den Xylemsäften nicht vorliegen, d.h. durch die Vielzahl der zur Verfügung stehenden Komplexbildner für Al bilden sich in den Proben andere Ein-Ligand-Systeme oder Mehr-Ligand-Systeme aus.

In Abbildung 7-14 sind die Anionenchromatogramme von Xylemsaftproben der Sorte Renate Steiniger in Abhängigkeit vom Substrat-pH-Wert aufgetragen. Eine geringe Abnahme der Peakintensitäten der $\text{AlLig}_X^{\geq 1-}$ -Spezies mit zunehmenden Substrat-pH-Wert ist feststellbar.

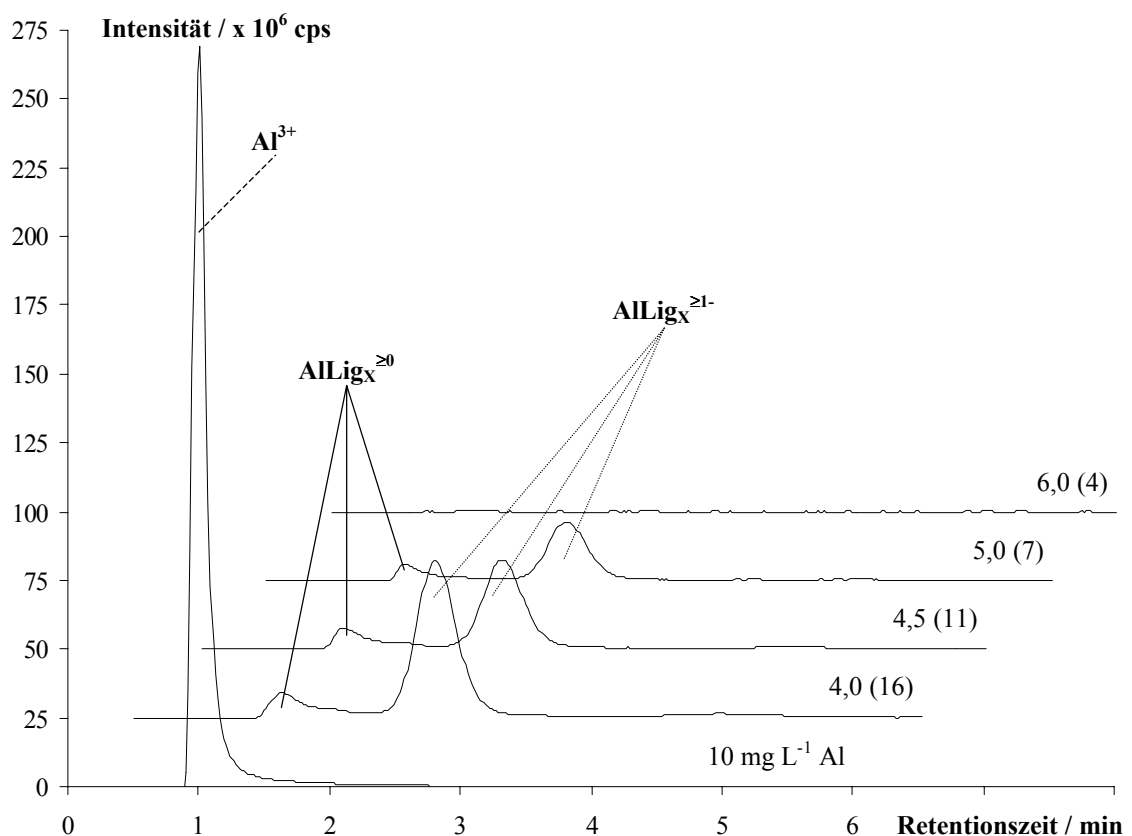


Abbildung 7-14.

Anionenchromatogramme von Xylemsaftproben der Sorte Renate Steiniger (RS); Bezeichnung: Substrat-pH-Wert (Pflanzennummer). Im Vergleich dazu dargestellt ein $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$ -Standard mit dem pH-Wert 3,0. Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 7-7.

Anhand der vergrößerten Teilausschnitte dieser Anionenchromatogramme sieht man, dass im Substrat-pH-Wertintervall von 4...5 die neutralen bzw. positiv geladenen Al-Spezies nahezu mit konstanten Signalintensitäten vorliegen (Abbildung 7-15). Die $\text{AlLig}_x^{\geq 3-}$ -Spezies werden nur eindeutig bei einem Substrat-pH-Wert von 4 detektiert.

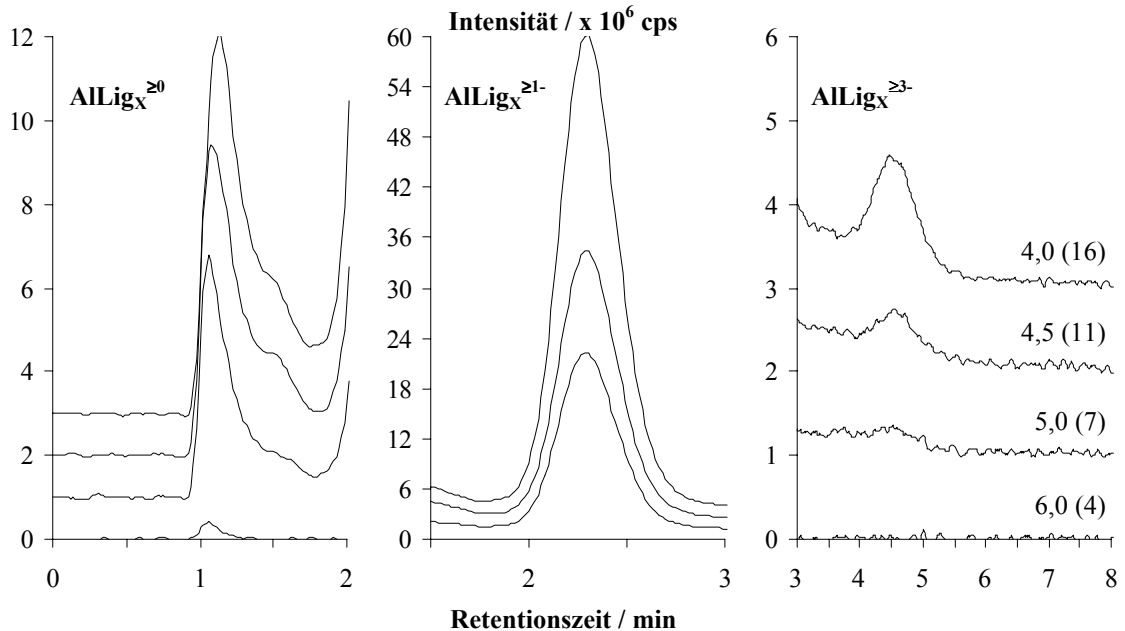


Abbildung 7-15.

Vergrößerte Teilausschnitte der Anionenchromatogramme aus Abbildung 7-14; Bezeichnung: Substrat-pH-Wert (Pflanzennummer).

Die resultierenden Al-Speziesmuster für die untersuchten Xylemsäfte der Sorte Renate Steiniger sind in Abbildung 7-16 abgebildet.

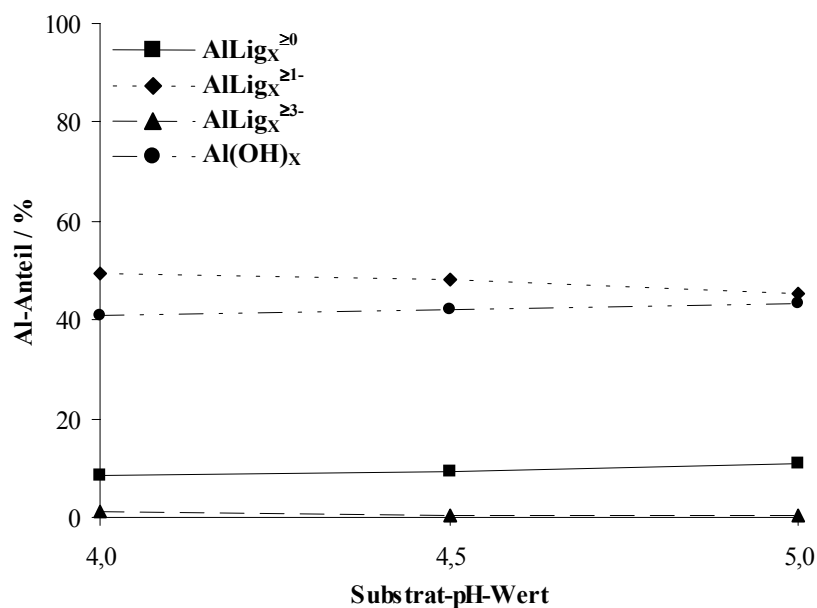


Abbildung 7-16.

Anionenchromatographisch bestimmte Al-Speziesverteilungen von Xylemsaftproben der Sorte Renate Steiniger in Abhängigkeit des Substrat-pH-Wertes. Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 7-7.

Die prozentualen Anteile aller detektierten Spezies sind bei Substrat-pH-Werten von 4...5 in erster Näherung konstant. Die $\text{AlLig}_x^{\geq 1-}$ -Spezies ist mit einem prozentualen Anteil von ~50 % die dominierende Spezies in den Xylemsaftproben. Dagegen spielen die höher negativ geladenen Spezies mit ~10 % Peakflächen-Anteil eine eher untergeordnete Rolle.

Abbildung 7-17 zeigt die Anionenchromatogramme von Xylemsaftproben der Sorte Adria, wie sie in Abhängigkeit vom Substrat-pH-Wert detektiert werden. In Analogie zur Abhängigkeit der Al-Gesamtkonzentrationen sind bei einem Substrat-pH-Wert von 4,5 die Peakintensitäten am höchsten, d.h. sowohl die Summe der Flächeninhalte der einzelnen Al-Lig-Spezies als auch die Al-Konzentration sind hier am größten (vergl. Tabelle 7-4).

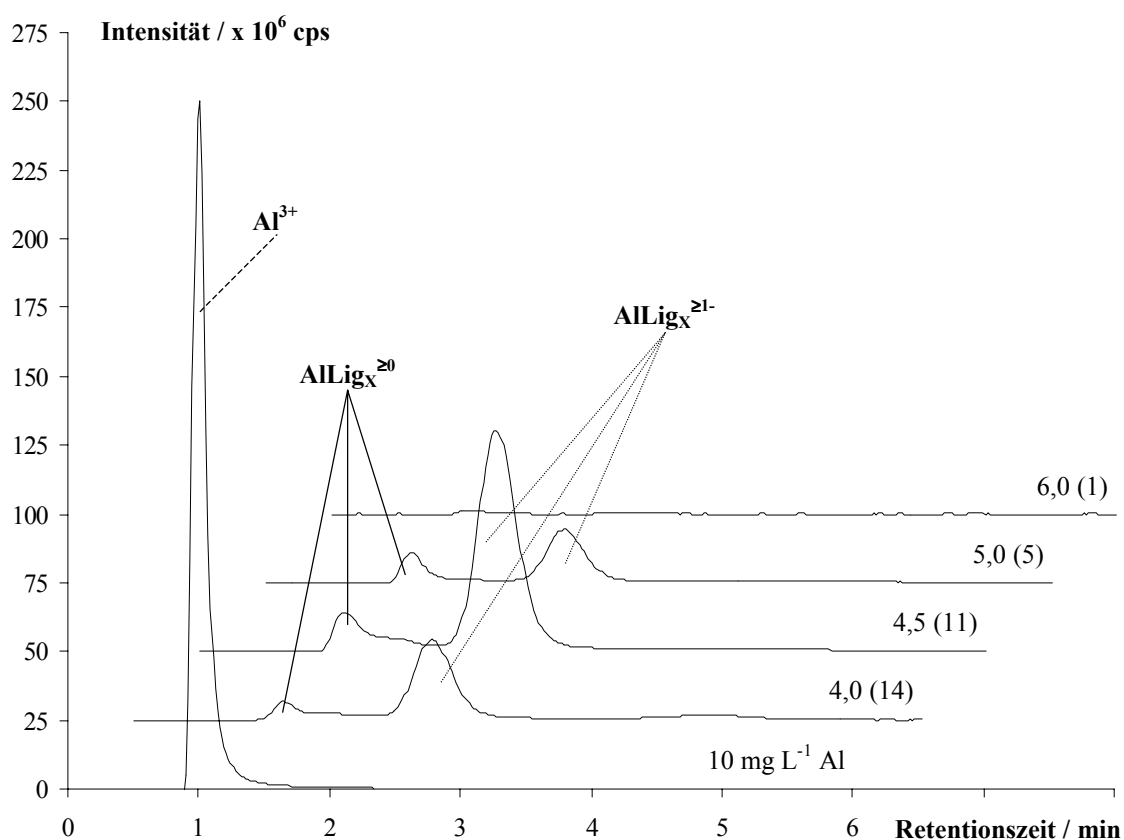


Abbildung 7-17.

Anionenchromatogramme von Xylemsaftproben der Sorte Adria (AD); Bezeichnung: Substrat-pH-Wert (Pflanzennummer). Im Vergleich dazu dargestellt ein 10 mg L^{-1} Al-Standard mit dem pH-Wert 3,0. Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 7-7.

Betrachtet man in Abbildung 7-18 alle Spezies getrennt voneinander, so sieht man, dass nur die Intensitäten der höher negativ geladenen Spezies ($\text{AlLig}_x^{\geq 3-}$) mit zunehmenden Substrat-pH-Wert abnehmen. Die beiden anderen Spezies ($\text{AlLig}_x^{\geq 0}$, $\text{AlLig}_x^{\geq 1-}$) weisen, wie oben beschrieben, bei einem Substrat-pH-Wert von 4,5 eine maximale Intensität auf, was auf die maximale Konzentration von Al im Xylemsaft zurückzuführen ist.

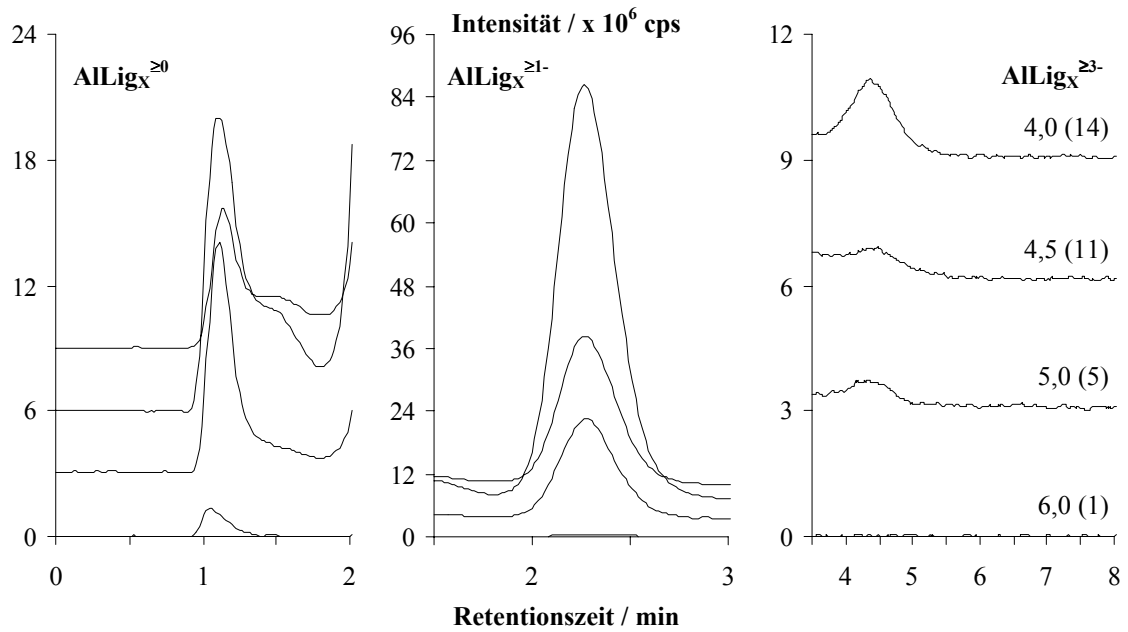


Abbildung 7-18.

Vergrößerte Teilausschnitte der Anionenchromatogramme aus Abbildung 7-17; Bezeichnung: Substrat-pH-Wert (Pflanzennummer).

Für die untersuchten Xylemsäfte der Sorte Adria ergibt sich das in Abbildung 7-19 dargestellte Al-Speziesmuster.

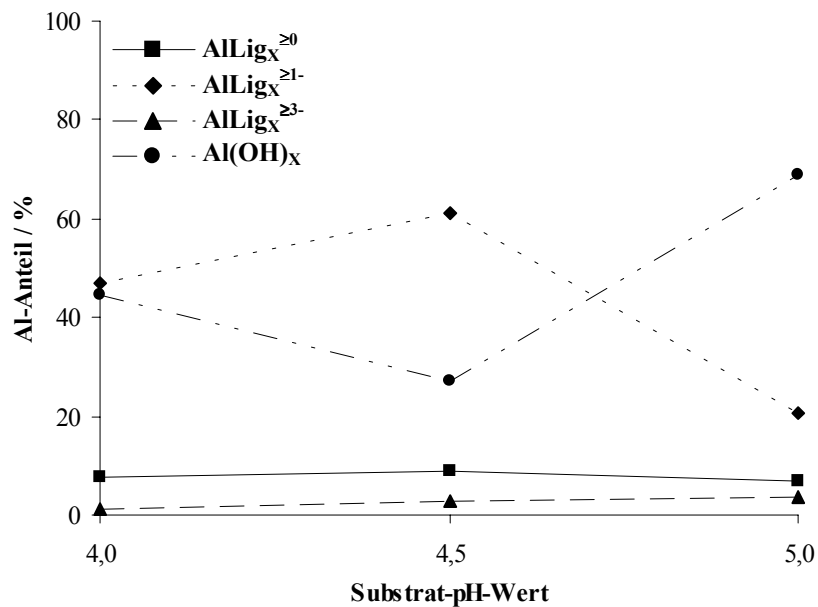


Abbildung 7-19.

Anionenchromatographisch bestimmte Al-Speziesverteilungen von Xylemsaftproben der Sorte Adria in Abhängigkeit des Substrat-pH-Wertes. Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 7-7.

Die $\text{AlLig}_x^{\geq 0}$ -Spezies treten mit einem Anteil von $\sim 10\%$ über den gesamten Substrat-pH-Wertbereich auf. $\text{AlLig}_x^{\geq 1-}$, als dominierende Spezies, zeigt mit $\sim 60\%$ Al-Anteil ein Maximum bei einem Substrat-pH-Wert von 4,5. Mit zunehmenden pH-Wert sinkt dann dieser Anteil auf nahezu 20% . Die höher negativ geladenen Spezies ($\text{AlLig}_x^{\geq 3-}$) liegen mit Anteilen $< 5\%$ vor.

Abschließend sollen nun die auf anionenchromatographischen Wege erhaltenen Ergebnisse der Xylemsaftproben der Hortensiensorte Blauer Ball diskutiert werden. Das Chromatogramm bei einem Substrat-pH-Wert von 4 zeigt die maximalen Peakintensitäten für alle detektierten Spezies (Abbildung 7-20). Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei diesem pH-Wert auch die Al-Gesamtkonzentration am größten ist (vergl. Tabelle 7-4), d.h. je mehr Al im Xylemsaft vorliegt, desto mehr wird auch komplex gebunden.

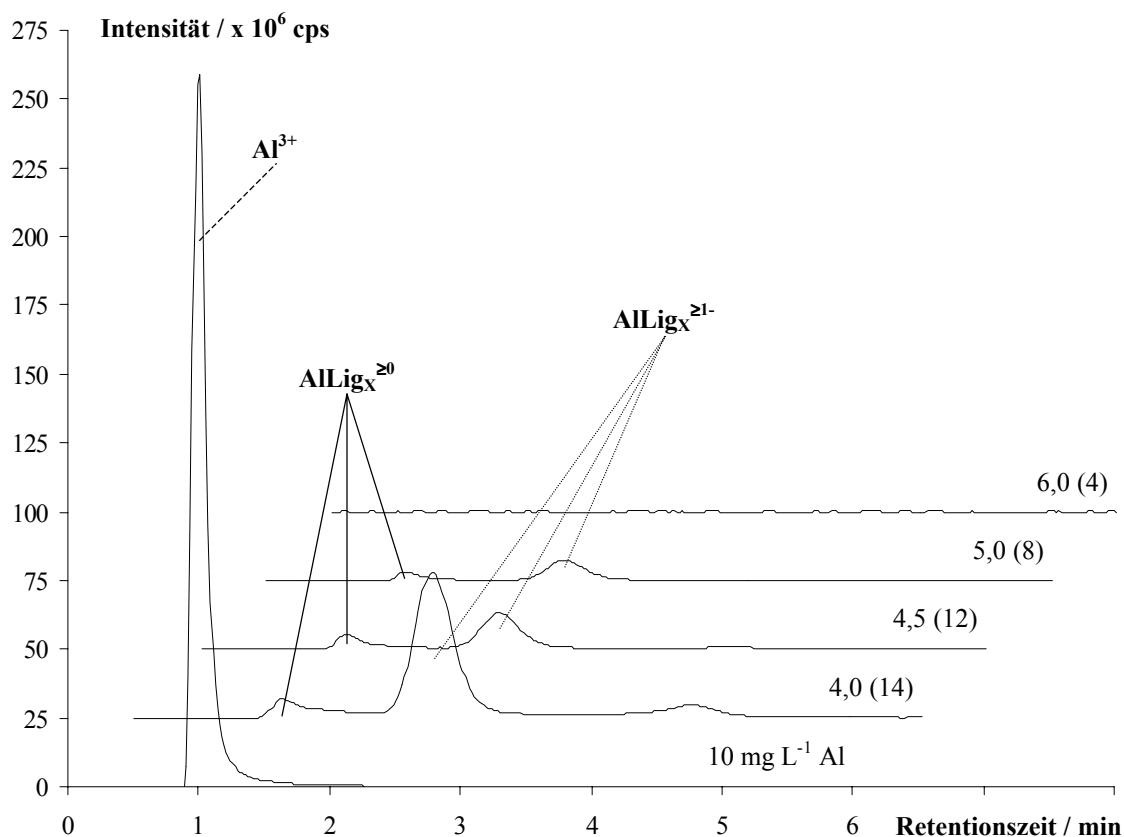


Abbildung 7-20.

Anionenchromatogramme von Xylemsaftproben der Sorte Blauer Ball (BB); Bezeichnung: Substrat-pH-Wert (Pflanzennummer). Im Vergleich dazu dargestellt ein $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$ -Standard mit dem pH-Wert 3,0. Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 7-7.

In Abbildung 7-21 ist auch die Abnahme der Peakintensitäten mit zunehmenden Substrat-pH-Wert zu erkennen. Für die negativ geladenen Spezies ($\text{AlLig}_x^{\geq 1-}$, $\text{AlLig}_x^{\geq 3-}$) ist die Abnahme

fast dreimal so stark als bei den neutral bzw. positiv geladenen Spezies ($\text{AlLig}_x^{\geq 0}$). Bei den Kontrollpflanzen der Sorte Blauer Ball können keine Al-Spezies nachgewiesen werden.

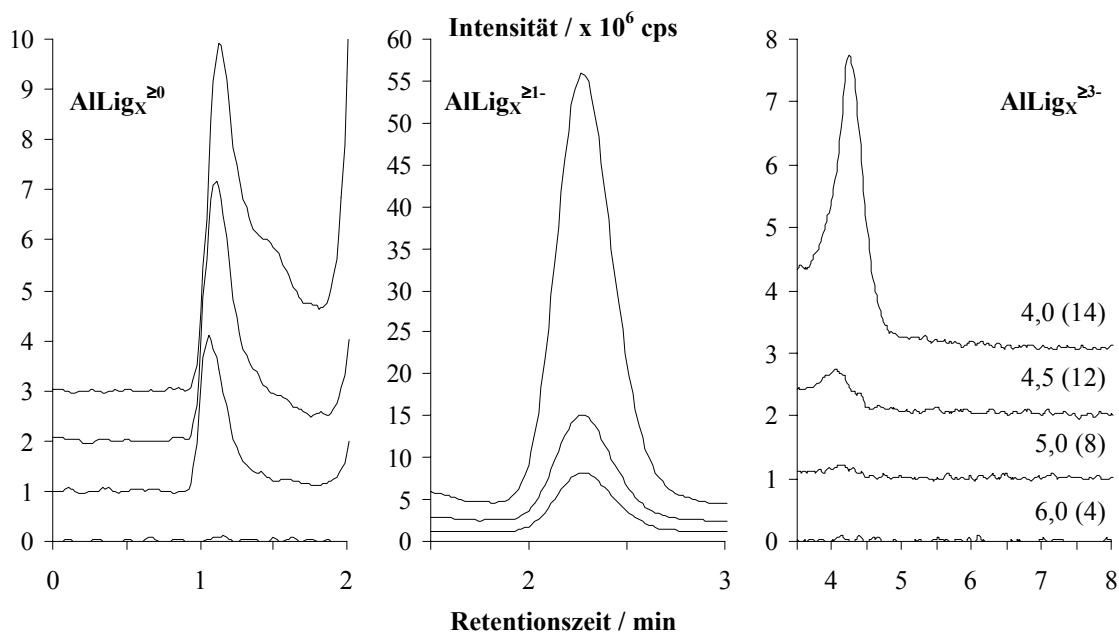


Abbildung 7-21.

Vergrößerte Teilausschnitte der Anionenchromatogramme aus Abbildung 7-20; Bezeichnung: Substrat-pH-Wert (Pflanzennummer).

In Abbildung 7-22 sind wieder die prozentualen Al-Anteile jeder einzelnen Al-Spezies der Hortensiensorte Blauer Ball gegen den Substrat-pH-Wert aufgetragen.

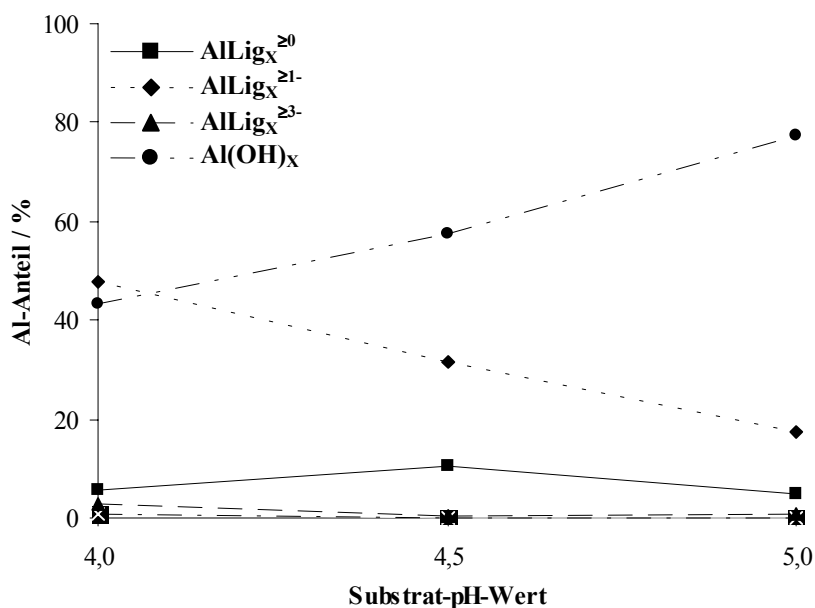


Abbildung 7-22.

Anionenchromatographisch bestimmte Al-Speziesverteilungen von Xylemsaftproben der Sorte Blauer Ball in Abhängigkeit des Substrat-pH-Wertes. Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 7-7.

Der prozentuale Anteil der $\text{AlLig}_X^{\geq 1-}$ -Spezies nimmt von $\sim 50\%$ bei einem pH-Wert von 4 kontinuierlich bis auf $\sim 20\%$ bei pH-Wert 5 ab. Für neutral bzw. positiv geladenen Spezies liegt ein Maximum mit $\sim 11\%$ bei einem Substrat-pH-Wert von 4,5 vor. Die höher negativ geladenen Spezies spielen im untersuchten Intervall mit $\sim 3\%$ Al-Anteil eine untergeordnete Rolle im Speziesmuster.

7.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend sieht man an den in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnissen, dass die Ionenchromatographie als Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Al-Ladungsspezies in Xylemsaftproben von Hortensien geeignet ist. Jedoch sind diese Untersuchungen zunächst nur der erste Schritt zur vollständigen Bestimmung von Al-Speziesmuster in Xylemsäften, weil die gemessenen Proben nur eine kleine Auswahl darstellen, die auf keinen Fall als repräsentativ anzusehen ist. Vergleicht man jedoch die auf anionenchromatographischem Wege bestimmten Speziesverteilungen der unterschiedlichen Hortensiensorten miteinander, so sieht man, dass die nachgewiesenen Al-Spezies bei allen Sorten gleich sind und diese sich nur in den prozentualen Anteilen der $\text{AlLig}_X^{\geq 1-}$ -Spezies unterscheiden (vergl. Abbildung 7-16, 7-19 und 7-22). Für die anderen Al-Spezies ($\text{AlLig}_X^{\geq 0}$, $\text{AlLig}_X^{\geq 3-}$) zeigen sich in erster Näherung identische Verläufe. Unter gleichen Anzuchtbedingungen lässt sich die Sorte Renate Steiniger sehr gut, die Sorte Adria gut und die Sorte Blauer Ball weniger gut blau färben [194]. Ob hier eine Korrelation zwischen dem Blaufärbeverhalten und der $\text{AlLig}_X^{\geq 1-}$ -Spezies vorliegt, kann an dieser Stelle aufgrund der geringen Anzahl der untersuchten Xylemsaftproben nicht eindeutig postuliert werden. Dies gilt auch für die kationenchromatographischen Untersuchungen. Hier wurden lediglich zwei Hortensiensorten untersucht, so dass ein Vergleich von Al-Speziesverteilungen mit der Blaufärbung der Sepalen wenig Sinn macht. In beiden Fällen sind noch weiterführende Untersuchungen mittels Ionenchromatographie notwendig. Ein Schwerpunkt sollte dabei auf andere Modellsysteme (z.B. Al-Malonsäure-System) gelegt werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Das chemische und physikalische Verhalten von Al in natürlichen Matrices wird maßgeblich durch seine monomeren, polymeren oder komplexierten Erscheinungsformen geprägt. Die Identifizierung und Quantifizierung dieser unterschiedlichen Formen ist für die Bewertung des toxikologischen Potentials von Al in umweltrelevanten Proben unumgänglich, d.h. auf eine Speziesanalytik des Al kann dabei nicht verzichtet werden. Die komplexe Chemie des Al im wässrigen Medium mit ihren reversiblen und labilen Gleichgewichten und mit ihrer starken pH-Wertabhängigkeit kann dabei zu Komplikationen führen. In den letzten Jahren wurden eine Vielzahl von Messverfahren im Rahmen der Al-Speziesanalytik ausprobiert und eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass chromatographische Trennverfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Al-Ladungsspezies unumgänglich sind.

Mit Hilfe ionenchromatographischer Methoden kann eine Trennung monomerer Ladungsspezies des Al mit den Liganden Fluorid (F), Citrat (Cit), Succinat (Suc) und Oxalat (Ox) erfolgreich durchgeführt werden. Die vorliegende Dissertation liefert dazu Anwendungsbeispiele aus den Bereichen kationen- und anionenchromatographischer Untersuchungen an Modellösungen und Realproben.

Mittels Kationenchromatographie und anschließender UV-Detektion bei 310 nm mit Tiron als Nachsäulenderivatisierungsreagenz lassen sich beim Al-F-Modellsystem die Al^{3+} -, AlF^{2+} -, AlF_2^+ - und die höher stöchiometrischen Al-F-Spezies ($\text{AlF}_{3..6}^{\leq 0}$) getrennt voneinander nachweisen. Für die Trennung der kationischen Al-F-Spezies kommen basierend auf früheren Versuchsergebnissen des Arbeitskreises Seubert der Kationenaustauscher BioS3C311 und Ethylendiamin (EDA) als Eluent zum Einsatz [6,7,9-11]. Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl der Eluent-pH-Wert von 3 bzw. 4 als auch das Volumen der Probe im Bereich von 10...200 μL die detektierten Al-F-Speziesmuster nicht beeinflussen. In Hinblick auf Realprobenuntersuchungen ist dies von Interesse. Man kann somit das Trennsystem auf das Probenvolumen und den Proben-pH-Wert im untersuchten Bereich anpassen ohne die Speziesverteilungen zu beeinflussen.

Bei den Untersuchungen zur Säulengeometrie wird sowohl die Standardsäulentechnik (Säulenkörper: PEEK, 125 x 4 mm ID) als auch die Microboresäulentechnik (Säulenkörper: PEEK, 100 x 2 mm ID und Stahl, 50 x 2 mm ID) berücksichtigt. Um die Vergleichbarkeit der erhaltenen Ergebnisse zu gewährleisten, wird bei allen drei Säulen der Kationenaustauscher

BioS3C311 verwendet. Ein Vergleich der auf experimentellem Wege erhaltenen Ergebnisse untereinander und mit den berechneten Werten des iterativen Rechenprogramms GEOCHEM-PC ermöglicht Aussagen über den Einfluss der Säulengeometrie auf die Speziesverteilungen. Die auftretenden Differenzen zwischen den beiden Speziierungsmethoden lassen sich alle auf die Desintegration der höher koordinierten Al-F-Spezies ($\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0}$) zu AlF_2^+ -Spezies zurückführen [9]. Die durchgeführten kationenchromatographischen Untersuchungen zeigen, dass sich diese Speziesdesintegration durch die Senkung der Temperatur der Trennung und durch Verwendung der Microboresäulentechnik drastisch reduziert [87]. Zudem wird dieser Effekt noch durch die Verwendung einer kürzeren Microboresäule verstärkt.

Die beobachteten Desintegrationen der $\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0}$ -Spezies zu Difluoro-Spezies (AlF_2^+) sind zudem von der Al-Konzentration in den Al-F-Modellösungen abhängig, d.h. bei Al-Gehalten bis zu 10 mg L^{-1} treten sie auf, bei größeren Gehalten bis zu 100 mg L^{-1} Al werden sie fast vollständig zurückgedrängt bzw. vernachlässigbar. Jedoch kann man die Unterschiede in den Speziesmustern durch die Definition eines Summenparameters $\text{AlF}_{2...6}^{\leq 1+}$ bestehend aus den $\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0}$ - und AlF_2^+ -Spezies kompensieren, weil sich die Desintegration nur auf die prozentualen Anteile der $\text{AlF}_{3...6}^{\leq 0}$ - und AlF_2^+ -Spezies auswirkt. Bei Verwendung dieses Summenparameters kann dann kein Einfluss des Al-Gehaltes der Modellösungen im Bereich von $1...100 \text{ mg L}^{-1}$ auf die Speziesverteilungen der $\text{AlF}_{2...6}^{\leq 1+}$ -, AlF^{2+} - und Al^{3+} -Spezies festgestellt werden, d.h. eine Proportionalität der resultierenden Peakflächen der einzelnen Spezies zur Al-Konzentration liegt im untersuchten Intervall vor.

Abschließend kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass die auf kationenchromatographischem Wege bestimmten Al-Speziesverteilungen gegenüber den Einflüssen der untersuchten Parameter in erster Näherung unempfindlich sind, was auf die Bildung von stabilen Komplexen von Al mit F nach dem HSAB-Prinzip zurückgeführt werden kann. Die Reaktion des harten Kations Al mit dem ebenfalls harten Anion F verläuft ladungskontrolliert, so dass je nach vorhandener Menge an Komplexbildner alle Stöchiometrien der Formel $\text{AlF}_n^{+(3-n)}$ mit $n = 0...6$ auftreten können.

Im Vergleich zur Kationenchromatographie bei der eine vorhandene Methode validiert wird, steht bei den anionenchromatographischen Untersuchungen die Entwicklung einer Messmethode zur Trennung von Al-Carbonsäurekomplexen im Blickpunkt des Interesses. Durch die Verwendung einer Online-Kopplung IC-ICP-AES (Emissionswellenlänge: Al $167,080 \text{ nm}$) basierend auf einem Nitrat-Eluenten kann dies verwirklicht werden. Dabei wird ein Anionenaustauscher, der auf einem PS-DVB-Grundgerüst (Phenomenex STAR-ION A300) basiert, verwendet, weil Trennsäulen auf Basis von DVB-MMA-Copolymeren

(Metrohm METROSEP Anion Dual 2) bzw. pelliculare Anionenaustauscher (Dionex IONPAC AS12A) Al irreversibel am Grundgerüst binden können und dadurch eine Elution bzw. Detektion von Al-Spezies unmöglich machen. Die Bestimmung der formalen Ladungen von Al-Spezies der untersuchten Modellsysteme Cit, Suc und Ox kann dabei mit Hilfe des Retentionsmodells für einwertige Eluent-Anionen erfolgen. Ferner zeigen die vergleichenden Untersuchungen zum Eluenten, dass die Verwendung von einem pH-Wert 4 für den Proben-pH-Wertbereich von 3...6 sinnvoll erscheint, weil zum einen bei einer Messtemperatur von 0 °C die Speziesmuster im Rahmen der Messgenauigkeit mit denen von pH-Wert 5 übereinstimmen und zum anderen die Bildung löslicher bzw. Festphasen-Al-Hydroxy-Spezies zurückgedrängt wird.

Beim untersuchten Al-Ox-Modellsystem können mit der entwickelten Methode die AlOx(kat.)- , AlOx_2^- - und AlOx_3^{3-} -Spezies voneinander getrennt und nachgewiesen werden. Bei den Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur zeigen sich für dieses System wieder Speziesdesintegrationen, hervorgerufen durch Wechselwirkungen der Analytionen mit dem Austauschermaterial bzw. durch die räumliche Separation der Spezies auf der Trennstrecke. Somit tritt hier ein Austausch von Ligandionen gegen Wassermoleküle in der Ligandensphäre von Al auf. Diese Desintegrationen werden durch die Temperatur der ionenchromatographischen Trennung beeinflusst. Beim Al-Ox-System können sie bei einer Messtemperatur von 0 °C stark zurückgedrängt werden. Der Vergleich zwischen experimentell bestimmten und von GEOCHEM-PC berechneten Al-Speziesverteilungen liefert bei einer Trennsäulentemperatur von 0 °C eine hohe Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden.

Die Ergebnisse für das untersuchte Al-Suc-Modellsystem weisen keinen eindeutigen Einfluss der Temperatur auf die anionenchromatographisch bestimmten Speziesmuster auf. Es können mittels Anionenchromatographie lediglich die kationischen Al-Suc-Spezies von den nicht geladenen Spezies (AlSuc(OH)), die beide im Totvolumen eluieren, semiquantitativ getrennt werden. Negativ geladenen Al-Suc-Spezies können im pH-Wertbereich von 3...6 nicht detektiert werden, was in Einklang mit Untersuchungen anderer Forschergruppen steht [31-34]. Bei dem Vergleich von experimentell bestimmten und berechneten Ergebnissen ergibt sich bei einer Messtemperatur von 0 °C für die Proben-pH-Werte 4 und 5 eine halbquantitative und für die Proben-pH-Werte 3 und 6 eine quantitative Übereinstimmung der Ergebnisse beider Speziierungsmethoden.

Von allen drei untersuchten Modellsystemen tritt beim Al-Cit-System die größte Speziesvielfalt auf. Auf anionenchromatographischem Wege können die folgenden vier Spezies nachgewiesen werden: AlCit(kat.) , AlCit^- , AlCit_2^{3-} und $\text{AlCit}_x^{<3-}$. Wie auch schon

bei den Al-Suc-Modellösungen festgestellt wurde, wechselwirken die Al-Cit-Spezies in unbekannter Weise mit dem Austauschmaterial, so dass kein eindeutiger Einfluss der Temperatur auf die detektierten Speziesverteilungen zu beobachten ist. Auf eine Bewertung der experimentellen Ergebnisse durch den Vergleich mit den Berechnungen des Speziierungsprogramms GEOCHEM-PC wird in diesem Fall verzichtet, weil man bei der Auswahl der thermodynamischen Stabilitätskonstanten vor einem der Hauptprobleme von Speziierungsprogrammen steht. Durch die Vielzahl von publizierten Stabilitätskonstanten für das Al-Cit-System konnte keine Wahl der „richtigen“ Konstanten getroffen werden.

Anhand der durchgeführten Untersuchungen kann gezeigt werden, dass die entwickelte anionenchromatographische Trennmethode für die Al-Speziesanalytik von Modellösungen einsetzbar ist. Jedoch könnte die chromatographische Effizienz, d.h. die Auflösung, durch Verwendung eines Gradientenelutionssystem noch verbessert werden.

Im letzten Teil der vorliegenden Arbeit kommen beide ionenchromatographischen Verfahren bei Untersuchungen von Realproben zum Einsatz. Hierbei handelt es sich um Xylemsäfte von Hortensien. Durch eine gezielte Gabe von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung lassen sich die Blüten von Hortensien blaufärben, was aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten von Interesse ist. Dabei erfüllt die $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung eine Doppelfunktion. Zum einen liefert sie der Pflanze Al^{3+} -Ionen zur Aufnahme und zum anderen kann mit ihr der Substrat-pH-Wert abgesenkt werden, um die Al-Verfügbarkeit für die Pflanze zu optimieren. Für eine optimale Blaufärbung ist ein Substrat-pH-Wert zwischen 4,0...4,5 anzustreben. Die Verlagerung von Al von der Wurzel in den Spross und die Blüte erfolgt mit großer Wahrscheinlichkeit im Xylem, weil bisher nur dort Al in hohen Konzentrationen (bis zu 15 mg L^{-1}) nachgewiesen wurde [194]. Aus pflanzenphysiologischer Sicht ist eine Identifizierung und Quantifizierung der im Xylemsaft vorkommenden Al-Spezies wichtig, weil diese Erkenntnisse zu einer Optimierung des Al-Transportes in der Pflanze und somit auch der Blaufärbestrategien herangezogen werden können. Folgende Al-Ladungsspezies kann man mittels der angewendeten ionenchromatographischen Methoden in den untersuchten Xylemsaftproben von Hortensien nachweisen: $\text{AlLig}_x^{\geq 3-}$, $\text{AlLig}_x^{\geq 1-}$, $\text{AlLig}_x^{\leq 1+}$, $\text{AlLig}_x^{\leq 2+}$ und Al^{3+} . Eine genauere Identifizierung der Liganden ist bislang noch nicht möglich, weil bei einer Gegenüberstellung der Chromatogramme von Modellsystemen und Realproben keine koeluiierenden Peaks gefunden werden, d.h. Al wird in den Xylemsäften nicht ausschließlich von Cit, Suc oder Ox komplex gebunden. Ein Schwerpunkt für weitere Untersuchungen sollte deshalb auf andere Modellsysteme (z.B. Al-Malonsäure-System) bzw. auf Gemischtligandsysteme gelegt werden. Die auf ionenchromatographischem Wege erhaltenen Ergebnisse sind als ein erster

Schritt zur vollständigen Bestimmung von Al-Speziesmustern in Xylemsäften von Hortensien zu sehen, weil die gemessenen Proben nur eine kleine Auswahl darstellen, die auf keinen Fall als repräsentativ anzusehen ist. Vergleicht man jedoch die auf anionenchromatographischem Wege bestimmten Speziesverteilungen der unterschiedlichen Hortensiensorten miteinander, so sieht man, dass die nachgewiesenen Al-Spezies bei allen Sorten identisch sind und diese sich nur in den prozentualen Anteilen der $\text{AlLig}_x^{\geq 1-}$ -Spezies unterscheiden. Für die $\text{AlLig}_x^{\geq 0-}$ - und $\text{AlLig}_x^{\geq 3-}$ -Spezies zeigen sich in erster Näherung identische Verläufe der prozentualen Al-Anteile mit dem Substrat-pH-Wert. In Feldversuchen konnte gezeigt werden, dass sich unter gleichen Anzuchtbedingungen die Sorte Renate Steiniger sehr gut, die Sorte Adria gut und die Sorte Blauer Ball weniger gut blau färben lässt [194]. Ob an dieser Stelle eine Korrelation zwischen dem Blaufärbeverhalten und der $\text{AlLig}_x^{\geq 1-}$ -Spezies vorliegt, kann aufgrund der geringen Probenanzahl der untersuchten Xylemsäfte noch nicht eindeutig postuliert werden. Dies gilt auch für die kationenchromatographischen Untersuchungen. Hier wurden lediglich zwei Hortensiensorten untersucht, so dass ein Vergleich von Al-Speziesverteilungen mit der Blaufärbung der Blüten wenig Sinn macht. Um diese ersten Erkenntnisse über die Wechselbeziehung von Blaufärbeverhalten und Al-Speziesmuster zu bestätigen, müssen in beiden Fällen noch weiterführende Untersuchungen mittels Ionenchromatographie durchgeführt werden.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die Ionenchromatographie als Methode zur quantitativen Bestimmung von Al-Ladungsspezies in Xylemsaftproben von Hortensien geeignet ist.

In Zukunft sollte bei der ionenchromatographischen Al-Speziesanalytik auf dem Gebiet der Xylemsaftuntersuchungen von Hortensien ein Schwerpunkt auf die vollständige Identifizierung der komplexierenden Liganden gelegt werden. Dazu bietet sich der Einsatz der Online-Kopplung Ionenchromatographie-Elektrospray Interface-Massenspektrometrie (IC-ESI-MS) an, weil das Elektrospray-Interface als schonende Ionisationsquelle unter Atmosphärendruck für die Bestimmung mäßig bis stark polarer, makromolekularer und ionischer Analyten besonders geeignet ist. Jedoch könnte beim Vorliegen von Al-Gemischtligandsystemen aufgrund komplexer Fragmentierungsmuster eine Interpretation schwierig oder nur eingeschränkt möglich sein. Eine andere vielversprechende Möglichkeit wäre die Kopplung IC-IEC-ICP-AES, die im folgenden etwas ausführlicher dargestellt wird. Als Standardverfahren zur Bestimmung von organischen Säuren im Xylemsaft wird in der Pflanzenphysiologie die Ionenausschlusschromatographie (IEC) verwendet. Dabei wird ein HClO_4 -Eluent, eine Aminex HPX-87H-Trennsäule (300 x 7,8 mm ID) und die direkte

UV-Detektion bei 214 nm verwendet [194]. Durch eine Splittechnik nach der ionenchromatographischen Trennung kann man beide bisher eingesetzten Methoden miteinander koppeln. Dadurch würde man erst eine Ladungsseparation der Al-Spezies mittels IC durchführen und im Anschluss daran die organischen Carbonsäuren als Liganden des Al durch die IEC nachweisen. Man hätte somit eine kombinierte Methode zur Hand, die eine qualitative und quantitative Bestimmung von Al-Spezies und der komplexierenden Carbonsäuren ermöglichen würde. Ein Nachteil der Methode wäre, dass man pro ionenchromatographischen Run nur jeweils eine Al-Spezies „ausschneiden“ könnte, um diese dann durch die IEC weiteranalysieren zu können. Aber im Vergleich zur IC-ESI-MS ist das Verfahren eine kostengünstigere Alternative. Das bisher verwendete System müsste nur um eine HPLC-Pumpe und eine Trennsäule erweitert werden.

Durch die Kopplung IC-IEC-ICP-AES würde eine Methode geschaffen die im Rahmen der Al-Speziesanalytik von Al-Carbonsäure-Spezies ein brauchbares Werkzeug wäre. Ohnehin konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass die IC eine geeignete Trennmethode für die Speziesanalytik des Al sowohl für Modellsysteme als auch für Realproben darstellt und damit einen festen Platz als Methode für die ESA einnimmt.

9 Anhang

9.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 9-1.

Verwendete Chemikalien.

Produkt	Qualität (Gehalt)	Hersteller / Lieferant
Aluminiumnitrat	1000 mg L ⁻¹ -Standardlösung	Merck, Darmstadt
Ammoniak	p.a. (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Ammoniumacetat	p.a. (> 99 %)	Riedel-de-Haën, Seelze
Ammoniumchlorid	p.a. (> 99 %)	Riedel-de-Haën, Seelze
Ammoniumfluorid	p.a. (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Bernsteinsäure	p.a. (> 99 %)	Flucka, Buchs
Brenzkatechin-3,5-disulfonsäure-dinatriumsalz Monohydrat (Tiron)	p.a. (> 99 %)	Riedel-de-Haën, Seelze
Citronensäure	p.a. (> 99 %)	Flucka, Buchs
Ethylendiamin	p.a. (> 99 %), gereinigt durch Vakuumdestillation	Merck, Darmstadt
ICP-Multielement-Standard	1000 mg L ⁻¹ -Standardlösung	Merck, Darmstadt
Methanol	p.a. (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Natriumazid	p.a. (> 99 %)	Riedel-de-Haën, Seelze
Natriummethylsulfonat	p.a. (> 99 %)	Flucka, Buchs
Natriumsulfat	p.a. (> 99 %)	Flucka, Buchs
Oxalsäure-Dihydrat	p.a. (> 99 %)	Flucka, Buchs
Perchlorsäure	p.a. (> 99 %)	Merck, Darmstadt
Puffer-Lösungen zur pH-Wertkalibration	pH-Werte: 2, 3, 4, 6, 7 und 10	Riedel-de-Haën, Seelze
Reinstwasser		SG Wasseraufbereitungs- und Regenerierstation GmbH, Hamburg
Salpetersäure	Supranal (70 %)	Riedel-de-Haën, Seelze
Salzsäure	Suprapur (37 %)	Merck, Darmstadt

9.2 Verwendete Geräte und Trennsäulen

Tabelle 9-2.

Verwendete Geräte für die Chromatographie.

Gerät	Typ / Ausführung	Hersteller / Lieferant
Ionenchromatograph	Dionex DX 500 Ionenchromatograph	Dionex, Idstein
Chromatography-Enclosure	Dionex LC 20	Dionex, Idstein
Eluent Organizer	Dionex EO 1	Dionex, Idstein
Gradientenpumpe	Dionex GP 40	Dionex, Idstein
Injektionsventil	Rheodyne 9126-042	Rheodyne; Rohnert Park (USA)
Injektionspritzen	100 und 250 μL (Glaskörper)	Knauer, Berlin
Probenschleifen	10, 50, 100 und 200 μL (alle PEEK)	Verschiedene
Kapillaren und Fittings	PEEK, PE und Tefzel	Verschiedene
Durchflussmessgerät	Digital Flowmeter Model 4085	Alltech, Weingarten

Tabelle 9-3.

Verwendete Trennsäulen für die kationenchromatographischen Untersuchungen.

Parameter	Säule 1	Säule 2	Säule 3
Säulendimension (Länge x ID) / mm	125 x 4	100 x 2	50 x 2
Säulenkörpermaterial	PEEK	PEEK	Stahl
Substrat	BioGel SEC 305 (BioRad Lab.)		
Funktionalität	Poly-(sulfopropionnylphenyl)-ethylen		
Partikelgröße / μm	5		
mittl. Porengröße 50 dp^{a} / nm	3		
max. Porengröße 10 dp^{a} / nm	11		
Größe der Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	500		
Porenvolumen / mL g^{-1}	0,67		
spezifische Kapazität / meq mL^{-1}	0,311		

^{a)} $\text{dp} \equiv$ % der Teilchen unter- bzw. überschreiten den angegebenen Wert.

Tabelle 9-4.

Verwendete Trennsäulen für die anionenchromatographischen Untersuchungen.

Parameter	Metrohm METROSEP Anion Dual 2	Phenomenex STAR-ION A300	Dionex IONPAC AS12A
Substrat	DVB-MMA-Copolymer	PS-DVB-Copolymer	DVB-EVB-Copolymer
Funktionalität	quaternäre Ammoniumgruppen	quaternäre Ammoniumgruppen	alkylierte quaternäre Ammoniumgruppen
Kapazität / $\mu\text{Mol Säule}^{-1}$	38	40	52
Säulenkörpermaterial	Stahl	PEEK	PEEK
Säulendimension (Länge x ID) / mm	75 x 4,6	100 x 4,6	250 x 4

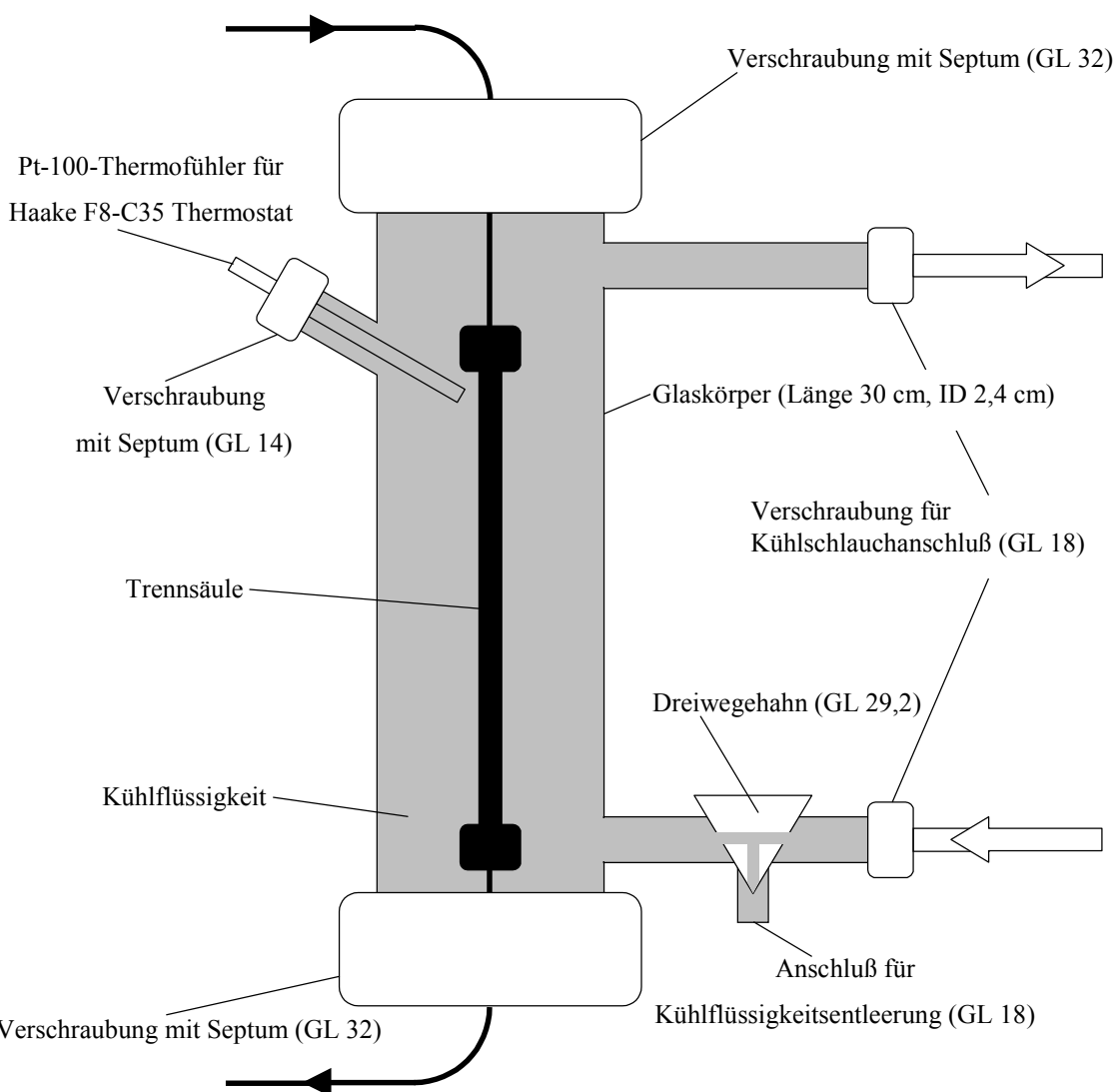


Abbildung 9-1.

Aufbau zur Trennsäulenthermostatisierung.

Tabelle 9-5.

Trennsäulenthermostatisierung.

Gerät	Typ / Ausführung	Hersteller / Lieferant
Glaskörper (Abbildung 9-1)	Eigenbau Glasbläserei	Universität Hannover
Thermofühler	Pt-100 Eigenbau Elektrowerkstatt	Universität Hannover
Thermostat	F8-C35 Thermostat	Haake, Karlsruhe

Tabelle 9-6.

Verwendetes Elutionsprogramm für die Standardsäulentechnik (Säule 1, 125 x 4 mm ID).

Zeit / min	Eluent 1 / %	Eluent 2 / %	Eluent 3 / %	Kurve	IV	Kommentar
0,0	100	0	0	5	Load	Startbedingungen
3,0	100	0	0	5	Inject	Aufbringen der Probe und Beginn der Datenaufnahme
5,0	97	3	0	3	Inject	-
8,0	0	100	0	7	Inject	Anheben der Elutionsstärke
10,0	0	0	100	4	Inject	Absenken des Eluent-pH-Wertes
12,0	0	0	100	5	Inject	Säulen-clean-up
12,1	100	0	0	5	Inject	Rückkehr zu den Startbedingungen
15,0	100	0	0	5	Load	Programmende

Tabelle 9-7.

Verwendetes Elutionsprogramm für die Microboresäulentechnik (Säule 2, 100 x 2 mm ID).

Zeit / min	Eluent 1 / %	Eluent 2 / %	Eluent 3 / %	Kurve	IV	Kommentar
0,0	100	0	0	5	Load	Startbedingungen
1,0	100	0	0	5	Inject	Aufbringen der Probe und Beginn der Datenaufnahme
3,0	97	3	0	3	Inject	-
6,0	0	100	0	7	Inject	Anheben der Elutionsstärke
8,0	0	0	100	4	Inject	Absenken des Eluent-pH-Wertes
10,0	0	0	100	5	Inject	Säulen-clean-up
10,1	100	0	0	5	Inject	Rückkehr zu den Startbedingungen
13,0	100	0	0	5	Load	Programmende

Tabelle 9-8.

Verwendetes Elutionsprogramm für die Microboresäulenteknik (Säule 3, 50 x 2 mm ID).

Zeit / min	Eluent 1 / %	Eluent 2 / %	Eluent 3 / %	Kurve	IV	Kommentar
0,0	100	0	0	5	Load	Startbedingungen
1,0	100	0	0	5	Inject	Aufbringen der Probe und Beginn der Datenaufnahme
3,0	97	3	0	3	Inject	-
6,0	0	100	0	7	Inject	Anheben der Elutionsstärke
8,0	0	0	100	4	Inject	Absenken des Eluent-pH-Wertes
10,0	0	0	100	5	Inject	Säulen-clean-up
10,1	100	0	0	5	Inject	Rückkehr zu den Startbedingungen
17,0	100	0	0	5	Load	Programmende

Tabelle 9-9.

Verwendete UV/VIS-Detektion mit Nachsäulenderivatisierung der Firma Dionex (Idstein).

Gerät / Parameter	Typ / Ausführung / Einstellung
Photometrischer Detektor	Dionex AD 190...800 nm Messbereich, Bandbreite 6 nm Deuterium-Lampe 30 W, Wolfram-Lampe 10 W, Durchflusszelle mit 6 mm optischer Weglänge und 7,5 µL Innenvolumen
T-Stück	Polypropylen (0,75 mm ID)
Nachsäulenreaktor	Dionex Packed Reaction Coil, 1,2 m Länge, 500 µL Innenvolumen
Nachsäulenreagenzförderung	Dionex Reagent Delivery Module (RDM) mit Pneumatic Controller
Software	Dionex DX LAN™, PeakNet, Version: 4.11 a

Tabelle 9-10.

Verwendete Online-Kopplung mit ICP-AES der Firma Spectro Analytical Instruments GmbH (Kleve).

Gerät / Parameter	Typ / Ausführung / Einstellung
Bezeichnung	SpectroFlame-EOP: Prototyp
HF-Generator	27,15 MHz, frequenzstabilisiert Leistung: 1200 Watt, variable Einstellung
ICP-Stand	HF-Spule mit drei Windungen (wassergekühlt) Fackel nach Fassel für drei Argonströme (nicht zerlegbar)
Gasströme	Plasmagas: 15 L min ⁻¹ Hilfsgas: 0,9 L min ⁻¹ Zerstäubergas: 1,2 L min ⁻¹ OPI-Spülgas: 0,8 L min ⁻¹
Zerstäuber	Meinhard- sowie Cross-Flow-Zerstäuber Zerstäuberkammer nach Scott Aerosolrohrdurchmesser der Torch: 2,5 mm
Spektralapparat	Optik mit drei Eintritts- und sechs Austrittsspalten Breite Eintrittsspalt: 10 µm Breite Austrittsspalt: 25 µm Eintrittsspalt 2 und 3 über Lichtleiter angekoppelt Monochromator auf Rowland-Kreis Monochromatorkessel mit Stickstoff-Füllung holographisch hergestelltes Gitter mit 2400 Linien mm ⁻¹ Arbeitsbereiche: Eintrittsspalt 1 118,053...192,504 nm Eintrittsspalt 2 210,000...267,113 nm Eintrittsspalt 3 267,013...349,210nm
Detektor	Photomultiplier Hamamatsu ZK 2739 Photomultiplier mit Natrium-Salicylat-Sonderbeschichtung Verstärkerspannung: 1000 V
Integrationszeit	3000 ms
Software	Spectro System Software Smart Analyzer, Version: 2.10

Tabelle 9-11.

Sonstige verwendete Geräte.

Gerät	Typ / Ausführung	Hersteller / Lieferant
pH-Meter	Metrohm 610 Ion-Meter	Metrohm, Herisau
pH-Glaselektrode	Metrohm E 536	Metrohm, Herisau
Pipetten	Reference, 10...100 µL und 100...1000 µL	Eppendorf, Köln
Waage	Feinwaage Sartorius L 610 D	Sartorius, Göttingen
Glasfaserfilter	MN 85/90, mittl. Porendurchmesser 0,45 µm	Macherey-Nagel, Düren

9.3 Herstellung der verwendeten Lösungen

• Herstellung der Chromatographie-Standards

- Aluminium: Al-Standard der Konzentration $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ($\equiv 1000 \text{ mg L}^{-1}$) der Firma Merck, Darmstadt.
- Bernsteinsäure: 2,185 g wasserfreie Bernsteinsäure in 500 ml H_2O ($\equiv 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).
- Citronensäure: 3,554 g wasserfreie Citronensäure in 500 ml H_2O ($\equiv 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).
- Fluorid: 685 mg wasserfreies Ammoniumfluorid in 500 ml H_2O ($\equiv 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).
- Oxalsäure: 2,330 g Oxalsäure-Dihydrat in 500 ml H_2O ($\equiv 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).

Zur Herstellung der Chromatographie-Standards werden in einer 50 ml-PE-Weithalsflasche unter Rühren etwa 45 ml H_2O , 500 μL des Al-Standards und die zum Erreichen der geforderten Stöchiometrie entsprechende Menge an Komplexbildner eingewogen bzw. einpipettiert. Nach Einstellen des gewünschten pH-Wertes mittels verdünnter HNO_3 bzw. NH_3 (pH-Wertkonstanz über 15 min) wird mit H_2O auf 50,00 ml aufgefüllt ($\equiv 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ bzw. 10 mg L^{-1} Al) und die Lösungen in verschließbare PE-Gefäße überführt.

- Methylsulfonat: 0,621 g Natriummethylsulfonat in 500 ml H_2O ($\equiv 1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ CH}_3\text{SO}_3^-$).
- Sulfat: 0,739 g Natriumsulfat in 500 ml H_2O ($\equiv 1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$).

Die beiden schwefelhaltigen Standards unterschiedlicher Konzentrationen werden durch entsprechende Verdünnung der Stammlösungen hergestellt. Die Einstellung des gewünschten pH-Wertes erfolgte mittels verdünnter HNO_3 (pH-Wertkonstanz über 15 min).

Alle Standards werden nach der Herstellung bei 4°C im Kühlschrank gelagert.

• Herstellung der Eluenten

- Ethylendiamin (EDA): 30,00 g vakuumdestilliertes Ethylendiamin langsam in 800 mL H_2O gießen, kühlen, mit 80 mL konz. HClO_4 langsam unter Rühren neutralisieren, gewünschten pH-Wert durch langsame Zugabe von verd. HClO_4 einstellen (pH-Wertkonstanz über 15 min) und auf 1000 mL auffüllen, entgasen mittels Vakuumfiltration ($\equiv 0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

Durch die Verdünnung 1:1000 wird der entsprechende $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ EDA-Eluent hergestellt.

- Nitrat: 58,48 g einer eingestellten $1,026 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 -Lösung vorlegen und auf 900 mL mit H_2O auffüllen, gewünschten pH-Wert durch langsame Zugabe von NH_3 einstellen (pH-Wertkonstanz über 15 min) und auf 1000 mL auffüllen, entgasen mittels Vakuumfiltration ($\equiv 0,06 \text{ mol L}^{-1}$).

Für die Temperaturmessungen im Minusgradbereich wird den Eluenten zur Gefrierpunktserniedrigung ein Massenanteil von 10 % Methanol zugesetzt.

- **Herstellung des Nachsäulenreagenzes**

77,1 g wasserfreies Ammoniumacetat in eine 1 L-PE-Flasche einwiegen und etwa 950 mL H_2O unter Rühren hinzugeben, nach Zugabe von 100,00 mg Tiron und Einstellen von pH-Wert 6,7 mit HClO_4 mit H_2O auf 1000 mL auffüllen und vakuumfiltrieren ($\equiv 1 \text{ mol L}^{-1}$ Ammoniumacetat und $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Tiron)

9.4 Das Kalkulationsprogramm GEOCHEM-PC

Im Folgenden soll anhand einer Beispielberechnung einer Speziesverteilung das Kalkulationsprogramm GEOCHEM-PC (Version 2.0) vorgestellt werden, wie es im Rahmen der vorliegenden Arbeit benutzt wurde. Es wird davon ausgegangen, dass das Programm vollständig auf der Festplatte eines handelsüblichen Computers im Verzeichnis `c:\geochem` installiert ist. Als Beispiel dient eine Al-F-Modellösung mit der molaren Zusammensetzung von einem Teil Al und einem Teil Fluorid mit einem pH-Wert von 2 (im weiteren kurz mit 2Al1F1 bezeichnet), einer Al-Konzentration von 10 mg L^{-1} und einer Ionenstärke von $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

- **Configuration File (GEOCHEM.CFG):**

Die Configurationdatei findet man mit dem Namen GEOCHEM.CFG im Hauptverzeichnis des Programms.

```
' NOTE: Blank entries are acceptable; file locations will default to
directory
' where GEORUN.EXE resides
'
```

```
' Drive & path for GEORUN.EXE and GEOCHEM.CFG:
c:\geochem
' Drive & path for thermodynamic database file (e.g., GEODATA):
c:\geochem
' Default file name for thermodynamic database file (e.g., GEODATA):
geodat-c.dft
' Drive & path for input data file (e.g., EXAMPLE1.DAT):
c:\geochem\examples
' Drive & path of destination for output files:
c:\geochem\results
' END
```

In ihr legt man fest welcher thermodynamische Datensatz (hier geodat-c.dft) verwendet wird, in welchem Verzeichnis die Inputdatenfiles zu finden sind (hier c:\geochem\examples) und in welchem Verzeichnis die Outputdatenfiles gespeichert werden sollen (hier c:\geochem\results).

- **Thermodynamic Database File (hier GEODAT-C.DFT):**

Der thermodynamische Datensatz ist das Herzstück des Programms und befindet sich auch im Hauptprogrammverzeichnis. In ihm findet man zur Berechnung notwendige Parameter. Er beinhaltet 50 Metallionen als Zentralatome. Durch die ersten zwei Ziffern wird jedem Metallion eine eindeutige Zahl zugeordnet (z.B. 20 entspricht Al). Der zweite Ziffernblock steht für die Ladung des Metallions (z.B. 003 bei Al). Der dritte Ziffernblock gibt den Ionenradius in Ångström an. Nach der laufenden Nummer 50 (entspricht H⁺) folgenden die Liganden wieder beginnend mit 01. Die Bedeutung der Ziffernblöcke entspricht der Bedeutung bei den Metallionen. In dieser Arbeit wurden die Liganden mit den Nummern 04 (Fluorid), 17 (Citrat), 18 (Oxalat), 72 (Succinat) und 99 (Hydroxid) verwendet.

```
*** COMMENT LINES: Following list of metals and ligands can be added to (up to
*** 50 metals, 99 ligands) or subtracted from. Program will 'count' entries.
*** Names (e.g., 'Ca') can be edited by user, 6 characters maximum, and will
*** appear as such in all output tables. Format must be: columns 1-2, ligand
*** or metal no.; 4-6, valence; 8-13, ionic radius in Å (F6.2 format, not
*** presently used); 15-20, metal or ligand name (A6 format); 25+, description
*** of metal or ligand (not read by program).
*** DRAFT Version GEODAT-C.DFT (organized by ligand). USE w/ PROGRAM v. 2.0 ONLY.
*** DRP: 5-12-97.
```

01	002	.99	Ca	Calcium
02	002	.66	Mg	Magnesium
03	002	1.12	Sr	Strontium
04	001	1.33	K	Potassium
05	001	.97	Na	Sodium
06	003	.64	Fe +3	Iron - ferric
07	002	.74	Fe +2	Iron - ferrous
08	002	.80	Mn +2	Manganous
09	002	.72	Cu +2	Copper - cupric
10	002	1.34	Ba	Barium
11	002	.97	Cd	Cadmium
12	002	.74	Zn	Zinc
13	002	.69	Ni	Nickelous
14	002	1.10	Hg +2	Mercury (II) - mercuric

15 002	1.20	Pb	Lead
16 002	.72	Co +2	Cobalt - cobaltous
17 003	.63	Co +3	Cobalt - cobaltic
18 001	1.26	Ag	Silver
19 003	.63	Cr +3	Chromic
20 003	.51	Al	Aluminum
21 001	1.67	Cs	Cesium
22 001	.68	Li	Lithium
23 002	.35	Be	Beryllium
24 003	.73	Sc	Scandium
25 002	.68	TiO	Titanium
26 002	.93	Sn +2	Tin - stannous
27 004	.71	Sn +4	Tin - stannic
28 003	1.02	La	Lanthanum
29 003	1.03	Ce	Cerium
30 001	1.37	Au	Gold
31 004	1.02	Th	Thorium
32 002	.80	UO2 +2	Uranium (VI) - uranyl
33 001	.75	Cu+I	Copper - cuprous
34 001	1.	CH3Hg	monomethylmercury
35 001	1.48	Rb	Rubidium
36 001	1.	Me4N	tetramethylammonium
37 001	1.	UO2 +	Uranium (V)
38 004	1.	U +4	Uranium (IV) - uranous
39 003	1.	V +3	Vanadium (III)
40 002	1.	VO +2	Vandium (IV) - vanadyl
50 001	1.54	H+	Hydronium or proton
01 -02	1.00	CO3	Carbonate
02 -02	1.	SO4	Sulfate
03 -01	1.	Cl	Chloride
04 -01	1.	F	Fluoride
05 -01	1.	Br	Bromide
06 -01	1.	I	Iodide
07 -00	1.	NH3	Ammonia
08 -02	1.	S -2	Sulfide
09 -03	1.	PO4	Phosphate
10 -04	1.	P2O7	Pyrophosphate
11 -05	1.	P3O10	Tripolyphosphate
12 -02	1.	SiO4	Silicic acid
13 -02	1.	S2O3	Thiosulfate
14 -01	1.	CN	Cyanide
15 -01	1.	OAc	Acetate
16 -01	1.	ACAC	Acetylacetate
17 -03	1.	Citr	Citrate
18 -02	1.	Oxal	Oxalate
19 -02	1.	Sali	Salicylate
20 -02	1.	Tart	Tartrate
21 -00	1.	EN	Ethylenediamine
22 -00	1.	DIP	Dipyridyl
23 -03	1.	SuSal	Sulfosalicylate
24 -01	1.	Gly	Glycine
25 -02	1.	Glut	Glutamate
26 -01	1.	Pico	Picolinate
27 -03	1.	NTA	Nitrilotriacetate
28 -04	1.	EDTA	Ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetate
29 -04	1.	CDTA	trans-1,2-cyclohexyl-diamine-N,N,N',N'-tetraacetate
30 -02	1.	CySH	Cysteine
31 -03	1.	DFOE	Desferri-ferrioxamine-E (Nocardamine)
32 -02	1.	Phth	Phthalate
33 -01	1.	Arg	Arginine
34 -01	1.	Orn	Ornithine
35 -01	1.	Lys	Lysine
36 -01	1.	His	Histidine
37 -02	1.	Asp	Aspartate
38 -01	1.	Ser	Serine
39 -01	1.	Ala	Alanine
40 -02	1.	Tyr	Tyrosine
41 -01	1.	Met	Methionine
42 -01	1.	Val	Valine
43 -01	1.	Thr	Threonine
44 -01	1.	Phe	Phenylalanine
45 -01	1.	Iso	Isoleucine
46 -01	1.	Leu	Leucine
47 -01	1.	Pro	Proline
48 -01	1.	B(OH)4	Borate
49 -02	1.	SO3	Sulfite
50 -01	1.	SCN	Thiocyanate
51 -00	1.	NH2OH	Hydroxylamine
52 -02	1.	MoO4	Molybdate
53 -02	1.	WO4	Tungstate

54	-03	1.	ASO4	Arsenate
55	-02	1.	HVO4	Vanadium (V) - vanadate
56	-02	1.	SeO3	Selenite (Se[IV])
57	-01	1.	NO3	Nitrate
58	-05	1.0	DTPA	Diethylenetriaminepentaacetate
59	-02	1.0	SeO4	Selenate (Se[VI])
60	-02	1.0	Malea	Maleate
61	-01	1.0	BES	Benzylsulfonate
62	-01	1.0	ClO4	Perchlorate
63	000	1.0	open	open
64	000	1.0	open	open
65	-01	1.0	Form	Formate
66	-01	1.0	FULV1	Fulvic acid ligand 1 (Sposito & Mattigod)
67	-01	1.0	FULV2	Fulvic acid ligand 2 (Sposito & Mattigod)
68	-04	1.0	EDDHA	Ethylene-bis-[2-(o-hydroxyphenyl)glycine] (also EHPG)
69	-04	1.0	HBED	N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-ethylenediamine-N,N'-diacetate
70	-03	1.0	HEDTA	N-2-hydroxyethyl-ethylenediamine-N,N',N'-triacetate
71	-04	1.0	EGTA	Ethylene-bis-(oxyethylenenitrilo)-tetraacetate
72	-02	1.0	Succ	Succinate
73	-02	1.0	Malate	Malate
74	-02	1.0	HEIDA	Hydroxyethyl-imino-diacetic acid
75	-02	1.0	EDDA	N,N-ethylene-diamine-diacetate (N,N-EDDA)
76	-03	1.0	DFOB	Desferri-ferrioxamine-B
77	-02	1.0	IDA	Iminodiacetic acid
78	-02	1.	FZ	Ferrozine = PDTS = 3-(3-pyridyl)-5,6-bis(4-phenylsulfonate)-1,2,4 triazine **Corrected charge from v. A **
79	-00	1.	oPHEN	o-phenanthroline = 1,10-phenanthroline
80	-02	1.	BPDS	Bathophenanthrolinedisulfonate = 4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolinedisulfonate
81	-01	1.	MES	2-(N-morpholino)-ethanesulfonate
82	-02	1.	Asc	Ascorbate = Vitamin C
83	-02	1.	soldum	dummy ligand #1 for representing a solution ligand
84	-02	1.	soldm2	dummy ligand #2 for representing a solution ligand
85	-01	1.	xcell	dummy cell surface ligand
86	-02	1.	OxalAc	Oxaloacetate
87	-02	1.	Malona	Malonate
99	-01	1.	OH-	Hydroxyl
14.00		***		This should be the log K for water hydrolysis at 25 C.
18.15		***		This should be the log K for: CO32- + 2H+ = CO2(g) + H2O (DRP: Li79)

Nach der numerischen Zuordnung von Zentralatom und Liganden folgt im diesen Teil die Zuordnung der thermodynamischen Stabilitätskonstanten. Um die Übersicht zu wahren, werden hier die in dieser Arbeit verwendeten Konstanten aufgelistet. Es können pro Metall und Ligand drei Konstanten für Festphasenkomplexe und sechs für flüssige Komplexe eingegeben werden. Bei der numerischen Zuordnung findet man z.B. folgende Ziffernfolge: 20 4 12.7 12 0. Dabei steht die erste Zahl (hier 12.7) für die Stabilitätskonstante (Kommas werden dabei durch Punkte dargestellt), die zweite Zahl für die Anzahl der Zentralatome (hier 1), die dritte Zahl (hier 2) für die Anzahl der Ligandatome und die vierte Zahl für den Deprotonierungsgrad (hier 0; wichtig bei organischen Säuren die zusätzliche Hydroxidgruppen tragen, die nicht an der Komplexbildung beteiligt sind und trotzdem deprotoniert vorliegen können). Somit handelt es sich bei dieser Beschreibung um den AlF_2^- -Komplex. Bei manchen Zahlenreihe findet man zusätzliche Hinweise in Form von DRP:... zu Literaturangaben, aus denen die Stabilitätskonstanten entnommen wurden und die am Ende der Datei aufgelistet sind.

*** COMMENT LINES: The following section is for simple solids and soluble complexes of all metals and ligands. It is no longer necessary to keep track of the total number of entries. GEOCHEM will stop when it comes

*** to the 'dummy' line for metal 50, ligand 99 (H2O). Please retain column

*** format as provided with master GEODATA file.

M L Solid 1 Solid 2 Solid 3 Complex 1 Complex 2 Complex 3 Complex 4 Complex 5 Complex 6
Note(s)

:
:
:
20 4 0.0 00 0 0.0 00 0 0.0 00 0 7.0 11 0 12.7 12 0 16.8 13 0 19.4 14 0 20.6 15 0 20.6 16 0
DRP: No89

:
:
:

50 4 0.0 00 0 0.0 00 0 0.0 00 0 3.0 01 1 0.0 00 0 0.0 00 0 0.0 00 0 0.0 00 0 0.0 00 0

:
:
:

20 17 0.0 00 0 0.0 00 0 0.0 00 0 9.9 11 0 12.9 11 1 6.4 11-1 14.1 12 0 2.2 12-1 0.0 00 0
DRP: Ni93, see footnote

:
:
:

50 17 0.0 00 0 0.0 00 0 0.0 00 0 6.4001 1 11.1601 2 14.2901 3 0.0 00 0 0.0 00 0 0.0 00 0
DRP: Ni93

:
:
:

20 18 0.0 00 0 0.0 00 0 0.0 00 0 6.1 11 0 11.1 12 0 15.1 13 0 0.0 00 0 0.0 00 0 0.0 00 0

:
:
:

50 18 0.0 00 0 0.0 00 0 0.0 00 0 1.3 01 1 4.3 01 2 0.0 00 0 0.0 00 0 0.0 00 0 0.0 00 0

:
:
:

20 72 0.0 00 0 0.0 00 0 0.0 00 0 4.8 11 0 7.9 11 1 1.1 11-1 0.0 00 0 0.0 00 0 0.0 00 0
DRP: NIST '93; see footnote

:
:
:

50 72 0.0 00 0 0.0 00 0 0.0 00 0 5.6401 1 9.8501 2 0.0 00 0 0.0 00 0 0.0 00 0 0.0 00 0
DRP: NIST '93

:
:
:

20 99-8.1 10-3 0.0 00 0 0.0 00 0 -5.0 10-1-10.1 10-2-16.8 10-3-22.7 10-4 0.0 00 0 0.0 00 0
DRP: see footnote

:
:
:

FOOTNOTES

MET LIG

:
:
:

20 17 Reported values for Al-CIT are variable. These are from the 1993 NIST database, and are reasonably compatible with other sources. The 12-1 complex is for 37 C.

20 18 As with citrate, there are some inconsistencies with Al-oxalate complexes. All values here are from NIST 1993, except for the 12 0 complex which is from No96 (NIST value is w/n 0.4 for this complex).

:
:
:

20 72 Values should be viewed as tentative, especially for the 11 1 complex; NIST 1993 and No96 are in poor agreement for 11 1.

:
:
:

20 99 Solid is synthetic gibbsite (Ma79); complexes are from No89. More soluble solids (e.g., amorphous Al(OH)₃, log K = -9.7 [Li79]) are often reported, but likely reflect nonequilibrium and/or failure to quantify mononuclear Al. See discussion in Kinraide and Parker (1989, Plant, Cell Environ. 12:479-487).

:
:
:

REFERENCES

:
:
:

Ni93 (Also denoted NIST '93) National Institute of Standards and Technology. 1993. NIST critical stability constants of metal complexes database. Version 1.0. Compiled by R. M. Smith, A. E. Martell, and R. J. Motekaitis. NIST Standard Reference Database 46. U.S. Dept. of Commerce, Gaithersburg, MD.

:
:
:

No89 Nordstrom, D. K., and H. M. May. 1989. Aqueous equilibrium data for mononuclear aluminium species. p. 29-53. In G. Sposito (ed.) The environmental chemistry of aluminum. CRC Press, Boca Raton, FL.

:
:
:

LIST OF CONTRIBUTORS

DRP David R. Parker, Dep. of Soil & Environ. Sciences, University of California, Riverside, CA 92521
 RLC Rufus L. Chaney, Soil-Microbial Systems Lab; Bldg. 318, BARC-EAST; Beltsville, Md. 20705. 301-344-3324.
 WAN Wendell A. Norvell, US Plant, Soil & Nutrition Laboratory, Ithaca, NY 14853
 PFB Paul F. Bell, Dep. of Agronomy, Louisiana State University, Baton Rouge, LA 70803

• Input Data File (hier 2Al1F1.DAT):

In dem Inputdatenfile legt der Benutzer fest, welche Parameter das Programm zur Kalkulation der Speziesverteilungen verwenden soll. Durch die Verwendung von Inputdatenfiles wird das Arbeiten mit dem Programm für den Benutzer vereinfacht. Wenn man auf die Benutzung dieser Datenfiles verzichtet, hat man die Möglichkeit jeden einzelnen Parameter bei der Abfrage in der Programmroutine einzugeben, was die Rechenzeit um ein Vielfaches verlängert.


```

LINE 1. Input file for GEOCHEM-PC, v. 2.0.  A descriptive comment follows.
AlFluorid
LINE 2. Second descriptive comment follows (80 char. max.).
Al:F 1:1 pH2
LINE 3. Maximum number of iterations: usually 25 to 50
50
LINE 4. Convergence criterion: usually 1.0e-4
1.0e-4
LINE 5. Number of metals to be considered, including H+
2
LINE 6. Number of ligands to be considered, including OH-
2
LINE 7. Number of cases to be run (1 to 10)
1
LINE 8. 0=solids can ppt.; -1=none allowed; n=number to be imposed/disallowed
0
LINE 9. pH control: f = fixed pH;  c = pH is calculated by GEOCHEM
f
LINE 10. Redox reactions to be considered?  y = yes  n = no
n
LINE 11. Mixed solids to be considered?  (y or n)
n
LINE 12. Ionic strength to be fixed? y = fixed; n = calculated by GEOCHEM
n
LINE 13. Interaction output: 0=none; 1=capacities; 2=intensities; 3=both
0
LINE 14. Output case progress table (y or n)?
y
LINE 15. Output for complexes?: 0=none; 1=concentrations; 2=activities; 3=both
3
LINE 16. Output overall speciation table (y or n)?
y
LINE 17. Output primary percentage distribution of species table (y or n)?
y
LINE 18. Output table(s) of conditional log K's (y/n)?
n
LINE 19. Fixed or guessed ionic strength (mol/L):
0.05
LINE 20. Metals: code no., -log of free metal guess (1st case), and each case
20 3.4314 3.4314
LINE 21. Ligands: code no., -log of free ligand guess (1st case), and each case
04 3.4314 3.4314
LINE 22. pH for each case: measured; or guesses when pH calculated by GEOCHEM-PC
2
LINE 23. TOTH: total H+ (mol/L); used only for calculated pH (neg. value = OH-)
LINE 24. pCO2: -log partial CO2 pressure (0 for closed); used only with CO3
LINE 25. pE data: -log electron activity; used only for redox calculations
LINE 26. pN2 data: -log partial N2 pressure; used only for redox calcs. w/ NO3-
LINE 27. Imposed/disallowed solid phases: see manual (neg. value = disallow)
LINE 28. Number of redox reactions to consider; used only if item 10 = 'y'
LINE 29. Redox reaction code numbers separated by a space. See manual for list.
LINE 30. Number of mixed solids to consider; used only if item 11 = 'y'
LINE 31. Mixed solids code numbers: see manual for list (neg. value = disallow).

```

Die ersten beiden Zeilen sind Platzhalter, die vom Benutzer mit Informationen zum Datensatz beschrieben werden können. Sie werden bei der Berechnung nicht berücksichtigt. Die Zeilen 5 und 6 geben die Anzahl der Zentralatome bzw. Ligandatome an. Falls man mit einem festvorgegebenen pH-Wert arbeiten möchte sollte man in line 9 ein f eintragen und den entsprechenden Zahlenwert in line 22 einfügen. Zeile 20 beinhaltet die Parameter für das Metallion und Zeile 21 diejenigen für den Liganden. Die Bedeutung der Zahlen ist für beide identisch. Die erste Zahl steht für die oben beschriebenen Zuordnungen (hier 20 für Al und

04 für Fluorid). Die nächste Zahl gibt die Konzentration an, dabei sollte unbedingt darauf geachtet werden, dass die Konzentration in mol L⁻¹ als negativ dekadischer Logarithmuswert eingetragen wird. Die letzte Zahl in dieser Zahlenreihe steht nochmals für die Konzentration. Für die Berechnungen mit einer festen Konzentration sind die beiden letzten Zahlen identisch. Bei der Verwendung eines Konzentrationbereichs steht die zweite Zahl für die untere und dritte für die obere Grenze des Intervalls.

- **Die Programmroutine:**

Man startet die Berechnungen indem man in das Hauptverzeichnis von GEOCHEM-PC wechselt und georun eingibt. Will man wie oben beschrieben mit einem vorher geschriebenen Inputdatenfile (hier 2A11F1.DAT) arbeiten, bestätigt man die erste Frage mit einem f und die zweite Frage mit dem Namen der entsprechenden Datei ohne die jeweilige Dateieindung. Anschließend folgen zwei Abfragen zu den Namen des Outputfiles und dem thermodynamischen Datenfiles. Bei den beiden abschließenden Fragen hat man noch die Möglichkeit die Werte für die Stabilitätskonstanten zu ändern.

```
C:\>
C:\>cd Geochem  ENTER
C:\Geochem>georun  ENTER

                          Hello !!
                          Welcome to GEOCHEM-PC. Version 2.0.
NOTE: Program may be terminated at any time by pressing CTL-BREAK

Please enter an 'S'for interactive screen input, or an 'F'for input from a
data (.DAT) file:

F  ENTER

Enter name of input data file - - do not include the .DAT extension;
quote marks not needed.

2A11F1  ENTER

Your output file will be named 2A11F1.OUT
Please press ENTER to accept, OR
type an alternative name (The .OUT extension will be added
automatically).

ENTER

The default file name for the thermodynamic database is: geodat-c.dft
Please press ENTER to accept, OR
type an alternative name, including the extension, if any.

ENTER

Do you want to alter the log K values for any soluble complexes (y or n)?

n  ENTER
```

```

Do you want to alter the log K values for any simple solids (y or n)?
n  ENTER

      Reading thermodynamic database. Please wait....

      Calculations are being made. Please wait....

Calculations have been successfully completed.
Your output is in the file: c:\geochem\results\2Al1F1.out

Stop - Program terminated

C:\Geochem>

```

Nach der hoffentlich erfolgreichen Eingabe aller von GEOCHEM-PC geforderten Informationen berechnet das Programm dann die Speziesverteilungen. Ein erneuter Programmstart kann dann wieder mit der Eingabe georun erfolgen, der Programmschluss wird durch die Eingabe cd.. hervorgerufen.

- **Output Data File (hier 2Al1F1.OUT):**

Der Outputdatenfile oder auch Ergebnisfile beinhaltet alle von GEOCHEM-PC berechneten Ergebnisse und kann mit einem herkömmlichen Editor geöffnet werden. Aus den vielfältigen Informationen wurden lediglich die berechneten Konzentrationen der Komplexe in der vorliegenden Arbeit verwendet. Dabei wird die Konzentration in mol L⁻¹ sowohl als negativ dekadischer Logarithmuswert als auch als normaler Zahlenwert ausgegeben. Die Zuordnung der Konzentration zu dem entsprechenden Komplex erfolgt wieder über drei Ziffern in Analogie zu der Eingabe in den thermodynamische Datensatz (siehe oben).

GEOCHEM-PC
Version 2.0

```

Date: 4-18-2001

Time: 8:41
AlFluorid
Al:F 1:1 pH2

Input data file used:      c:\geochem\examples\2Al1F1.dat
Output data file (this file): c:\geochem\results\2Al1F1.out
Thermodynamic data file used: c:\geochem\geodat-c.dft

These computations involve 2 metals, 2 ligands, 11 complexes, and
1 possible solids.

Ionic Strength = 5.000E-02 (estimated)
Ionic strength will be computed for each case.

1 different cases are considered.

THE CONDITIONS FOR THE DIFFERENT CASES ARE:

METAL CODE # GUESS Case 1

```

```

Al      20      3.431      3.431

LIGAND CODE #   GUESS      Case 1
F         4       3.431      3.431

Fixed pH                      2.000

Simple solid phases are allowed, but not imposed.

Max. iterations = 50      Convergence criterion = 1.000E-04
$
Thermochemical Data in Use

INFINITE DILUTION CONSTANTS -- Not corrected for ionic strength

MET LIG *-----SOLIDS-----* *-----COMPLEXES-----*
20  4   7.10  1 1 0  12.90  1 2 0  17.20  1 3 0
      19.60  1 4 0  20.80  1 5 0  20.80  1 6 0
20 99 -8.10  1 0-3 -5.00  1 0-1 -10.10  1 0-2 -16.80  1 0-3 -22.70  1 0-4
50  4   3.30  0 1 1
$
CASE NUMBER 1

Number of Iterations = 13
Number of Iterations = 17
Number of Iterations = 20

***** Table 1-A. CASE PROGRESS & FREE METALS, LIGANDS FOR CASE NUMEBER 1 *****

Ionic Strength = 6.261E-03 (computed)

Fixed pH = 2.000

      Tot. Conc      -log Tot.      Free      -log Free      Free Conc      -log Free      Remainder
      Conc          Conc          Activity Activity          Conc          Conc
Al      3.703E-04      3.431      3.088E-05      4.510      6.587E-05      4.181      -1.291E-10
F       3.703E-04      3.431      4.575E-07      6.340      4.977E-07      6.303      -1.764E-10

The solution contains 1.163E-02 equivalents per liter of cationic species, -4.978E-07 eq/L
of anionic species, and thus has a computed net charge of 1.163E-02 eq/L. This represents
an error equal to 100.00 percent of the total charge of cationic species in solution.
$
***** Table 1-B. SOLUBLE COMPLEXES FOR CASE NUMBER 1 *****

CONCENTRATIONS OF COMPLEXES

Al      F          3.604  1 1 0      4.257  1 2 0      6.330  1 3 0
      2.49E-04
      10.233  1 4 0      15.267  1 5 0      21.420  1 6 0
      5.84E-11      5.41E-16      3.81E-22

Al      OH-       7.368  1 0 -1      10.575  1 0 -2      15.311  1 0 -3      19.178  1 0 -4
      4.29E-08      2.66E-11      4.88E-16      6.64E-20

H+      F          5.036  0 1 1
      9.20E-06

ACTIVITIES OF COMPLEXES

Al      F          3.751  1 1 0      4.294  1 2 0      6.330  1 3 0
      1.78E-04
      10.270  1 4 0      15.413  1 5 0      21.749  1 6 0
      5.37E-11      3.87E-16      1.78E-22

Al      OH-       7.514  1 0 -1      10.611  1 0 -2      15.311  1 0 -3      19.214  1 0 -4
      3.06E-08      2.45E-11      4.89E-16      6.11E-20

H+      F          5.036  0 1 1
      9.21E-06
$
***** Table 1-C. OVERALL SPECIATION OF IONS FOR CASE NUMBER 1 *****

CONCENTRATIONS OF FREE METAL, FREE LIGAND, AND TOTAL MOL/L OF METAL COMPLEXED BY EACH LIGAND

```

	FREE MET	F	OH-
FREE LIG		6.30	11.96
Al	4.18	3.52	7.37
H+	1.96	5.04	*****

CONCENTRATIONS OF FREE METAL, FREE LIGAND, AND TOTAL MOL/L OF LIGAND COMPLEXED BY EACH METAL

	FREE MET	F	OH-
FREE LIG		6.30	11.96
Al	4.18	3.44	7.37
H+	1.96	5.04	*****

\$

***** Table 1-D. PRIMARY DISTRIBUTION OF METALS AND LIGANDS FOR CASE NUMBER 1 *****

Al		F	
17.79 % as a free metal		.13 % as a free ligand	
82.20 % complexed with F		97.38 % complexed with Al	
.01 % complexed with OH-		2.48 % complexed with H+	

Der Umgang mit dem Kalkulationsprogramm GEOCHEM-PC erscheint auf den ersten Blick als komplex, doch mit ein wenig Routine lässt sich das Programm relativ schnell beherrschen.

10 Literaturverzeichnis

- [1] Baker J.P., Schofield C.L., *Water Air Soil Poll.*, **18** (1982) 289.
- [2] Bertram R., Stieber E., Geßner W., *Z. Umweltchem. Ökotox.*, **8** (1996) 78.
- [3] Martyn C.N., Barker D.J.P., Osmond C., Harris E.C., Edwardson J.A., Lacey R.F., *Lancet*, **1** (1989) 59.
- [4] Wilken R.-D., Fresenius J. *Anal. Chem.*, **342** (1992) 791.
- [5] Meier E.A., Deesmay C., Ollé M., Lamotte A., Lagarde F., Heimburger R., Leroy M.J.F., Asfari Z., Muntau H., *EUR Report*, EUR **17889**, (1997).
- [6] Borrmann G., Seubert A., *Anal. Chim. Acta*, **332** (1996) 233.
- [7] Borrmann G., Seubert A., *Anal. Chim. Acta*, **386** (1999) 77.
- [8] Seubert A., Vorlesung „Elementspeziesanalyse - Methoden und Anwendungen“, Universität Hannover (1997).
- [9] Busch M., Seubert A., *Anal. Chim. Acta*, **399** (1999) 223.
- [10] Borrmann G., Dissertation (1997), Universität Hannover.
- [11] Busch M., Diplomarbeit (1997), Universität Gh Kassel.
- [12] Weithmann M., Horst W.J., „Hortensien“, 2. Auflage, Thalacker Medien, Bernhard Thalacker Verlag, Braunschweig, (1997).
- [13] Naumann A., Horst W., *Dtsch. Gartenbau*, **13** (1998) 22.
- [14] Holleman A.F., Wiberg E., „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, (1985).
- [15] Riedel E., „Anorganische Chemie“, 2. Auflage, Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, (1990).
- [16] *Römpch Chemie Lexikon*, CD-ROM-Version 1.0, Thieme Verlag, Stuttgart / New York, (1995).
- [17] Chemicool, Internet Seite <http://tech-two.mit.edu/Chemicool/elements/aluminum.html>.
- [18] Reiber S., Kukull W., Standish-Lee P., *J. Am. Wat. Works Ass.*, **87** (1995) 86.
- [19] Nagy E., Jobst K., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **52** (1992) 396.
- [20] Nilsson R., *Water Supply*, **10** (1992) 55.
- [21] Suet-mei H., Wing-shiu T., *Water Supply*, **10** (1992) 11.
- [22] Tennakone K., Perera W.A.C., Jayasuriya A.C., *Environ. Monit. Ass.*, **21** (1992) 79.
- [23] Turnquest E.M., Hallenbeck W.H., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **46** (1991) 554.
- [24] Ecelbarger C.A., MacNeil G.G., Greger J.L., *J. Agric. Food Chem.*, **42** (1994) 2220.

- [25] Ahn H., Fulton B., Moxon D., Jeffery E.H., *J. Toxicol. Environ. Health*, **44** (1995) 337.
- [26] Bosdorf L., „Beständigkeit von Aluminium gegenüber verschiedenen chemischen Stoffen“, 1. Auflage, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, (1966).
- [27] Naumann A., persönliche Mitteilung (1998).
- [28] Sjöberg S., Öhmann L.O., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 2665.
- [29] Thomas F., Maison A., Bottero J.Y., Rouiller J., Génévrier F., Boudot D., *Environ. Sci. Technol.*, **25** (1991) 1553.
- [30] Thomas F., Maison A., Bottero J.Y., Rouiller J., Montigny F., Génévrier F., *Environ. Sci. Technol.*, **27** (1993) 2511.
- [31] Smith R.M., Martell A.E., Motekaitis R.J., „National Institute of Standards and Technology critical stability constants of metal complexes database“, Version 1.0, NIST Standard Reference Database 46, US Dept. of Commerce, Gaithersburg, MD, (1993).
- [32] Martell A.E., Smith R.M., „Critical stability constants“, Vol. 6, Second Supplement, Plenum Press, New York, (1989).
- [33] Sposito G., „The environmental chemistry of aluminum“, Second Edition, CRC Lewis Publishers, Boca Raton, (1996).
- [34] Charlet P., Deloume J.P., Duc G., Thomas-David G., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1** (1984) 222.
- [35] Lopez-Quintela M.A., Knoche W., Veith J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **80** (1984) 2313.
- [36] Ritchie P., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54** (1989) 131.
- [37] Jander G., Blasius E., „Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie“, 13. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, (1989).
- [38] Tessier A., Campell P.G.C., Bisson M., *Anal. Chem.*, **51** (1979) 844.
- [39] Ure A.M., Davidson C.M., „Chemical Speciation in the Environment“, Blackie Academic & Professional, Glasgow, (1995).
- [40] Ulrich N., Habilitationsschrift (2000), Universität Hannover.
- [41] Thomas R.T., Ure A.M., Davidson C.M., Littlejohn D., Rauret G., Rubio R., López-Sánchez J.F., *Anal. Chim. Acta*, **286** (1994) 423.
- [42] Günther K., Habilitationsschrift (1996), Universität Bonn.
- [43] Yamaka K., Hasegawa A., Sawamura R., Okada S., *Toxicol. Appl. Pharmacol*, **108** (1991) 633.
- [44] Driscoll C.T., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **16** (1984) 267.

- [45] Sigel H., Sigel A., „Metal ions in biological systems – Aluminum and its role in biology“, Volume **24**, Marcel Dekker, Inc., New York und Basel, (1988).
- [46] Cai Y., Bayona J.M., *J. Chromatogr.-Sci.*, **33** (1995) 89.
- [47] Mattusch J., Wennrich R., *Anal. Chem.*, **70** (1998) 3649.
- [48] Blanco González E., Pérez Parajón, Garcia Alonso J.I., Sanz-Mendel A., *Anal. At. Spectrom.*, **4** (1989) 175.
- [49] Soldado Cabezuelo A.B., Bayón M.M., González E.B., Alonso J.I.A., Sanz-Medel A., *Analyst*, **122** (1997) 573.
- [50] Soldado Cabezuelo A.B., Bayón M.M., González E.B., Alonso J.I.A., Sanz-Medel A., *Analyst*, **123** (1998) 865.
- [51] Levy R., Shohat L., Solomon B., *J. Inorg. Biochem.*, **69** (1998) 159.
- [52] Johansson M., Emteborg H., Glad B., Reinholdsson F., Baxter D.C., Fresenius J. *Anal. Chem.*, **351** (1995) 461.
- [53] Tapparo A., Soldà L., Bombi G., Zambendetti P., Zatta P.F., Bertani R., Corain B., *Analyst*, **120** (1995) 2425.
- [54] Quevauviller P., Fresenius J. *Anal. Chem.*, **351** (1995) 345.
- [55] Kot A., Namiesnik J., *Trends Anal. Chem.*, **19** (2000) 69.
- [56] Liu W., Lee H.K., *J. Chromatogr. A*, **834** (1999) 45.
- [57] Akitt J.W., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **21** (1989) 1.
- [58] Van Loon J.C., Barefoot R.R., *Analyst*, **117** (1992) 563.
- [59] Mok A.W.S., *Water Supply*, **10** (1992) 21.
- [60] Jagannatha Rao K.S., Easwaran K.R.K., *Mol. Cell. Biochem.*, **175** (1997) 59.
- [61] Faust B.C., Labiosa W.B., Dai K.H., MacFall J.S., Browne B.A., Ribeiro A.A., Richter D.D., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59** (1995) 2651.
- [62] Lambert J., Buddrus J., Burba P., Fresenius J. *Anal. Chem.*, **351** (1995) 83.
- [63] Hils A., Grote M., Janßen E., Eichborn J., Fresenius J. *Anal. Chem.*, **364** (1999) 457.
- [64] Fairman B., Sanz-Mendel A., Jones P., Hywel Evans E., *Analyst*, **123** (1998) 699.
- [65] Bantan T., Milačić R., Pihlar B., *Talanta*, **46** (1998) 227.
- [66] Mitrović B., Milačić R., Pihlar B., *Analyst*, **121** (1996) 627.
- [67] James R.O., Parks G.A., „Application of the computer program MINEQL to solution of problems in surface chemistry“, Department of Earth Sciences, Stanford University, Stanford, California, USA, (1981).
- [68] Sposito G., „GEOCHEM: A computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solution and other natural water systems“, Klarney Found. Soil Sci. Univ. of Calif. Riverside, p. 67, (1980).

- [69] Tipping E., *Comput. Geosci.*, **20** (1967) 973.
- [70] Driscoll C.T., Schecher W.D., *Environ. Biochem. Health.*, **12** (1990) 28.
- [71] Bi S., Du S., Correll D.L., *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **68** (1997) 479.
- [72] Saini-Eidukat B., Yahin A., *Comput. Geosci.*, **25** (1999) 347.
- [73] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), *Pure & Appl. Chem.*, **65** (1993) 819.
- [74] Engelhardt E., Rohrschneider L., „Deutsche chromatographische Grundbegriffe zur IUPAC-Nomenklatur“, Universität Saarbrücken, (1998).
- [75] Schwedt G., „Chromatographische Trennmethode“, 3. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, (1994).
- [76] Schwedt G., „Taschenatlas der Analytik“, 2. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, (1995).
- [77] Mermet J.M., Otto M., Widmer H.M., „Analytical Chemistry“, 1. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim-New-York, (1998).
- [78] Atkins P.W., „Physikalische Chemie“, 2. korrigierter Nachdruck, VCH, Weinheim, (1990).
- [79] Wedler G., „Lehrbuch der physikalische Chemie“, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, (1987).
- [80] Schwedt G., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **320** (1985) 423.
- [81] Schwedt G., *Labor Praxis*, **8** (1984) 30.
- [82] Haddad P.R., Jackson P.E., „Ion Chromatography: Principles and Applications“, 1. Auflage, *J. Chromatogr. Library Vol. 46*, Elsevier Verlag, Amsterdam, (1990).
- [83] Weiß J., „Ionenchromatographie“, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, (1991).
- [84] Meyer V.R., „Praxis der Hochleistungsflüssigchromatographie“, 5. Auflage, Diesterweg Verlag, Frankfurt/Man, (1988).
- [85] Klingenberg A., Dissertation (1993), Universität Hannover.
- [86] Cassidy R.M., Elchuk S., *J. Chrom. Sci.*, **18** (1980) 217.
- [87] Busch M., Seubert A., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **366** (2000) 351.
- [88] Motellier S., Pitsch H., *J. Chromatogr. A*, **660** (1994) 211.
- [89] Seubert A., Habilitationsschrift (1995), Universität Hannover.
- [90] Seubert A., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **350** (1994) 210.
- [91] Nowak M., Seubert A., *Anal. Chim. Acta*, **359** (1998) 193.
- [92] Ulrich N., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **360** (1998) 797.
- [93] Sutton K., Sutton R.M.C., Caruso J.A., *J. Chromatogr. A*, **798** (1997) 85.
- [94] Buchberger W.W., Haddad P.R., *J. Chromatogr. A*, **798** (1997) 67.

- [95] Jenke D.R., Pagenkopf G.K., *Anal. Chem.*, **56** (1984) 85 und 88.
- [96] Hoover T.B., *Sep. Sci. Tech.*, **17** (1982) 295.
- [97] Vlacil F., Vins I., *J. Chromatogr. A*, **176** (1987) 133.
- [98] Vins I., Saari-Nordhaus R., *J. Chromatogr. A*, **640** (1993) 49.
- [99] Van Os M.J., Slania J., Ligny de C.L., Hammers W.E., Agterdendos J., *J. Anal. Chim. Acta*, **144** (1982) 73.
- [100] Haddad P.R., Cowie C.E., *J. Chromatogr. A*, **303** (1984) 321.
- [101] Diop A., Jardy A., Caude M., Roset R., *Analisis*, **14** (1986) 67.
- [102] Jardy A., Caude M., Diop A., Curvale C., Roset R., *J. Chromatogr. A*, **439** (1988) 137.
- [103] Haddad P.R., Jackson P.E., Heckenberg A.L., *J. Chromatogr. A*, **346** (1985) 139.
- [104] Janoš P., Aczel P., *J. Chromatogr. A*, **749** (1996) 115.
- [105] Köhler K., Dissertation (1998), Universität Hannover.
- [106] Nowak M., Dissertation (1999), Universität Hannover.
- [107] Vlacil F., Vins I., Coupek J., *J. Chromatogr. A*, **391** (1987) 119.
- [108] Barron R.E., Fritz J.S., *J. Chromatogr. A*, **316** (1984) 201.
- [109] Barron R.E., Fritz J.S., *J. Chromatogr. A*, **284** (1984) 13.
- [110] Campbell P.G.C., Bisson M., Bougie R., Tessier A., Villeneuve J.P., *Anal. Chem.*, **55** (1983) 2246.
- [111] Anderson M.A., Bertsch P.M., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52** (1988) 1597.
- [112] Bertsch P.M., Anderson M.A., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52** (1988) 540.
- [113] Bertsch P.M., Anderson M.A., *Anal. Chem.*, **61** (1989) 535.
- [114] Jones P., *Anal. Chim. Acta*, **258** (1992) 123.
- [115] Jones P., Paull B., *Anal. Proc.*, **29** (1992) 402.
- [116] González E.B., Pérez Parajón J., Garcia Alonso J.I., Sanz-Medel A., *J. Anal. At. Spectrom.*, **4** (1989) 175.
- [117] Sutheimer S.H., Cabaniss S.E., *Anal. Chem.*, **67** (1995) 2342.
- [118] Hydes D.J., Liss P.J., *Analyst*, **101** (1976) 922.
- [119] Fortier N.E., Fritz J.S., *Talanta*, **32** (1985) 1047.
- [120] Gibson J.A.E., Willett I.R., *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **22** (1991) 1303.
- [121] Zernichow L., Lund W., *Anal. Chim. Acta*, **300** (1995) 167.
- [122] Bi S., *Analyst*, **129** (1995) 2033.
- [123] DIN 32645 „Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze“, Beuth Verlag, Berlin, (1994).

- [124] Martell A.E., Smith R.M., „Critical stability constants“, Vol. 5, First Supplement, Plenum Press, New York, (1982).
- [125] Findlow J.A., Duffield J.R., Williams D.R., Chem. Speciation Bioavailability, **2** (1990) 3.
- [126] Martell A.E., Motekaitis R.J., „Determination of stability constants“, VCH Publ., New York, (1988).
- [127] Motekaitis R.J., Martell A.E., Inorg. Chem., **23** (1984) 18.
- [128] Noble A.D., Sumner M.E., Commun. Soil Sci. Plant Anal., **19** (1988) 1119.
- [129] Pan W.L., Hopkins A.G., Jackson W.A., Commun. Soil Sci. Plant Anal., **19** (1988) 1143.
- [130] Zale J.M., Briggs K.G., Commun. Soil Sci. Plant Anal., **19** (1988) 1259.
- [131] Taylor G.J., Can. J. Bot., **67** (1989) 2272.
- [132] Runge M., Mittlg. Erg. Stud. ökol. Umwelts, **7** (1981) 16.
- [133] Runge M., Düsseldorfer Geobot. Kolloq., **1** (1984) 3.
- [134] Tischner R., Kaiser U., Hüttermann A., Forstw. Cbl., **102** (1983) 329.
- [135] Haug A., CRC Critical Reviews in Plant Sci., **1** (1984) 345.
- [136] Rost-Siebert K., Berichte d. Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben **12** (1985) 1.
- [137] Foy C.D., in „The plant root and its environment“, Univ. Press of Virginia, Charlottesville, (1974).
- [138] Wagatsuma T., Kawashima T., Tawaraya K., Commun. Soil Sci. Plant Anal., **19** (1988) 1207.
- [139] Haridasin M., Commun. Soil Sci. Plant Anal., **19** (1988) 1091.
- [140] Rechcigl J.E., Commun. Soil Sci. Plant Anal., **19** (1988) 989.
- [141] Foy C.D., Commun. Soil Sci. Plant Anal., **19** (1988) 959.
- [142] Briggs K.G., Nyachiro J.M., Commun. Soil Sci. Plant Anal., **19** (1988) 1273.
- [143] Taylor G.J., Met. Ions Biol. Syst., **24** (1988) 165.
- [144] Schaedle M., Thornton F.C., Raynal D.J., J. Plant Nutr., **9** (1986) 1227.
- [145] Wagatsuma T., Soil Sci. Plant Nutr., **29** (1983) 323.
- [146] Horst W.J., Wagner A., Marschner H., Z. Pflanzenphysiol., **109** (1983) 95.
- [147] Horst W.J., Wiss. Koll. Humboldt-Universität Berlin, (1994) 60.
- [148] Bartlett R.J., Riego D.C., Soil Sci., **114** (1972) 194.
- [149] Foy C.D., Burns G.R., Brown J.C., Fleming A.L., Soil Sci. Soc. Am. Proc., **29** (1965) 64.
- [150] Taylor G.J., Foy C.D., Can. J. Bot., **63** (1985) 2181.

- [151] Bartlett R.J., Riego D.C., *Plant Soil*, **37** (1972) 419.
- [152] Kapland D.I., Estes G.O., *Agron. J.*, **77** (1985) 735.
- [153] Ojima K., Ohiro K., *Plant Cell. Physiol.*, **24** (1983) 789.
- [154] Taylor G.J., *Met. Ions Biol. Syst.*, **24** (1988) 123.
- [155] Mengel K., „Ernährung und Stoffwechsel der Pflanzen“, Fischer Verlag, Stuttgart, (1984).
- [156] Bergmann W., „Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen“ Fischer Verlag, Stuttgart, (1983).
- [157] Salim R., Robinson J.W., *J. Environ. Sci. Health A*, **20** (1985) 701.
- [158] Naumann A., laufende Dissertation (2000), Universität Hannover.
- [159] Casterline Jr. J.L., Barnett N.M., *Plant Physiol.*, **69** (1982) 1004.
- [160] Nagata T., Hayatsu M., Kosuge N., *Phytochemistry*, **31** (1992) 1215.
- [161] Vázquez M.D., Poschenrieder C., Corrales J., Barceló J., *Plant Physiol.* **119** (1999) 435.
- [162] Johnston W.R., Proctor J., *New Phytol.*, **96** (1984) 95.
- [163] Lee E.H., Foy C.D., *J. Plant Nutr.*, **9** (1986) 1481.
- [164] Price M.J., Worth G.K., *Phytochemistry*, **14** (1975) 847.
- [165] Neet K.E., Furman T.C., Hueston W.J., *Arch. Biochem. Biophys.*, **213** (1982) 14.
- [166] Matsumoto H., Yamaya T., *Soil Sci. Plant Nutr.*, **32** (1986) 179.
- [167] Becker W., *Dtsch. Gartenbau*, **42** (1992) 2535.
- [168] Preisig W., *Aktuelle Gartenbauthemen*, **14** (1987) 58.
- [169] Mallet M., Mallet R., Trier van H., „Hortensien“, Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart, (1994).
- [170] Horn W., „Zierpflanzen“, Blackwell Wissenschaftsverlag, Berlin / Wien, (1996).
- [171] Zimmer K., in „Hauptkulturen im Zierpflanzenbau“, 3. Auflage, Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart, (1991).
- [172] Naumann A., persönliche Mitteilung (1999).
- [173] Tiedtke-Crede A., *Dtsch. Gartenbau*, **42** (1992) 2547.
- [174] Röber R., Bauer B., *Dtsch. Gartenbau*, **2** (1995) 71.
- [175] Strauch K.H., *Aktuelle Gartenbauthemen*, **14** (1987) 81.
- [176] Strauch K.H., *Dtsch. Gartenbau*, **42** (1992) 2537.
- [177] Matschke J., Bruns A., Richter M., *Dtsch. Gartenbau*, **2** (1995) 74.
- [178] Leeuwen van G., *Dtsch. Gartenbau*, **2** (1995) 80.
- [179] Röber R., *Dtsch. Gartenbau*, **2** (1995) 91.
- [180] Weithmann M., Horst W., *Dtsch. Gartenbau*, **2** (1995) 92.

-
- [181] Schwemmer E., Aktuelle Gartenbauthemen, **14** (1987) 44.
- [182] Weithmann M., Hoyer S., Horst W., Dtsch. Gartenbau, **27** (1994) 1579.
- [183] Harborne J.B., „The handbook of natural flavonoids“, Vol. 1 + 2, Wiley & Sons, New York, (1999).
- [184] Herrmann K., Gordian, **5** (1995) 84.
- [185] Allen R.C., Proc. Am. Soc. Hort. Sci., **28** (1932) 410.
- [186] Allen R.C., Contib. Boyce Thompson Inst., **13** (1943) 221.
- [187] Chenery, E.M., J. Roy. Hort. Soc., **62** (1937) 304.
- [188] Asen S., Siegelman H.W., Stuart N.W., Proc. Am. Soc. Hort. Sci., **69** (1957) 561.
- [189] Asen S., Siegelman H.W., Proc. Am. Soc. Hort. Sci., **70** (1957) 478.
- [190] Lawrence W.J.C., Price J.R., Robinson G.M., Robinson R., Biochem. J., **32** (1938) 1661.
- [191] Takeda K., Kubota R., Yagioka C., Phytochemistry, **24** (1985) 1207.
- [192] Takeda K., Kariude M., Itoi H., Phytochemistry, **24** (1985) 2251.
- [193] Takeda K., Yamashita T., Takahashi A., Timberlake C.F., Phytochemistry, **29** (1990) 1089.
- [194] Naumann A., persönliche Mitteilung (2000).

Lebenslauf

Personalien

Name Matthias Busch
Geburtstag 20.11.1970, Kassel
Adresse Kirchstraße 17, 34355 Staufenberg

Schule

08/1977 - 06/1981 Grundschule Landwehrhagen, Staufenberg
08/1981 - 06/1983 Orientierungsstufe II, Hann.-Münden
08/1983 - 05/1990 Grotefend-Gymnasium, Hann.-Münden
Allgemeine Hochschulreife

Grundwehrdienst

07/1990 - 06/1991 als Sanitätssoldat am Marinefliegergeschwader 3, Nordholz

Studium

10/1991 - 12/1997 Studium der Chemie an der Universität Gesamthochschule Kassel
04/1994 Vordiplom
06/1997 - 12/1997 Diplomarbeit in Analytischer Chemie am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover mit dem Thema:
„Beiträge zur Speziesanalytik des Aluminiums“.
12/1997 Abschluss als Diplom-Chemiker

Dissertation

02/1998 - 05/2001 Promotion in Analytischer Chemie am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover mit dem Thema:
„Ionenchromatographische Elementspeziesanalyse des Aluminiums - Grundlagen und Anwendung am Beispiel der Hortensie (*Hydrangea macrophylla*)“.

Beschäftigung

seit 02/1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover

Hannover, 07.05.2001

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich,

Matthias Busch, geboren am 20. November 1970 in Kassel,

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

Hannover, 07.05.2001