

**Beiträge zur Umweltchemie
des Molybdäns**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Dipl. Chem. Fred Waldner

Geboren am 30. Oktober 1971 in Hannover

Hannover 2002

Referent:	Priv. Doz. Dr. N. Ulrich
Koreferent:	Prof. Dr. G. Wunsch
Tag der Promotion:	12.6.2002
Datum der Veröffentlichung:	Juni 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1999 bis Mai 2002 am Institut für Anorganische Chemie / Lehrgebiet Analytik der Universität Hannover unter der Leitung von Frau Priv. Doz. Dr. N. Ulrich angefertigt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Frau Priv. Doz. Dr. *N. Ulrich* und Herrn Prof. Dr. *G. Wünsch* für die interessante Aufgabenstellung, das gezeigte Vertrauen und die rege Diskussionsbereitschaft bei der Erstellung dieser Arbeit bedanken.

Der Firma Plansee AG in Reutte, Österreich, insbesondere Herrn Dr. *H. Wildner*, möchte ich ebenfalls für die interessante Aufgabenstellung und die mir zugekommene Unterstützung danken.

Ein Dankeschön soll auch an Herrn Dr. *H.-E. Gäbler* vom Niedersächsischen Landesamt für Bodenkunde für die Messungen am SF-MS gehen.

Genauso natürlich an Herrn Dr. *K. Simon* vom Institut für Geochemie an der Universität Göttingen und Herrn Dr. *R. Falter* von der Firma Leco AG für die Messungen am TOF-MS.

Weiterhin gilt mein Dank meinen Kolleginnen und Kollegen des Lehrgebiets Analytische Chemie für das gute Klima und die Unterstützung, wobei sich vor allem Herr Dipl. Chem. *J. Priebe* für die unzähligen Antworten auf dumme Fragen und Herr Dipl. Chem. *T. Majewski* für den Beistand am ICP-MS und das gute Arbeitsklima ein extra dickes Dankeschön verdient haben.

Ein allerherzlichster Dank gilt meinen Eltern für die Unterstützung und die stete Hilfsbereitschaft.

Für Andrea

Alles Wissen und alles Vermehren unseres Wissens endet
nicht mit einem Schlusspunkt, sondern mit einem Fragezeichen.

Hermann Hesse (1877-1962)

Kurzübersicht

Molybdän ist das einzige essentielle Element der zweiten Übergangsreihe, es ist Bestandteil von diversen Enzymen. Für Wiederkäuer ist Molybdän jedoch toxisch.

Es gibt verschiedene Quellen für die Mo-Belastung eines Umweltkompartiments; die Verwitterung von Gesteinen ist ein Faktor, aber auch anthropogene Einflüsse spielen eine wichtige Rolle. Große Mengen Mo werden z.B. durch den Abrieb von Autoreifen freigesetzt, und auch die Verarbeitung von Mo-Erzen oder Metallen in der Industrie stellt eine Emissionsquelle dar. Eine Abschätzung der Herkunft einer Mo-Belastung ist wünschenswert. Um dies festzustellen, sind hier verschiedene Ansätze verfolgt worden. Zum einen erfolgte in der Umgebung des Metallwerks Plansee AG in Reutte / Österreich eine Untersuchung der Kompartimente Oberflächengewässer, Boden und Pflanze. Die dabei eingesetzte sequentielle Extraktion mit Wasser, Citronensäure, EDTA und Salpetersäure entsprach dem funktionellen Ansatz der Speziesbestimmung durch Bildung von Fraktionen.

Weiterhin war die chromatographische Trennung von Mo (V) und Mo (VI) Ziel dieser Arbeit. Dies konnte mit Hilfe eines C18-Austauschers in einer HPLC-ICP-AES/MS-Kopplung verwirklicht werden. Als Eluent diente Methanol in wässriger Lösung mit einer Konzentration von 1 %. Die Trennung beruht darauf, dass bei der Messung lediglich Mo (IV) ein Signal zeigt, während Mo (V) vollständig auf der Säule verbleibt. Letzteres konnte durch Spülen mit einem Komplexbildner wie z.B. EDTA oder Citrat entfernt werden. Da aber auch Mo (IV) bei der Messung nur eine Wiederfindungsrate von etwa 50 % erreicht, während der Rest auf der Säule verbleibt, muss die Bestimmung des Mo (V) mittels Differenzbildung erfolgen. Dabei wird vom Mo-Gesamtgehalt der Probe der Mo (VI)-Gehalt abgezogen, wobei sich Nachweisgrenzen von 200 ng/L für Mo (VI) und 800 ng/L für Mo (V) ergeben. Anhand dieser Vorgehensweise konnte auch mit der Anionenchromatographie der Gehalt der beiden Oxidationsstufenspezies bestimmt werden, hier kam eine Lösung von 60 mmol/L Perchlorat mit einem pH-Wert von 9 als Eluent zum Einsatz. Die erreichten NWG betragen 0,5 µg/mL bzw. 1,5 µg/mL für Mo (VI) bzw. Mo (V). Eine Trennung der Spezies mit Hilfe der SEC war nicht zu beobachten.

Da Mo über zahlreiche stabile Isotope verfügt, könnte die Variation der Isotopenverteilung eine Funktion der geographischen Herkunft einer Probe sein. Hier wurden die Isotopenverhältnisse diverser Erzproben mittels eines ICP-Quadrupol-MS, eines Sektorfeld- und eines Time-of-flight-MS untersucht. Dabei waren allerdings trotz Standardabweichungen von unter 0,1 % keine Differenzen zwischen den Proben festzustellen.

Abstract

Molybdenum is the only essential element of the second transition series, it is a constituent of several enzymes. Nevertheless Mo is toxic for ruminants.

There are several sources for the contamination of environmental compartments with Mo; the weathering of rocks is an important factor, but also anthropogenic influences play an important role. Large amounts of Mo are set free by the rub-down of car tyres, and also the processing of Mo-containing ores or metals has to be mentioned. An estimation of the source of a load with Mo is desirable. Therefore several starting points have been followed up. At first an investigation of the compartments surface water, soil and plants in the vicinity of the Metallwerk Plansee AG, Reutte / Austria was carried out. The sequential extraction with water, citric acid, EDTA and nitric acid that was employed corresponds to the functional concept of the detection of species through the formation of fractions.

A further point was the chromatographic separation of Mo (VI) and Mo (V). This was realised by means of an C18-exchanger in a HPLC-ICP-OES/MS coupling. Methanol was used as eluting agent with a concentration of 1 % in aqueous solution. The separation is based on the fact that only Mo (VI) is detectable, while Mo (V) completely remains on the column. It can be removed by purging with a complexing agent like EDTA or citric acid. As also Mo (VI) only reaches a recovery rate of ca. 50 %, while the rest remains on the column, the determination of Mo (V) has to be done by differentiation. Therefore the amount of Mo (VI) has to be subtracted from the total Mo-content. Detection limits of 200 ng/L for Mo (VI) and 800 ng/L for Mo (V) were reached. By means of this proceeding the content of the two oxidation species could be determined also by anionic chromatography. Here a 60 mmol/L solution of perchlorate with a pH-value of 9 was used as eluent. The limits of detection were 0,5 µg/mL or 1,5 µg/mL for Mo (VI) and Mo (V) respectively. A separation of the species by use of SEC could not be observed.

As Mo possesses several stable isotopes the variation of the isotopic abundance might depend from the geographic origin of a sample. The isotopic ratios of several ores were determined by means of an ICP-quadrupole-MS, a high-resolution and a time-of-flight-MS. Although standard deviations of below 0.1 % were reached, no differences between the samples could be observed.

Keywords: Molybdenum speciation, Mo (V), Mo (VI), complexing agent, molybdenosis

Stichworte: Molybdänspezifizierung, Molybdenose, selektive Extraktion

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung und Aufgabenstellung	1
B	Molybdän und seine Eigenschaften	3
B.1.	Allgemeine Eigenschaften von Molybdän	3
B.2.	Molybdän in der Umwelt	6
B.2.1.	Die Rolle des Molybdäns in der Biologie	6
B.2.2.	Molybdän im Boden	11
B.2.3.	Molybdäneintrag aus anthropogenen Quellen	13
B.3.	Molybdän in der Ionenchromatographie	13
B.4.	Chelatchemie des Molybdäns	15
C.	Grundlagen der ICP-MS/AES	18
C.1.	Quadrupol-ICP-MS	18
C.1.1.	Das Plasma	19
C.1.2.	Interface und Quadrupol	20
C.1.3.	Auflösung	22
C.2.	ICP-MS mit Sektorfeld-Massenspektrometer	22
C.3.	Das ICP-TOF-MS	24
C.3.1.	Aufbau und Trennprinzip	24
C.4.	Grundlagen der Atomemissionsspektrometrie	27
C.4.1.	Aufbau eines optischen Spektrometers	27
C.4.2.	Das simultane und das sequentielle Spektrometer	28
C.4.3.	Spektrale Störungen	29
D.	Herkunftsbestimmung von Mo-Erzen mittels Isotopenverteilung	30
D.1.	Messungen der Isotopenverhältnisse des Mo am Quad.-ICP-MS	32
D.1.2.	V-Spalt-Zerstäuber	32
D.1.3.	Meinhardt-Zerstäuber	34
D.1.4.	Vergleich V-Spalt / Meinhardt	35
D.2.	Messungen der Isotopenverhältnisse des Mo am Sektorfeld-ICP-MS	36
D.3.	Messung der Isotopenverhältnisse des Mo am ICP-TOF-MS	39
D.4.	Zusammenfassung	43

E.	Grundlagen der Ionenchromatographie	44
E.1.	Chromatographische Kenngrößen	44
	E.1.1. Retentionsfaktor, Selektivität und Auflösung	46
E.2.	Theoretische Konzepte zur Beschreibung der Chromatographie	47
	E.2.1. Modell der theoretischen Trennstufen	47
	E.2.2. Van-Deemter-Theorie (dynamische Theorie)	48
E.3.	Ionenchromatographie	49
E.4.	Reversed-Phase-Chromatographie	50
E.5.	Größenausschlusschromatographie	52
F.	Grundlagen der Elementspeziesanalytik	54
F.1.	Elementspeziesklassen	55
	F.1.1. Oxidationsstufenspezies	55
	F.1.2. Niedermolekulare Spezies	56
	F.1.3. Höhermolekulare Spezies	56
	F.1.4. Physikalisch gebundene Spezies	56
F.2.	Systematische Ansätze für die Speziesanalytik	57
	F.2.1. Operationeller Ansatz	57
	F.2.2. Funktioneller Ansatz	57
	F.2.3. Spezifischer Ansatz	58
F.3.	Allgemeine Probleme bei der Speziesanalytik	58
	F.3.1. Störungen der chemischen Gleichgewichte	59
	F.3.2. Isolierung der Spezies	59
	F.3.3. Empfindliche Bestimmungen	60
	F.3.4. Standardmaterialien	60
	F.3.5. Zertifizierte Referenzmaterialien	60
F.4.	Methoden der Speziesanalytik	61
	F.4.1. Direkte Methoden	61
	F.4.2. Kopplungstechniken	61
	F.4.3. Theoretische Methoden	62
G.	Herstellung von Mo (V)-Standards	63
G.1.	Elektrolytische Reduktion	63
	G.1.2. Salzsäure	63
	G.1.3. Schwefelsäure	64

G.1.4. Durchführung der Reduktion	64
G.2. Reduktion mit Ti (III)	66
G.3. Zusammenfassung	69
H. Ultraschallzerstäuber mit Desolvator/Kondensator-System	70
H.1. Optimierung des Desolvator/Kondensator-Systems	71
H.1.1. Optimierung der zugeführten Analytmenge	71
H.1.2. Variation der Desolvatortemperatur	73
H.1.3. Variation der Kondensortemperatur	74
H.2. Zusammenfassung	75
I. Molybdänspeziierung mittels Ionenchromatographie	77
I.1. Einleitung und Durchführung	77
I.1.1. Durchführung der Trennung / Bedeutung der Nachelution	78
I.2. Eluenten für die IC	80
I.2.1. EDTA	80
I.2.2. Citrat	83
I.2.3. Nitrat	85
I.2.4. Perchlorat	87
I.2.5. Sulfat	90
I.2.6. Carbonat	91
I.2.7. 8-Hydroxychinolin	93
I.2.8. Methanol	93
I.3. Zusammenfassung	95
J. Molybdänspeziierung mittels Reversed-Phase-Chromatographie	97
J.1. Eluenten für die RP-Chromatographie	98
J.1.1. Durchführung der Trennung	98
J.2. Microsorb 100 BDS	99
J.3. OmniSphere C18	101
J.3.1. Aceton	101
J.3.2. Acetonitril	104
J.3.3. Isopropanol	107
J.3.4. Methanol	110
J.3.5. EDTA	117
J.4. Bestimmung von Mo (V) und Mo (VI): Differenzmethode	118

J.5.	Zusammenfassung	120
K.	Molybdänspeziierung mittels Size-Exclusion-Chromatographie	121
K.1.	Eluenten für die SEC	121
	K.1.1. Wasser	122
	K.1.2. Methanol	125
	K.1.3. Citrat	126
	K.1.4. EDTA	129
	K.1.5. Resorcin	131
	K.1.6. Oxin	132
	K.1.7. Weinsäure	133
	K.1.8. Ammoniumchlorid	135
	K.1.9. Ammoniumnitrat	138
	K.1.10. Ammoniumcarbonat	139
K.2.	Zusammenfassung und analytische Kenndaten	140
L.	Untersuchung von Realproben	142
L.1	Wasserproben	142
	L.1.2. Nachweisgrenzen	144
	L.1.3. pH-Werte der Wasserproben	144
	L.1.4. Molybdängehalte der Wasserproben	144
	L.1.5. Zusammenfassung	148
L.2.	Bodenproben	148
	L.2.1. Probenahme	148
	L.2.2. Probenvorbereitung	149
	L.2.3. Molybdänextraktion	149
	L.2.4. Isobare Störungen der Messsignale	150
	L.2.5. Störung durch einzelne Elemente	150
	L.2.6. Molekülionen	152
	L.2.7. Molybdängehalte der Bodenproben	154
	L.2.8. Nachweisgrenzen	154
	L.2.9. Extraktion mit Reinstwasser	154
	L.2.10. Extraktion mit Citronensäure	157
	L.2.11. Extraktion mit Ethylendiamintetraacetat	159
	L.2.12. Probenaufschluss mit Königswasser / Wasserstoffperoxid	162

L.2.13. Zusammenfassung	164
L.3. Pflanzenproben	166
L.3.1. Probenahme	166
L.3.2. Probenvorbereitung	166
L.3.3. Molybdänextraktion	167
L.3.4. Nachweisgrenzen	168
L.3.5. Extraktion mit 5 % Methanol	168
L.3.6. Pflanzen am Standort Ehenbichl (Extraktion)	170
L.3.7. Pflanzen am Standort Grund (Extraktion)	171
L.3.8. Pflanzen am Standort Mantel (Extraktion)	173
L.3.9. Pflanzen am Standort Wängle (Extraktion)	174
L.3.10. Zusammenfassung	175
L.3.11. Aufschluss der Pflanzenproben	176
L.3.12. Pflanzen am Standort Ehenbichl (Aufschluss)	177
L.3.13. Pflanzen am Standort Grund (Aufschluss)	178
L.3.14. Pflanzen am Standort Mantel (Aufschluss)	179
L.3.15. Pflanzen am Standort Wängle (Aufschluss)	180
L.3.16. Eigenschaften der Pflanzen	180
L.3.17. Wiederfindungsraten	181
L.3.17. Mo-Gehalte der Pflanzenkompartimente	182
L.3.18. Bewertung der Standorte	184
L.3.19. Speziierung der Pflanzenproben	185
L.3.20. Zusammenfassung	185
M. Zusammenfassung und Ausblick	187
N. Literatur	191
O. Anhang	200

A. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Kontaminierung der Umwelt mit Schwermetallen steht seit längerer Zeit im Mittelpunkt zahlloser Diskussionen. Dabei hat das Molybdän bisher nur eine geringe Beachtung gefunden, obwohl es vor allem in der Stahl- bzw. der Metallindustrie eine große Rolle spielt. Der vorliegende Beitrag soll diesen Aspekt beleuchten und damit weitere sachliche Argumente für das Verständnis der Zusammenhänge in der Natur liefern.

Zu Beginn dieser Arbeit lagen nur wenige Daten über Molybdän in der Umwelt vor. Es ist das jüngste der als essentiell eingestuften Spurenelemente und dabei auch das einzige der zweiten Übergangsreihe. Molybdänhaltige Enzyme konnten bereits sowohl in Pflanzen als auch in Säugetieren charakterisiert werden, allerdings verursacht eine erhöhte Aufnahme von Molybdän bei Wiederkäuern eine als Molybdenose bezeichnete Krankheit. Der Eintrag von Molybdän in die verschiedenen Umweltkompartimente erfolgt dabei aus unterschiedlichen Quellen. Da es Bestandteil der Erdkruste ist, kann es aus Gesteinen und Böden herausgewaschen werden. Allerdings setzen auch anthropogene Quellen einen wachsenden Betrag an Molybdän frei; hier sind einerseits Molybdän verarbeitende Industrien wie Erzabbau oder Metallverarbeitung beteiligt, aber auch der Abrieb von Autoreifen, die MoS₂ als Schwärzungsmittel enthalten. Die Bioverfügbarkeit, die entscheidend für die Molybdänaufnahme ist, hängt stark von der vorliegenden Spezies, d.h. der Bindungsform und der Oxidationsstufe, dem pH-Wert und der Anwesenheit von Komplexbildnern ab. Anhand dieser Informationen lässt sich auch erkennen, aus welcher Quelle die Molybdänbelastung eines Umweltkompartiments herrührt. Diesbezügliche Informationen sind mittels des funktionellen und spezifischen Ansatzes der Speziesbestimmung zugänglich. Eine weitere Möglichkeit, Informationen über die Herkunft einer molybdänhaltigen Probe zu erlangen, ist die Untersuchung des Isotopenmusters eines Elements. Molybdän verfügt über zahlreiche stabile Isotope, so dass eine Variation der Isotopenverteilung als Funktion der geographischen Lage möglich sein kann.

Im Rahmen dieser Arbeit soll zum einen der bereits erwähnte funktionelle Ansatz der Speziesbestimmung verfolgt werden. Dazu soll in der Umgebung des Metallwerks Plansee AG in Reutte / Österreich eine Untersuchung der Kompartimente Oberflächengewässer, Boden und Pflanze erfolgen. Mit sequentiellen Extraktionsverfahren und Aufschlüssen ist eine Fraktionierung erreichbar, so dass wasser- oder säurelöslicher und komplexierbarer Analytanteil der Probe getrennt vorliegen. In den untersuchten Pflanzen soll zudem eine

räumliche Unterscheidung zwischen Wurzel und Blattwerk hinzukommen. Anhand dieser Daten kann eine Abschätzung erfolgen, ob von den untersuchten Proben bei der Verfütterung eine Gefährdung ausgeht.

Zum anderen steht bezüglich des spezifischen Ansatzes der Speziesanalyse die Entwicklung eines Verfahrens im Vordergrund, welches es ermöglicht, die genaue Form der untersuchten Molybdänverbindungen zu ermitteln. Eine Unterscheidung von Mo (V) und Mo (VI) soll dabei anhand der Kopplung von chromatographischen Techniken wie IC, HPLC und SEC mit elementspezifischen Detektoren wie ICP-AES oder ICP-MS durchgeführt werden.

Die Untersuchung der Isotopenmuster von Molybdänerzen aus diversen Lagerstätten ist mit der ICP-Massenspektroskopie möglich, wobei hier ein Vergleich der Leistungsfähigkeit der verschiedenen verbreiteten Techniken zur Massenseparation erfolgt. Dabei sollen ein Quadrupol-, ein Sektorfeld- und ein Flugzeit-Massenspektrometer zum Einsatz kommen.

B. Molybdän und seine Eigenschaften

B.1. Allgemeine Eigenschaften von Molybdän

Molybdän steht zusammen mit Chrom und Wolfram in der sechsten Nebengruppe des Periodensystems. Es kommt in der Natur in sieben stabilen Isotopen mit den Massen 92, 94-98 und 100 vor, das häufigste ist 98; die mittlere Atommasse beträgt 95,94 g/mol. Auffällig ist hierbei, dass alle Isotopen etwa gleich häufig vorkommen, also keines von ihnen den überragenden Anteil stellt. Die Isotopenverteilung des Mo ist nicht konstant, in unterschiedlichen Mo-Erzen wurden Differenzen im $^{97}\text{Mo}/^{92}\text{Mo}$ -Verhältnis von bis zu 15 % gefunden. Die Ursache für diesen Effekt ist nicht vollständig geklärt, es wird vermutet, dass Unterschiede in der Fall-out-Belastung verschiedener Gebiete der Erde der Grund dafür sind, da ein Teil des Mo-Vorrats der Erde von Supernoven im Weltall herrührt. So konnten sich in verschiedenen Schichten der Erde differierende Isotopenverteilungen herausbilden. Prinzipiell sollte dieser Effekt dazu nutzbar sein, über Isotopenverhältnisse festzustellen, welche Herkunft ein Mo-Mineral oder ein daraus hergestellter Werkstoff hat oder, wie in der vorliegenden Aufgabenstellung, auszumachen, ob immitiertes Mo anthropogene oder natürliche Quellen hat. [30]

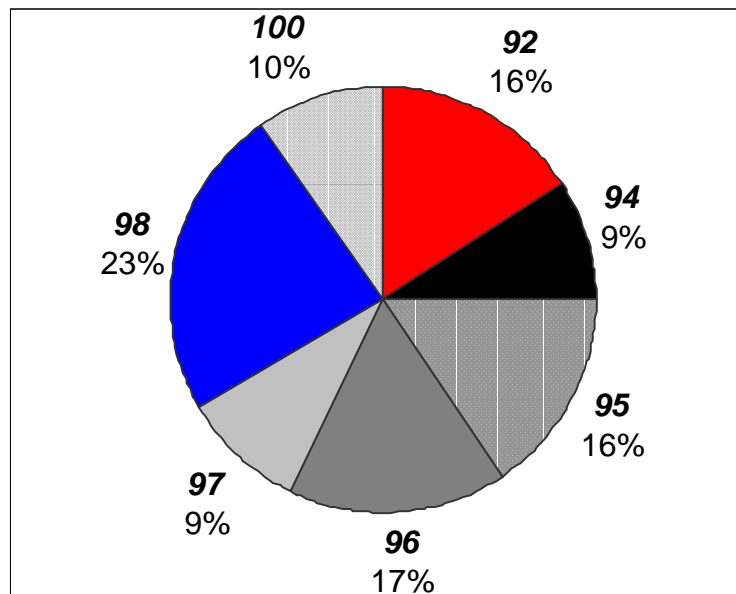


Abb. B.1: Stabile Isotope des Molybdäns und ihre Häufigkeit

Das wichtigste Mo-Erz ist Molybdänlanz MoS_2 , der hauptsächlich in Nordamerika und Norwegen vorkommt. In Deutschland kann er im Erzgebirge gefunden werden. Geringe

Mengen von Gelbbleierz (Wulfenit) PbMoO_4 lagern in Kärnten und Oberbayern. In der Erdkruste beträgt der Molybdänanteil ca. 0,15 %, die Weltjahresproduktion beträgt ca. 80000 to. Die hauptsächliche Anwendung findet Mo bei der Herstellung legierter Stähle, denen Mo in Anteilen von bis zu 10 % beigemischt wird, um dabei die Bruchfestigkeit von Stahl zu erhöhen und die thermische Ausdehnung zu verringern. Aber auch in Legierung mit anderen Metallen kann Molybdän eine sehr große Festigkeit erreichen. [3]

Mo ist ein refraktäres Metall, d.h. es zeichnet sich durch einen hohen Siede- und Schmelzpunkt aus (2620 °C bzw. 4825°C), es ist sehr hart und spröde. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff und nichtoxidierenden Säuren bildet sich eine passivierende Oxidschicht, Mo ist deswegen schwer in Lösung zu bringen. Dies gelingt mit einer Mischung von HNO_3 und HF sowie mit Laugen, die oxidierende Substanzen wie z.B. KNO_3 oder KClO_3 enthalten. Mit einer Dichte von 10,28 g/cm^3 ist es außerdem zu den Schwermetallen zu rechnen. Mo kristallisiert kubisch-innenzentriert. [69,70]

Die Oxidationsstufe VI ist die stabilste, hier bilden sich oft tetraedrische oder oktaedrische Komplexe, die große Stabilität des dreiwertigen Chroms findet in der Mo-Chemie kein Gegenstück. Seine höchste Oxidationsstufe erreicht Mo lediglich in Verbindungen mit O, S und F.

Beim Rösten vieler Mo-Verbindungen bildet sich weißes MoO_3 , welches in Wasser kaum löslich ist. Beim Erhitzen wird es unter Sauerstoffabgabe über Mo_9O_{26} , Mo_8O_{23} , Mo_5O_{14} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ und Mo_4O_{11} in braunvioletttes MoO_2 überführt. [5] MoO_3 wird von Säuren nicht angegriffen, es löst sich aber in Alkalilaugen unter Bildung von Molybdaten; bei einem pH-Wert $> 6,5$ haben diese die Form MoO_4^{2-} . Beim Ansäuern wandeln sie sich in immer größere Addukte von MoO_6 -Oktaedern um, die s.g. Polymolybdate. Welches Polymolybdat gebildet wird, ist nicht nur vom pH-Wert der Lsg. abhängig, sondern auch von der Konzentration von Mo in der Lsg. Hier sind exemplarisch die Verhältnisse bei Mo-Konzentrationen $> 10^{-2}$ mol/L beschrieben, die auch in Abb. B.2 betrachtet werden können. [35]

- pH $> 6,3$: MoO_4^{2-}
- $3,5 < \text{pH} < 5,8$: $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$
- pH ~ 4 : $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{3-}$
- pH $< 2,7$: $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ (α -Form bei pH 2,7, β -Form bei pH 2,0)
- pH $\sim 1,0$: $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$

Es liegen nicht ausschließlich die angeführten Spezies vor, sondern es herrschen sich

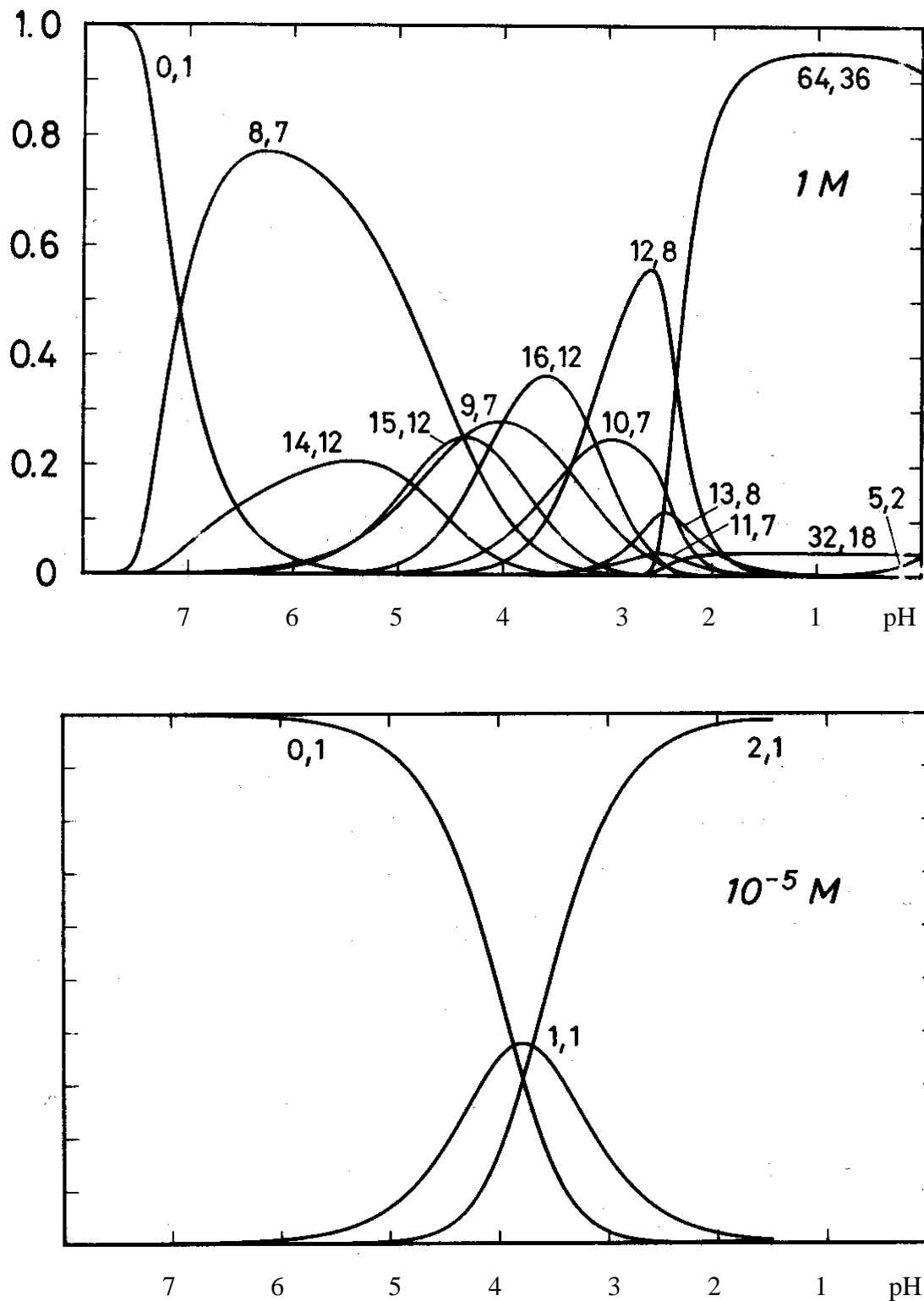


Abb. B.2: Bildung der Polymolybdate in Abhängigkeit von der Konzentration und dem pH-Wert [8]

überlagernde Gleichgewichte. Bei niedrigeren Konzentrationen bilden sich die höheren Addukte immer weniger, unterhalb von 10^{-5} mol/L liegt nur noch das MoO_4^{2-} - Ion vor,

welches bei niedrigem pH-Wert natürlich protoniert vorliegt. Da die pK_S -Werte des einfach und zweifach protonierten Molybdats sehr nah beieinander liegen, dürfte die zweifach protonierte Spezies die überwiegende sein. Generell kann gesagt werden, dass bei sinkendem pH-Wert das O:Mo-Verhältnis immer kleiner wird, sich also von 4 auf 3 verringert. Bei $pH < 0,9$ liegt das kationische MoO_2^{2+} vor. Auch die anwesenden Kationen haben einen Einfluss auf die Speziesverteilung, beim Oktamolybdat bildet sich in Anwesenheit von großen, organischen Kationen die α -Form, während kleinere Kationen das Gleichgewicht in Richtung der β -Form beeinflussen. [6-8]

Die einzelnen Oxidationsstufen des Molybdäns zeichnen sich durch eine sehr unterschiedliche Chemie aus. Mo (II) bildet keine Oxo- oder Hydroxy-Komplexe, es liegt als Aqua-Ion vor $[Mo_2(H_2O)_8]^{4+}$. Mo (III) bildet ebenfalls keine Oxo-Verbindungen, dafür können Hydroxy-Komplexe vorliegen. Mo (IV) bildet in wässriger Lösung ein kationisches Oxoion $[Mo_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$. Mo (V) bildet in Abwesenheit von Komplexbildnern $[Mo_2O_4(H_2O)_6]^{2+}$, welches aber nur in Abwesenheit von Sauerstoff stabil ist. Auch ansonsten werden Mo (V)-Verbindungen leicht zersetzt, Luftsauerstoff oxidiert $MoCl_5$ zu $MoOCl_4$, ersteres löst sich in Wasser unter HCl-Abgabe zu $MoOCl_3$. $MoCl_5$ ist giftiger als MoO_3 , da es im Gewebe HCl abgibt und dadurch ähnlich wirkt wie gasförmiges HCl. Desweiteren ist $MoCl_5$ in Gegenwart von Mo-Oxiden instabil, es bilden sich gemischte Oxochloride wie z.B. MoO_2Cl_2 , welches wiederum mit $MoCl_5$ zu $MoOCl_3$ und $MoOCl_4$ reagiert.

MoO_2 disproportioniert in saurer Lsg. zu Mo (III) und Mo (VI), in alkalischer Lsg. zu Mo (0) und Mo (VI). [1,3,6-8]

B.2. Molybdän in der Umwelt

B.2.1. Die Rolle des Molybdäns in der Biologie

Auch in der Biologie spielt Mo eine wichtige Rolle; in tierischem Material kann Mo häufig gefunden werden, bei Säugetieren reichert es sich meist in Leber und Niere an. Die absoluten Gehalte an Mo variieren mit den Gehalten der Nahrung, die aufgenommen wurde und können zwischen 0,6 und 250 ng/mL Blut beim Menschen betragen. In Rinderblut findet man zwischen 0,05 und 9 $\mu\text{g/mL}$. [4] Molybdän ist für den Menschen das einzige essentielle Element der zweiten und dritten Übergangsreihe, es wird für diverse Enzyme benötigt. In Xanthinoxidase ist es für die Bildung von Harnstoff verantwortlich, außerdem ist es in

Aldehydoxidase (Oxidation Aldehyd zur Säure) und Sulfitoxidase (Oxidation Sulfit zu Sulfat) enthalten; diese sind also vorwiegend für Oxidationsreaktionen zuständig. [5,12-13]

Seine wohl wichtigste Funktion erfüllt das Molybdän im Enzym Nitrogenase, welches in Pflanzen wie Kohl, Zuckerrübe, Soja und diversen Leguminosen (wie z.B. Spinat) vorkommt. Pflanzen, welche nicht über dieses Enzym verfügen, machen sich oft diverse Bakterien zunutze, welche entweder an den Wurzeln haften oder frei im Boden vorkommen und dieses Enzym synthetisieren können (z.B. Azobakter Vinelandii oder Clostridium Pasteuranum). [13,40] Nitrogenase ist in der Lage, den Luftstickstoff zu binden und zu Ammoniumverbindungen umzuwandeln, welche für Aminosäuren benötigt werden. Dies ist neben dem Haber-Bosch-Verfahren eine der wenigen Reaktionen, mit denen elementarer Stickstoff in chemische und biologische Kreisläufe eingebunden werden kann. Die Wichtigkeit dieses Enzyms zeigt sich am eindrucksvollsten im geschätzten Weltjahresumsatz der Nitrogenase, der ca. 170 Mio. t N_2 und somit das Doppelte des Haber-Bosch-Verfahrens ausmacht. Die Fähigkeit, N_2 in eine chemische Reaktion einzubinden, liegt nicht nur darin begründet, dass Mo einen Mo- N_2 -Komplex bilden kann, was auch auf andere Elemente zutrifft; entscheidend ist die Tatsache, dass die Redoxpotentiale der verschiedenen Oxidationsstufen des Molybdäns sehr nahe beieinander liegen und auch allesamt im negativen Bereich sind, so dass sie leicht ineinander umwandelbar sind, was für Enzyme wünschenswert ist (siehe Abb. B.3).

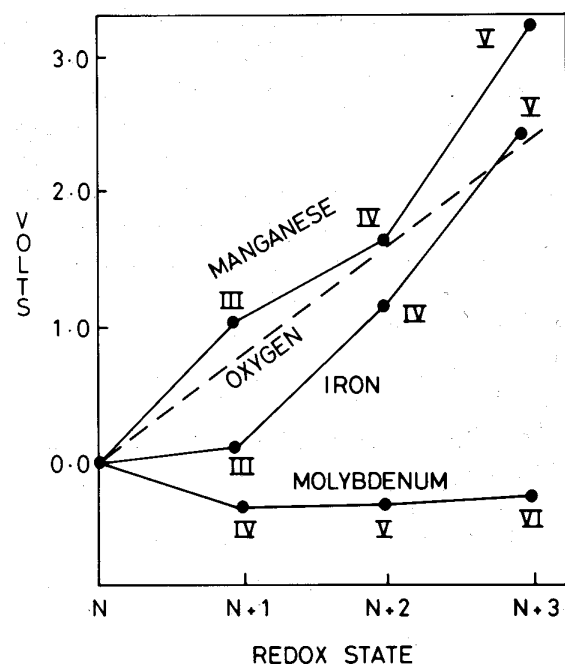


Abb. B.3: Redoxpotentiale einiger Metalle [3]

Das Enzym Nitrogenase besteht aus zwei einzelnen Proteinen, von denen nur eines Mo enthält (2 Atome). Beide sind sehr sauerstoffempfindlich, eine Oxidation ist irreversibel. Das Enzym ist in der Lage, auch andere Dreifachbindungen (wie die des Cyanids) aufzubrechen, was man sich bei der Aktivitätsbestimmung des Enzyms mit Acetylen zunutze macht. [17] Die katalytische Wirkung des Molybdäns in der Nitrogenase beruht wahrscheinlich darauf, dass es in der Lage ist, die vom Elektronenüberträger Ferredoxin gelieferten Elektronen auf die energetisch sehr hoch liegenden, antibindenden Orbitale des Stickstoffs zu übertragen, so dass dieser reduziert werden und Protonen aufnehmen kann, was letztendlich Ammonium entstehen lässt. Leider ist noch nicht bekannt, wie Molybdän in die Zellen gelangt und wie es dort aufbewahrt wird. [14-16]

Zur Wirkungsweise der Nitrogenase siehe Abb. B.4.

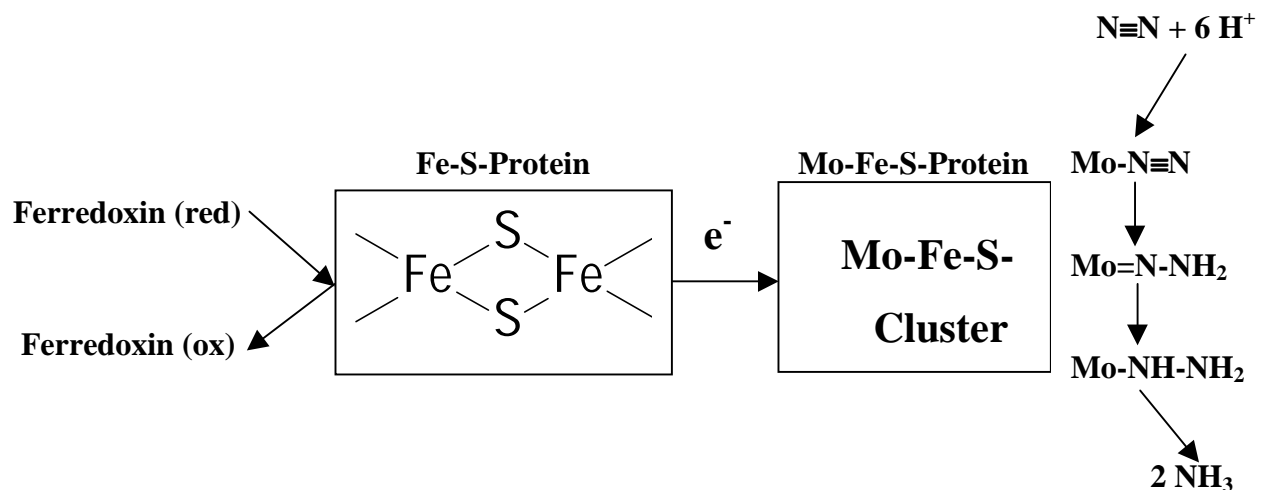


Abb. B.4: Schema der Funktionsweise der Nitrogenase

Dabei ist vor allem der leichte Wechsel zwischen Mo (V) und Mo (VI) ausschlaggebend.

Molybdän ist, wie bereits erwähnt, essentiell sowohl für Tiere als auch für Menschen. Ziegen benötigen einen Mo-Gehalt von 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in ihrer Nahrung, was auch für Wiederkäuer angenommen wird. Bei Schafen traten bereits bei unter 0,4 mg/kg Mo in der Nahrung Mangelercheinungen auf. Da Molybdän in Lebewesen ein Kupferantagonist ist, wirkt eine Mo-Unterversorgung wie eine Kupfervergiftung. Andererseits bewirkt eine Mo-Vergiftung, Molybdenose genannt, eine Kupferunterversorgung; diese zeigt sich bei Rindern in Darmerkrankungen, Auszehrung und Lethargie. [38-42] Bei Schafen wirkt sich der molybdäninduzierte Mangel an S-haltigen Aminosäuren in fehlender Kräuselung der Wolle aus. Einer Molybdenose kann also durch eine verstärkte Cu-Aufnahme vorgebeugt werden. Es wurde außerdem festgestellt, dass eine zu große Mo-Aufnahme die Fruchtbarkeit von Rindern

herabsetzt, indem es die Ausschüttung des lutetisierenden Hormons behindert. Da dieses Hormon auch im Menschen vorkommt, könnte hier eine ähnliche Wirkung auftreten. Die Gefahr, dass durch tierische Produkte wie Milch oder Fleisch große Mo-Mengen in den menschlichen Körper gelangen, ist allerdings sehr gering, da nur ca. 1-2 ‰ des Mo-Gehaltes des Rinds aufgenommen werden. Molybdän wird im wesentlichen über Kot und Urin abgebaut, in die Milch gelangen nur ca. 2,5 ‰; abgesehen davon ist die Mo-Toleranz des Menschen höher als beim Rind. Molybdän ist namentlich ohne Werte in zwei Wasserqualitätsrichtlinien der EG aufgeführt, der MAK-Wert für lösliche Mo-Verbindungen beträgt 5 mg/m^3 , für unlösliche 15 mg/m^3 . [68] Es ist allerdings problematisch, Grenzwerte für Mo aufzustellen, da die Verträglichkeit stark vom Cu-Angebot abhängt; bei einem konstanten Mo:Cu-Verhältnis sind auch Dosen von 50 mg/kg Mo in der Nahrung von Rindern tolerierbar, während bei gleichzeitigem Cu-Mangel schon 4 mg/kg Schäden auftraten. Darüber hinaus ist auch der Schwefelgehalt von Bedeutung. [25,37-44]

Augenscheinlich zeigen Rinder von allem Säugetieren die größte Empfindlichkeit gegen Molybdenose, gefolgt von Schafen. Pferde, Schweine, Ratten und Hühner sind relativ unempfindlich, sie vertragen bis zu 1000 mg/kg Mo in ihrer Nahrung ohne Befunde. Auffällig ist dabei, dass vor allem Wiederkäuer sehr empfindlich gegenüber Molybdän sind; diese besitzen zusätzlich zu dem auch beim Menschen vorhandenen Drüsenmagen, in dem oxidierende Bedingungen und ein saures Milieu vorherrschen, noch ein System von Vormägen, von denen der Pansen der wichtigste ist. In diesem herrschen reduzierende Bedingungen, welche durch anaerobe Bakterien hervorgerufen werden, die für den Celluloseabbau verantwortlich sind. Letztere existieren lediglich im neutralen Bereich, so dass im Pansen ein pH-Wert zwischen 6,4 und 6,8 herrscht. Unter diesen Bedingungen werden die mit der Nahrung aufgenommenen Schwefelverbindungen zu Sulfid reduziert, welches nun wiederum mit Molybdaten Thiomolybdate bildet, und zwar sukzessive das Mono-, Di-, Tri- und Tetrathiomolybdat. Das Trithiomolybdat MoOS_3^{2-} bildet Kupferkomplexe im Pansen, so dass die Kupferverfügbarkeit verringert wird. Bei einer ausgeprägten Molybdenose kann der Cu-Gehalt des Blutes um bis zu 75% sinken, was zur Folge hat, dass die Ceruloplasmin-Produktion eingeschränkt wird. Eine Reaktion zu schwerlöslichem CuS findet nicht statt, da Sulfid schnell von der Darmwand aufgenommen wird. Erst bei hoher Thiomolybdatkonzentration kann dieses die Darmwand durch- und in die Blutbahn eintreten, wo es die Bildung des kupferhaltigen Enzyms Albumin hemmt. Es ist festzuhalten, dass eine Mo-Vergiftung immer eine Kupfermangelerscheinung ist, so dass durch eine Kupferbeimischung der Nahrung diesen Symptomen vorgebeugt werden kann. Ein

geringer Schwefelgehalt der Nahrung hat den selben Effekt, da bei geringer S-Konzentration die Bildung der Thiomolybdate gehemmt wird bzw. nicht bis zum letztlich schädlichen Trithiomolybdat vordringen kann. [40-43]

Ein weiterer Grund für die Mo-Empfindlichkeit ist, dass durch das Wiederkäuen die Nahrung sehr viel höhere Verweilzeiten im Verdauungstrakt erreicht als bei Nichtwiederkäuern. Kontinuierliches Grasens erhöht ebenfalls die Mo-Toxizität gegenüber einmaliger Nahrungsaufnahme; da eine bis zu 50% höhere Sulfidkonzentration im Pansen auftreten kann, was natürlich eine Bildung von Thiomolybdaten fördert. Durch das Dauerangebot an Nahrung im Pansen wird dieser im Gegensatz zur einmaligen Fütterung nie richtig leergespült, so dass auch kleinste Adsorptionsplätze dauerhaft mit Verdauungsbrei umspült sind, welche dann für eine stärkere Aufnahme des Sulfids sorgen. Allerdings werden im Pansen lediglich ca. 1/3 des verfügbaren Molybdäns resorbiert, im Labmagen sind dies bereits 60 %, der bedeutendste Absorptionsort für Mo ist jedoch der Dünndarm, in dem fast das gesamte zur Verfügung stehende Mo absorbiert wird. Bei sehr großer Mo-Aufnahme steigt der Mo-Gehalt des Blutes bis zu einem Grenzwert von ca. 9 mg/kg an (normal sind 0,09 mg/kg). [40-42]

Es zeigen sich unterschiedliche Verfügbarkeiten von Mo bezüglich seiner Aufnahme; während bei der Ratte in Wasser gelöstes Mo besser aufgenommen wurde als dem Futter beigemischt, zeigten sich bei Kühen gegenläufige Effekte, hier war die Aufnahme aus der festen Nahrung besser als aus Flüssigkeiten. Auch dieser Effekt lässt sich durch die Wiederkäuerei erklären. Allerdings ist die Aufnahme von wasserlöslichem Molybdän weitaus besser als die von unlöslichem, auch die Ausscheidung von einmal absorbiertem, unlöslichem Mo (z.B. als Thiomolybdat) ist schlechter. [13-17]

Ein Grenzwert für die tägliche Mo-Aufnahme des Menschen existiert nicht, als sicher und angemessen angesehen werden Mengen von 0,15 bis 0,5 mg pro Tag für einen Erwachsenen; aufgrund der Konstruktion des Verdauungsapparates sollte die Mo-Empfindlichkeit beim Menschen geringer sein als bei Vieh. Bei Bewohnern der russischen Provinz Ankavan, welche aufgrund des molybdänreichen Bodens bis zu 15 mg Mo/Tag aufnehmen, wurde allerdings eine stark erhöhte Gichtwahrscheinlichkeit festgestellt. Im Gegensatz dazu zeigen Pflanzen auch bei Konzentrationen von mehreren hundert mg/kg Mo im Gewebe keinerlei Symptome. [12]

B.2.2. Molybdän im Boden

Der Mo-Gehalt eines Bodens ähnelt meist dem des Gesteins, aus dessen Verwitterung es entstanden ist. Generell enthalten die Böden, welche aus Granit oder Schiefer entstanden sind, die größten Mo-Mengen. Das wichtigste Mo-Mineral ist der Molybdenit MoS_2 ; da Mo (IV) keine Chemie in wässriger Lösung aufweist, muss bei der Verwitterung dieses Minerals das Mo oxidiert werden, wobei im wesentlichen MoO_4^{2-} entsteht. [156] Der größte Anteil des Boden-Molybdäns ist an polymerische organische Komponenten gebunden, die resistent gegen Oxidationsprozesse sind, aber auch an Eisenoxide. Durch die Vorliebe des Mo für organisches Material kann in Streuböden ein Gehalt von bis zu 50 mg/kg erreicht werden. Das an Eisenoxide assoziierte Mo wird zuerst von frisch gefallenem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ adsorbiert und ist in diesem Stadium gut austauschbar. Durch Alterung des Niederschlages verringert sich die Löslichkeit des Mo durch die Bildung von Ferromolybdenit ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) oder anderen semikristallinen Formen. [157]

Auf den Boden auftreffendes MoO_3 wird nach Durchtritt durch die organische Auflage in der Regel sofort zu MoO_4^{2-} umgewandelt, welches zusammen mit HMoO_4^- die dominierende Spezies der Bodenlösung darstellt; Polymerisation setzt kaum ein, da die Mo-Konzentration meist zu niedrig ist. [46]

Die Molybdänverfügbarkeit im Boden ist von mehreren Faktoren abhängig. Einen wichtigen Einfluss hat z.B. die Feuchtigkeit des Bodens; Pflanzen, die auf feuchten Böden wachsen, weisen höhere Mo-Gehalte auf als auf trockenen Böden stehende. Logischerweise wirkt sich ein hoher Mo-Gehalt der Pflanzen auch auf die darauf weidenden Tiere aus. Die höhere Mo-Verfügbarkeit lässt sich einerseits damit erklären, dass die Mo-Verbindungen besser aus dem Boden extrahiert werden können und damit mobiler werden, andererseits ist auch eine bessere Durchmischung des Bodens mit Mo gewährleistet, so dass das Material in der Nähe der Wurzeln nicht infolge der Mo-Aufnahme durch die Pflanzen verarmt. Ein weiterer Faktor ist der pH-Wert des Bodens; sein Einfluss ist jedoch wiederum abhängig von der vorherrschenden Feuchtigkeit. Auf schlecht entwässerten Böden spielt der pH-Wert eine geringe Rolle, da dort die Löslichkeit aller sich bildenden Spezies ausreicht, um den Pflanzen genügend Mo zur Verfügung zu stellen. Auf gut entwässerten Böden ist jedoch eine pH-Wert-Abhängigkeit festzustellen, und zwar dergestalt, dass Mo in alkalischen Böden leichter von Pflanzen aufgenommen werden kann als in sauren. [16] Dies folgt aus der Tatsache, dass die anionischen Molybdate mit OH^- -Ionen um Adsorptionsplätze konkurrieren; bei steigendem pH-Wert gewinnen die Hydroxyionen die Überhand, während das Molybdat frei vorliegt und

somit besser aufgenommen werden kann. In sauren Böden dagegen wird Molybdat adsorbiert und ist somit nicht für die Wurzeln verfügbar, wobei sich zwischen pH 3 und 5 ein Minimum einstellt, da bei zu saurem pH die Molybdate protoniert vorliegen und weniger oder keine Ladung aufweisen und somit schlechter adsorbiert werden. [25-31] Hinzukommt, dass bei Mo-Konzentrationen von über einem mmol/L in diesem pH-Bereich die Polymerisation zu Polymolybdaten einsetzt, welche wiederum für die Pflanzen nicht mehr verfügbar sind, da diese das Molybdän durch ein Transportprotein aufnehmen. Darüber hinaus hat auch die Zusammensetzung des Bodens in Bezug auf Komplexbildner einen Einfluss auf die Absorption des Mo. Lehmige Böden enthalten viel Al_2O_3 und Fe_2O_3 , die an den Rändern ihrer Partikel nicht vollständig koordiniert sind und dies durch die Anlagerung von H_2O und OH^- ausgleichen. Bei Protonierung letzterer bilden sich positive Ladungen, die von Molybdatanionen ausgeglichen werden können, welche durch diese Adsorption nicht mehr verfügbar sind. [56,57] Eisenoxide sind dabei die weitaus wichtigsten Mo-Adsorbierer, so dass eine enge Korrelation zwischen Fe- und Mo-Verteilung im Boden auftritt. Bei stark phosphathaltigen Böden tritt dieser Effekt nicht auf, da die Sorption des Phosphats an Eisenoxide stärker ist als die der Molybdate; ebenso reagiert auch organisches Material. Phosphatdüngung des Bodens kann also die Mo-Verfügbarkeit der Pflanzen erhöhen. [52-54] Allerdings darf dabei nicht bedenkenlos jeder Phosphatdünger verwendet werden, da der s.g. Doppelphosphatdünger Sulfat enthält. Dieses ist auch für die Aufnahme des Molybdats in die Pflanze entscheidend, da es als anionischer Konkurrent auftritt und die Aufnahme des Mo behindern kann. Durch Sulfatdüngung kann also einer Molybdenose der auf dieser Weide grasenden Wiederkäuer vorgebeugt werden, da nun das Mo nicht mehr in die Pflanze und somit auch nicht mehr in das Tier gelangt. Auch die Konzentration von Huminstoffen im Boden ist für die Adsorption mitentscheidend; mit diesen organischen Komplexbildnern können hier mitunter sehr stabile Komplexe gebildet werden, so dass die Pflanzenverfügbarkeit abnimmt. Um die Pflanzenverfügbarkeit von Mo zu erhöhen, ist es auch möglich, den pH-Wert des Bodens zu erhöhen, was durch Kalkdüngung erreichbar ist. [47] Allerdings darf man dabei nicht zuviel Dünger verwenden, da sich sonst die Löslichkeit des Mo aufgrund der Adsorption an CaCO_3 verringert. [158] Falls eine pH-Wert-Erhöhung des Bodens aus anderen Gründen nicht erwünscht ist, kann natürlich auch direkt mit Mo-Salzen gedüngt werden, allerdings muss dabei wiederum beachtet werden, dass dadurch die Mo-Konzentration im von dieser Wiese gewonnenen Trockenfutter steigt, was dann die dieses Futter fressenden Wiederkäuer gefährdet.

Eine gute Möglichkeit, Mo aus dem Boden zu extrahieren, ist die Verwendung von Komplexbildnern wie z.B. Oxalat, Tartrat oder Citrat. Mit ihnen ist eine Simulation der Pflanzenverfügbarkeit des Mo sehr gut möglich, da sowohl die oxidgebundenen als auch ein Teil der organisch gebundenen Molybdate extrahierbar sind, während fester gebundenes oder unlösliches Mo (wie in MoS_2) in der Matrix verbleibt. [57]

B.2.3. Molybdäeintrag aus anthropogenen Quellen

Die wichtigste Mo-Quelle für die Atmosphäre ist die Kohleverbrennung; in den USA werden ca. 600 t des anthropogenen Molybdäns von Kohlekraftwerken emittiert, was etwa $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge entspricht. In Steinkohle sind bis zu 30 mg/kg Molybdän enthalten, im Schnitt ca. 1-5 mg/kg. Der größte Anteil des Molybdäns sammelt sich bei der Verbrennung in der Asche, wo es sich auf der Oberfläche anreichert; dies geschieht dergestalt, dass in der heißen Zone bei ca. 1400°C das Mo als MoO_3 verdampft wird und dann auf der Asche, die den Kessel verlässt, gleichmäßig kondensiert. Die Mo-Verfügbarkeit in Flugasche ist deutlich höher als in der verbrannten Kohle, was natürlich z.T. an der Oberflächenanreicherung liegt, aber auch an der absoluten Anreicherung, die in bezug auf Kohle das Hundertfache betragen kann. Darüber hinaus hat Asche eine größere Oberfläche, was die Extraktion begünstigt, und auch das meist alkalische Milieu unterstützt die Hydrolyse des MoO_3 zu MoO_4^{2-} . Die Belastung von Böden durch Mo-Immissionen ist jedoch gering, da bei einem Fall-out von 2 g/ha der Mo-Gehalt des Bodens nur um 0,001 mg/kg pro Jahr zunimmt, während der natürliche Gehalt bei 2-5 mg/kg liegt. Erst ab 1 kg Mo/ha sind Effekte für Lebewesen zu erwarten. [15,16,50] Nichtsdestotrotz wurden in der Umgebung eines Mo-verarbeitenden Betriebes in den USA Konzentrationen von 40 mg/kg Mo gefunden, obwohl der dort vorherrschende Bodentyp naturgemäß wenig Mo enthält. [158]

B.3. Molybdän in der Ionenchromatographie

Molybdate lassen sich sowohl in anionischen als auch in kationischen Austauschern von anderen Ionen abtrennen; im schwach sauren und neutralen Milieu lässt sich Molybdat per Anionenaustauscher retardieren, wenn die Lösung zu alkalisch wird, verdrängt OH^- den Analyten. Wird die Lsg. dagegen zu sauer, liegt das Molybdän als kationische Spezies vor und kann nur per Kationenaustauscher retardiert werden. Zum Verhalten der einzelnen Molybdänspezies in chromatographischen Systemen ist in der einschlägigen Literatur keine

Information auffindbar. Alle bisherigen Publikationen beschäftigen sich im wesentlichen mit der Bestimmung von Gesamt-Mo oder mit der Trennung von Mo und Wolfram. [58-60] Hierbei fällt auf, dass vor allem das Chlorid einen Einfluss auf die Adsorption des Molybdäns auf Anionenaustauschern hat; ein Cl^- -Überschuss verdrängt das Mo vom Austauscher, allerdings nur bei pH-Werten im neutralen Bereich. Im sauren setzt sich das Molybdat durch; es ist zu beachten, dass bei Vorliegen des Chlorids als HCl die größeren Polymolybdate zu kleineren abgebaut werden, da sich z.B. Oxo-Chloro-Molybdate bilden. Weiterhin ist zu beobachten, dass in Gegenwart von NaCl höher geladene Molybdate an den Austauscher gebunden werden, die Spezies werden kleiner, besitzen jedoch die gleiche Ladung. Darüber hinaus können durch die Poren der Austauscher und die Konzentration von Ladungen Spezies entstehen, die in freier Lösung nicht beständig sind. [32-34]

Lediglich eine Arbeit zur Trennung der verschiedenen Thiomolybdate, die sich im Rinderpannen bilden, konnte durch Literaturrecherche gefunden werden. Hierbei wurde eine Größenausschlussssäule verwendet, die Retentionszeit steigt in der Reihe Mono \rightarrow Tetrathiomolybdat, wie in Abb. B.5 zu erkennen ist. [49]

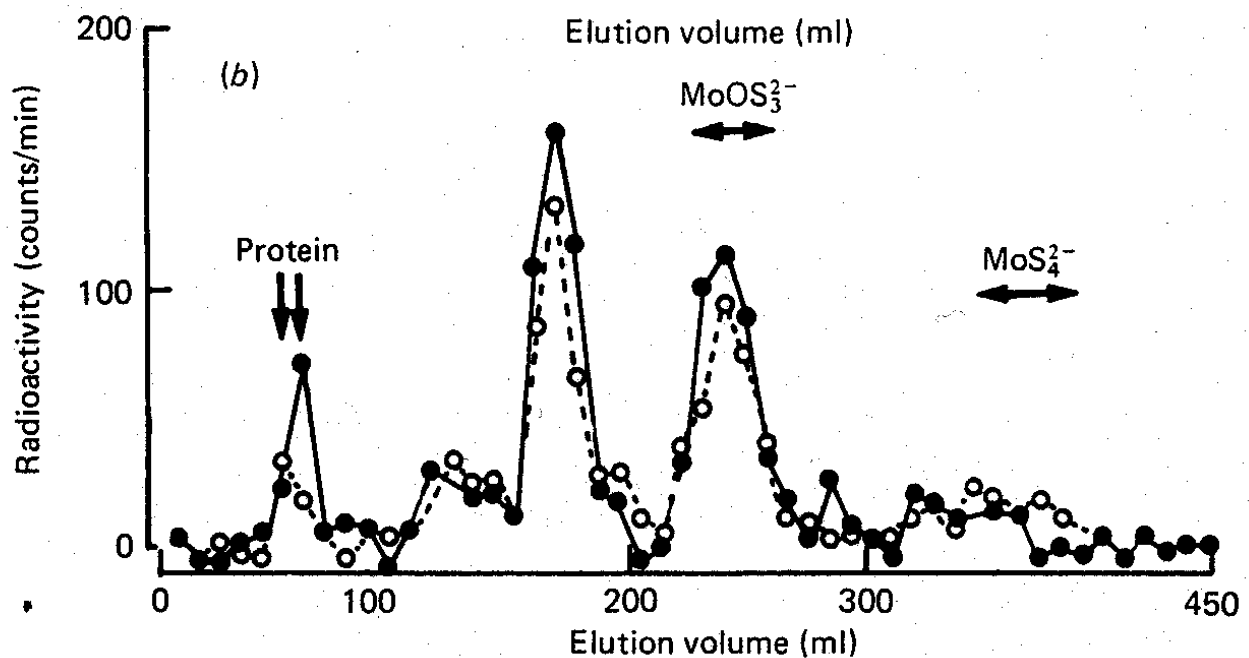


Abb. B.5: Chromatographische Trennung der Thiomolybdate [49]

Bei der Betrachtung der Probenaufarbeitungsmethoden fällt auf, dass bei der Extraktion des Molybdäns aus der jeweiligen Matrix relativ harsche Bedingungen herrschten. So wurden

pflanzliche Proben oftmals bei Temperaturen um 500°C verascht [11,28] oder mit oxidierenden Säuren aufgeschlossen [9,10]. Unter diesen Bedingungen ist es fraglich, ob die Speziesinformation unverändert bleibt, was für eine anschließende Analyse notwendig sein könnte. Sicherlich wird das Molybdän zur sechswertigen Stufe oxidiert, weiterhin werden sulfidische oder halogenidische Spezies zu Oxiden umgewandelt. Es ist also notwendig, ein Extraktionsverfahren zu entwickeln, welches sehr schonend, aber trotzdem in der Lage ist, das Molybdän möglichst quantitativ aus der Matrix herauszulösen. Erfolg versprechend sind dabei Methoden, die bei Raumtemperatur oder etwas darüber mit nicht oxidierenden Reagenzien arbeiten, die z.B. durch Komplexbildung gute Extraktionsbedingungen versprechen; organische Anionen wie Citrat, Tartrat oder Oxalat sollten hier gute Ergebnisse erzielen.

B.4. Chelatchemie des Molybdäns

Die Komplexchemie des Molybdäns ist sehr umfangreich; die meisten Komplexe bildet das sechswertige Mo, auch das fünfwertige bildet viele Verbindungen, das dreiwertige jedoch ist instabil, hier sind wenige Komplexe bekannt. Molybdän bildet zahlreiche Komplexe mit Thiocyanat SCN^- , hier sind jedoch nur solche mit Mo (V) bekannt; das sechswertige Mo muss zuerst mit einem Reduktionsmittel wie z.B. Sn(II) zu fünfwertigem reduziert werden, bevor die gelben oder orangen Komplexe gebildet werden können. In wässriger Lsg. bilden sich dabei $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{SCN})_5]$ oder $\text{K}_3[\text{MoO}(\text{SCN})_6]$, was von der Herstellung abhängt. Sie besitzen Extinktionskoeffizienten von ca. $1.3 \cdot 10^5$. In konzentrierten HCl-Lösungen existieren andere Spezies, vor allem $\text{MoO}(\text{SCN})_3$, aber auch Verbindungen mit nur zwei oder einem Thiocyanation sind bekannt; stöchiometrisch stehen diese im Gleichgewicht mit freien Mo (V)- oder SCN^- -Ionen. Die Farben der Thiocyanatkomplexe des Molybdäns hängen von vielen Faktoren ab, die noch nicht alle aufgeklärt sind (z.B. intensivieren Fe (III)-Ionen die Farbe). [1-4]

Vielfältig ist die Klasse der organischen Chelatbildner, die mit Molybdän (vor allem mit MoO_4^{2-}) Komplexe bilden. Sie alle haben gemeinsam, dass jeweils zwei Funktionen mit freien Elektronenpaaren in benachbarter Stellung vorhanden sein müssen, damit Chelate ausgebildet werden können. Die meisten dieser Chelatbildner haben aromatische Strukturen, dies ist aber nicht zwangsweise der Fall, auch aliphatische Stoffe können als Komplexbildner mit Molybdät auftreten. [118] Eine sehr wichtige Klasse sind die Dihydroxyaromaten wie z.B. Brenzkatechin (siehe Abb. 6); dabei ist es nebensächlich, ob der Benzolring noch mit

weiteren Substituenten versehen ist, solange diese nicht zu groß sind und einen Komplex sterisch verhindern; 3,4-Dihydroxybenzaldehyd oder-benzoesäure geben genau wie Pyrogallol stabile, farbige Komplexe mit Molybdat. Wichtig hierbei ist lediglich die ortho-Stellung der komplexierenden OH-Gruppen; disubstituierte Aromaten wie Hydrochinon bilden keine Chelate. Auf jeden Fall bilden erstgenannte Stoffe Komplexe, bei denen ein Molybdat von zwei organischen Molekülen umgeben ist, so dass das Mo oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben ist.

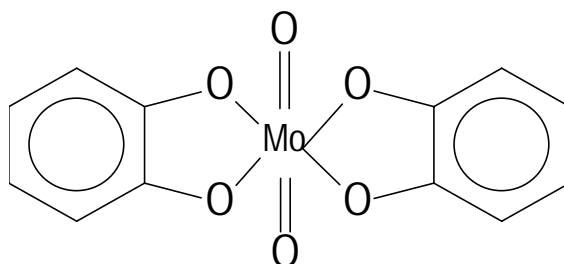


Abb. B.6: 2:1-Komplex Brenzkatechin mit Molybdat

Es ist nicht notwendig, dass die beiden chelatisierenden Gruppen am selben Benzolring hängen, auch ein Phenylrest mit komplexierendem Substituenten kann stabile Chelate bilden. Notwendig ist jedoch, dass die Brücke zwischen beiden Benzolringen auch in der Lage ist, das Molybdat mit zu komplexieren; Beispiele hierfür sind z.B. Azoverbindungen wie 2, 2'-Dihydroxyazobenzol, das einen 1:1-Komplex mit MoO_4^{2-} bildet. Selbst wenn in der Brücke statt der Azogruppe $-\text{N}=\text{N}-$ eine $-\text{N}=\text{CH}-$ Gruppe sitzt, wird der Komplex gebildet. Auch weitere Substituenten an den Benzolringen beeinflussen die Bindung nicht grundsätzlich, so lässt sich problemlos eine Sulfongruppe einführen, die die Wasserlöslichkeit des Moleküls verbessert. [1-4,6-8]

Auch monohydroxylierte Diaromaten mit O oder N, welche eine koordinative Bindung eingehen können, bilden Chelate mit Molybdat. Ein sehr stabiler Vertreter dieser Klasse ist z.B. 8-Hydroxychinolin, das einen so stabilen Komplex bildet, das mit ihm Molybdän gravimetrisch im pH-Bereich 3,3-7,6 bestimmt werden kann; die Dissoziationskonstante liegt bei 10^{-11} mol/L, es bildet sich ein gelber Niederschlag $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$. Hydroxychinolin bildet auch mit Mo (V) einen stabilen Komplex mit der Formel $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Dass nicht unbedingt zwei Hydroxygruppen anwesend sein müssen, zeigen auch andere Chelatbildner; in der Salicylsäure bilden z.B. benachbarte COOH und OH -Gruppen die Voraussetzung für koordinative Bindungen, auch Halogene können mit ihren freien Elektronenpaaren solche Bindungen ausbilden. Sowohl N- und NH-haltige Verbindungen wie

Urotropin, Dipyridyl und β -Naphthochinon als auch schwefelhaltige Aliphaten und Aromaten können Molybdat chelatisieren, wobei sich sowohl lösliche als auch unlösliche Verbindungen bilden. SH-Gruppen haben dabei ähnliche Eigenschaften wie OH-Gruppen, wichtig ist hier auch lediglich die räumlich Nähe zwischen den beiden entscheidenden Substituenten. Sogar phosphorylierte Verbindungen reagieren mit Molybdat. [6-8]

C. Grundlagen der ICP-MS/AES

Die ICP-MS (Induced Coupled Plasma Mass Spectrometry) hat sich mittlerweile als Routinemethode in der Analytik etabliert. Auch wenn sie ihre außergewöhnliche Leistungsfähigkeit bereits unter Beweis gestellt hat, erscheinen immer wieder technische Neuerungen wie z.B. das Kaltplasma oder die Kollisionszelle, die die Bestimmung von „Problemelementen“ wie z.B. Fe erleichtern. Hier soll weiter unten nur auf das Sektorfeld- bzw. TOF-ICP-MS eingegangen werden, aber zunächst folgt eine Beschreibung des zumeist verwendeten Quadrupols als Massenfilter, mit dem die Mo-Bestimmung der hier untersuchten Proben durchgeführt wurde. Der schematische Aufbau des verwendeten Messgerätes ist in Abbildung C.1 dargestellt.

C.1. Quadrupol-ICP-MS

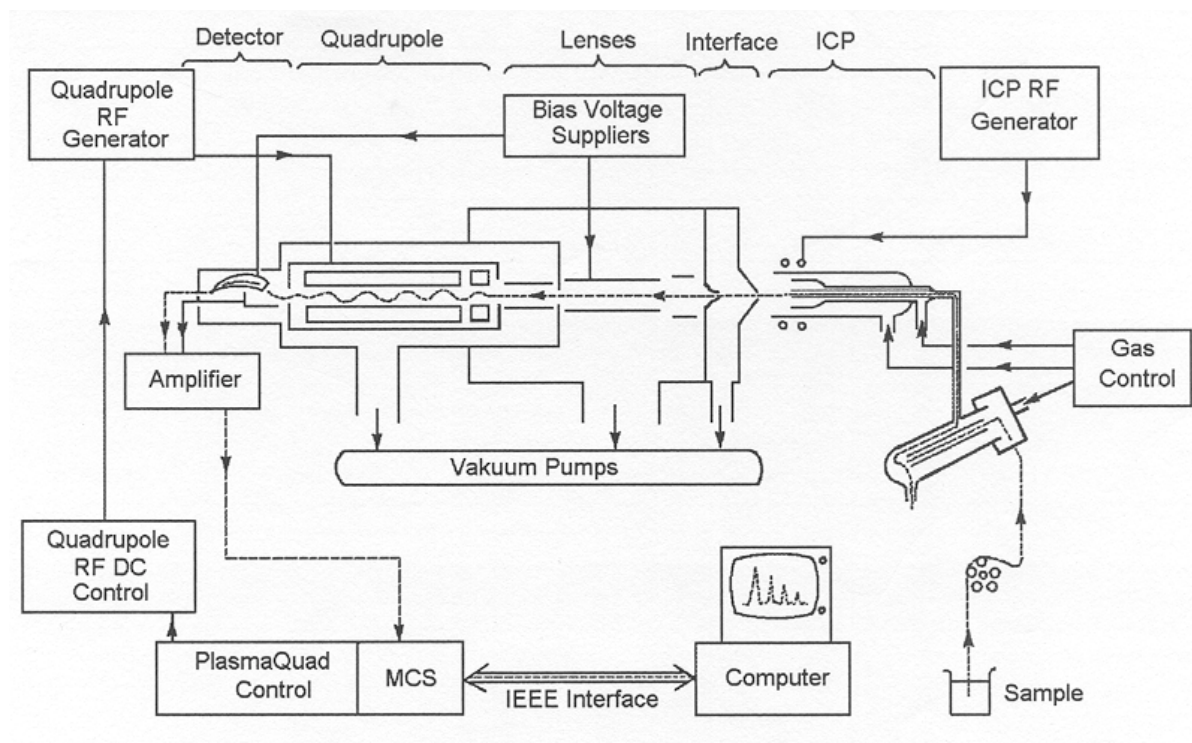


Abb. C.1: Schematischer Aufbau des VG Elemental PQ II [151]

In den meisten Fällen werden die zu messenden Proben in flüssiger Form zugeführt, wobei sie mittels einer Pumpe in den Zerstäuber (meist V-Spalt- oder Meinhardt-Zerstäuber) gelangen und dort mit einem Argonstrom von etwa 1 L/min zu einem feinen Nebel zerstäubt werden. Nach der Zerstäubung erfolgt Abscheidung der großen Tröpfchen, um so ein Aerosol mit

geringer Tröpfchengröße-Verteilung zu erhalten. Um die Wasserfracht, die das Plasma erreicht, weiter zu vermindern, ist die Zerstäuber- und Zerstäuberkammer auf etwa 0°C gekühlt. [136]

C.1.1. Das Plasma

Ein Plasma ist ein elektrisch leitendes, gasförmiges System aus Atomen, Ionen und Elektronen, welches nach außen elektrisch neutral ist. Erzeugt wird es am Ende einer Quarzglas-Torch, die in eine Kupferspule eingelassen ist. An dieser liegt eine Hochfrequenz-Wechselspannung an. Betrieben wird das Plasma mit Argon, welches mit einer Flussrate von 12-18 L/min durch die äußere Glasröhre der Torch strömt. Die Geometrie der Torch bewirkt, dass im Gas Wirbel entstehen, die dann die Form des Plasmas aufrechterhalten. Eine weitere Aufgabe dieses Plasmagases (Coolgas) ist die Kühlung der Torch, um das Schmelzen des Quarzglases durch die hohen Temperaturen im Plasma zu verhindern. Das Plasma wird durch einen Teslafunken gezündet, der in das Plasmagas induziert wird.

Das Probenaerosol erreicht das Zentrum des Plasmas durch die zentrale Glasröhre in der Torch. Über die diese umgebende, mittlere Röhre kann dem Plasma noch weiteres Argon als Hilfsgas mit einer Flussrate von 0,5 bis 1,2 L/min zugeführt werden. Dieses Gas kann die Form, Position und damit die Stabilität des Plasmas beeinflussen, auch wenn es zum Betrieb des Plasma nicht unbedingt notwendig ist. [77,135]

Die Kupferspule wird vom Plasmagenerator mit einer hochfrequenten Spannung versorgt. Der Generator liefert eine Leistung von bis 2000 W bei einer Frequenz von 17,12 MHz; diese wird von einem schwingenden Quarz erzeugt und im Generator über verschiedene Stufen auf die endgültige Leistung verstärkt. Die Spule bildet mit dem Generator einen LC-Schwingkreis.

Das Plasmagas innerhalb der Torch ist für die Induktivität der Spule verantwortlich, so dass die Zugabe einer Probe oder eine Änderung der Probenmatrix das Plasma und damit auch die Induktivität verändern. Eine solche Störung der Induktivität, die außerdem auch durch eine falsche Torchpositionierung oder Sauerstoff im Plasma hervorgerufen werden kann, werden durch eine erhöhte Reflected Power, also der Leistung, die das Plasma nicht aufnehmen konnte, angezeigt. Bei Betrieb einer ICP sollte darauf geachtet werden, die Reflected Power möglichst gering zu halten, um den Generator zu schonen (hier etwa 5-10 Watt). [151]

Innerhalb des Plasmas wird das Probeaerosol zunächst getrocknet, dann atomisiert und schließlich ionisiert. Dabei bilden sich im Plasma verschiedene Zonen aus, die in Abb. C.2 dargestellt sind.

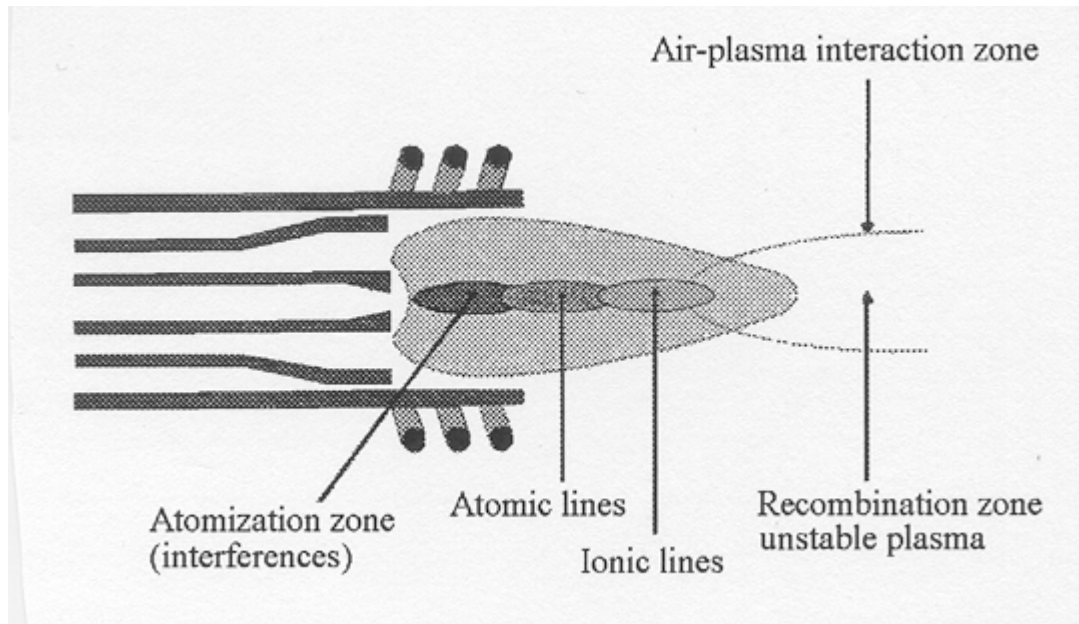


Abb. C.2: Verschiedene Zonen in einem ICP [77]

Angaben über die Temperatur im Plasma variieren mit den Plasmaparametern und der Methode, wie diese Werte ermittelt wurden. Die äußere Zone hat in der Nähe der Spule eine Temperatur von bis zu 10000 K, im Zentrum des Plasmas nimmt die Temperatur von der Atomisierungszone mit etwa 8000 K auf 6000 K in der Zone der Ionenlinien ab. Obgleich das Plasma eine sehr effektive Ionisierungsquelle für die meisten Elemente darstellt, so besteht es zum größten Teil aus heißem, neutralem Argon. Der Ionisierungsgrad kann mit der Saha-Gleichung abgeschätzt werden, er schwankt bei Metallen zwischen 38 % für Hg sowie 51 % für Au und 100 % für die Alkalimetalle. Für die meisten Elemente der ersten und zweiten Übergangsreihe werden Ionisierungsraten von über 90 % erreicht. [71,77]

C.1.2. Interface und Quadrupol

Während in der Torchbox mit dem Plasma Atmosphärendruck herrscht, ist im Bereich des Massenseparators Hochvakuum vonnöten; es muss also parallel zur Ionenlaufstrecke ein deutlicher Druckabfall realisiert werden. Dies geschieht mittels eines Interfaces über zwei Stufen. Das Plasma verlassende Ion trifft zunächst auf den Sampler, eine wassergekühlte

Lochblende aus Nickel. Hinter dem Sampler wird der Druck durch eine Drehschieberpumpe auf ca. 2,5 hPa reduziert. Der Ionenstrahl, der durch das Loch des Samplers hindurch tritt, expandiert nun in dieses Vakuum hinein, wird dabei beschleunigt und trifft nun auf eine zweite Lochblende, den Skimmer. Dieses ebenfalls aus Nickel bestehende Bauteil entnimmt dem Ionenstrahl einen kleinen Anteil, welcher schließlich in das Massenspektrometer gelangt. Hinter dem Skimmer beginnt der Hochvakuumteil. Der Aufbau ist in Abb. C.3 gezeigt.

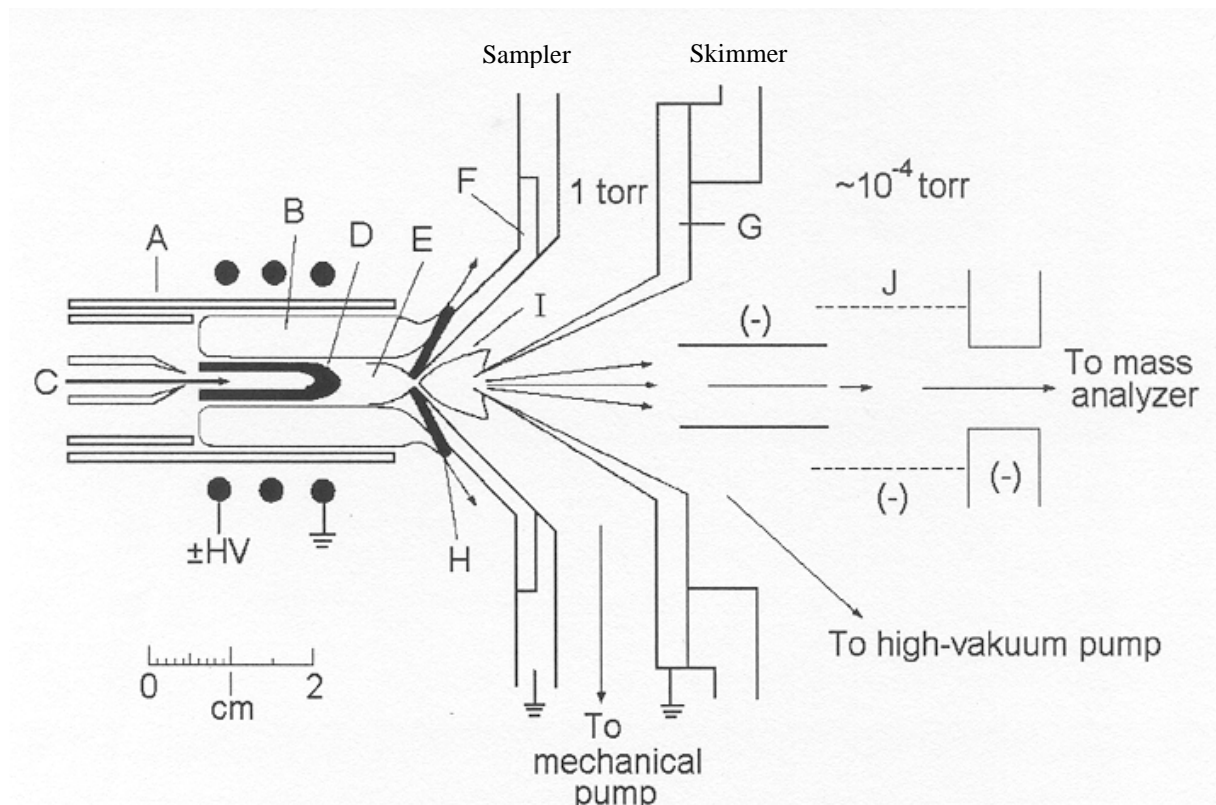


Abb.C.3: Aufbau von Torch, Plasma und Interface [89]

Der Ionenstrahl wird mit Hilfe verschiedener Ionenlinsen zunächst defokussiert und um den Photonenstop herumgeleitet. Letzterer soll ungeladene Teilchen (wie z.B. Photonen) vom Detektor fernhalten und befindet sich dementsprechend im direkten Strahlengang. Die um ihn herum gelenkten Ionen werden nun durch weitere Ionenlinsen wieder fokussiert und auf die Eingangsblende des Quadrupols geleitet. In diesem herrscht nun ein Druck von 5×10^{-6} hPa, und hier erfolgt die Trennung der Ionen nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis. Der Quadrupol besteht aus 4 jeweils 30 cm langen Stäben aus Molybdän, die um den Flugkanal der Ionen herum angeordnet sind. An diese Stäbe wird eine von einer Gleichspannung überlagerte hochfrequente Wechselspannung gelegt. Durch Variation der Gleichspannung kann erreicht werden, dass nur Teilchen mit einem bestimmten Masse/Ladungs-Verhältnis

den Quadrupol passieren und den Detektor erreichen können. Alle anderen Teilchen haben instabile Flugbahnen und vermögen dies nicht. Die Steuerelektronik ist in der Lage, jede Masse im analytisch sinnvollen Bereich von 5 bis 255 amu zu analysieren und kann innerhalb einer Sekunde diesen Massenbereich mehrfach abfahren (scannen). Aber wenn auch der Wechsel der Masse sehr schnell erfolgen kann, so ist die gesamte Detektion doch nur quasi-simultan, was bedeutet, dass die einzelnen Massen nicht zeitgleich, sondern leicht zeitversetzt detektiert werden, und zwar je stärker, je weiter sie auseinander liegen oder wie viele Elemente mit Massen zwischen diesen beiden ebenfalls detektiert werden sollen. Dies kann zu Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von Isotopenverhältnissen führen, da bei einer zeitversetzten Messung zweier Isotope z.B. die Schwankungen des Plasmas die Messung dieser beiden Massen nicht gleichmäßig beeinflusst. [135, 151]

C.1.3. Auflösung

Der Quadrupol ist in der Lage, im Massenbereich bis 300 amu ganze Massen vollständig voneinander zu trennen. Die Auflösung wird gewöhnlich definiert als:

$$R = M / \Delta M$$

mit R: Auflösung, M: Masse; ΔM : Massendifferenz zwischen zwei Peaks auf 10 % Peakhöhe. Hiernach ergibt sich für den Quadrupol eine Auflösung von $R = 300$. Eine Steigerung der Auflösung führt immer zu einer Verringerung der Empfindlichkeit.

Die Detektion der getrennten Ionen erfolgt mit Hilfe eines Channel-Electron-Multipliers (CEM). Jedes eintreffende Ion erzeugt hier eine Wolke von Elektronen, die dann als Impuls detektiert wird. Der analytische Bereich umfasst bis zu acht Dekaden bezogen auf die Konzentration des Analyten in der Probe. [77]

Die bei der Bestimmung des Molybdängehaltes einer Probe auftretenden Störungen werden in Kap. L.2.4. im einzelnen dargestellt.

C.2. ICP-MS mit Sektorfeld-Massenspektrometer

In dieser Technik, die oft als HR-ICP-MS (High Resolution) oder ICP-SFMS (Sektorfeld) bezeichnet wird, wurde der Quadrupol als massenselektierendes Element durch ein Sektorfeld

ersetzt. Diese Geräte sind in der inversen Nier-Johnson-Geometrie aufgebaut, wie aus Abbildung C.4 zu entnehmen ist.

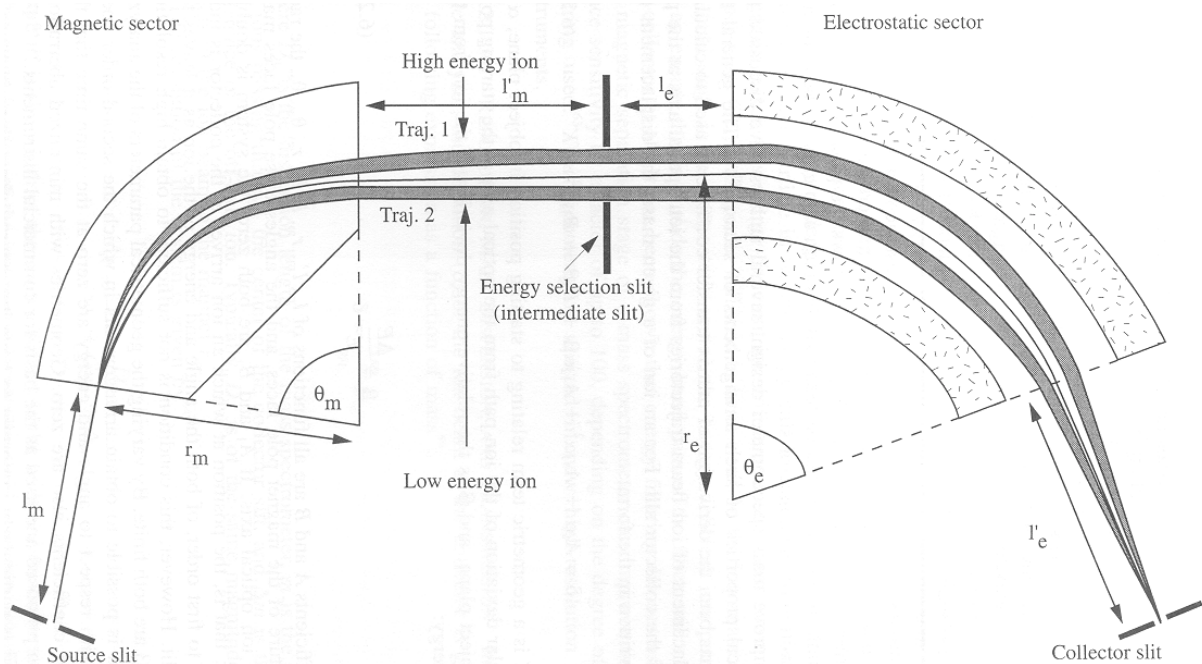


Abb. C.4: Aufbau des ICP-SFMS PlasmaTrace 2, Firma Micro Mass [77]

Die Trennung der Ionen erfolgt in zwei Schritten, daher wird diese Technik auch oft als doppelt fokussierend bezeichnet; zuerst wird der Ionenstrom durch einen magnetischen Analysator geleitet. Dieser besteht aus einer gekrümmten Röhre, welche sich zwischen den Polen eines Elektromagneten befindet. Die im Plasma produzierten Ionen werden in dieses magnetische Feld hinein beschleunigt. Das Magnetfeld steht senkrecht zur Flugrichtung der Ionen und hat einen massendispergierenden und fokussierenden Effekt. Danach gelangt der Ionenstrom in den elektrostatischen Analysator, welcher die Aufgabe hat, die große Energieverteilung (also im wesentlichen die Geschwindigkeitsverteilung) der Ionen zu minimieren und somit die Auflösung zu verbessern, was gerade bei der Verwendung eines ICP als Ionenquelle aufgrund der großen Energiebandbreite der Teilchen notwendig ist. [77,151] Bedingt durch den gekrümmten Aufbau ist die Verwendung eines Photonenstops nicht notwendig.

Die mögliche Auflösung des ICP-SFMS reicht bis zu $R = 8000$ und somit aus, um viele isobare Störungen abzutrennen. Für die Trennung von Elementstörungen reicht die Auflösung jedoch nicht aus, da die Massendifferenz zwischen Proton und Neutron sehr gering ist. Wie schon beim Quadrupol ist auch beim Sektorfeld mit einer Steigerung der Auflösung eine

Verringerung der Transmission verbunden, weswegen mit einer möglichst geringen Auflösung gearbeitet werden sollte.

Nachteilig ist bei der ICP-SFMS der hohe Anschaffungspreis und der erhöhte Zeitbedarf für den Wechsel zwischen zwei Massen. Durch die schnelle Stabilisierung der Spannung an den Quadrupolstäben kann dieser deutlich schneller zwischen zwei Massen springen als der Elektromagnet des SFMS, der länger braucht, um sein Magnetfeld zu stabilisieren. Bei einem Wechsel zwischen benachbarten Massen ist dies allerdings nicht so gravierend, weswegen die Messung der Isotope eines Elements bevorzugt ist. Allerdings ist auch hier keine simultane Messung der zu analysierenden Massen möglich.

C.3. Das ICP-TOF-MS

Um eine präzise Bestimmung von Isotopenverhältnissen durchzuführen, ist es notwendig, sehr geringe Standardabweichungen bei der Messung der einzelnen Isotope zu erreichen. Die mit dem Quadrupol- und Sektorfeld-ICP-MS erreichten Werte von 1 bzw. 0,1 % RSD sind für diese Aufgabenstellung unzureichend. Eine bessere Methode bietet das Flugzeit-Massenspektrometer ICP-TOF(Time of flight)-MS.

C.3.1. Aufbau und Trennprinzip

Die Ionisation der Probe wird ebenfalls mit einem ICP durchgeführt, der aus dem Quadrupol bekannte Aufbau mit Sampler und Skimmer ist auch hier zu finden. Die Gemeinsamkeiten enden jedoch im Hochvakuumbereich.

Die Trennung der einzelnen Massen erfolgt hier nicht direkt über das Masse/Ladungsverhältnis, sondern über den Umweg der Flugzeit. Dabei wird ausgenutzt, dass die kinetische Energie eines Teilchens von seiner Masse und Geschwindigkeit abhängt, was aus folgender Gleichung hervorgeht:

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2$$

Ausgehend davon, dass alle Teilchen mit derselben kinetischen Energie in die Beschleunigungszone gelangen und dort mit derselben Energie beschleunigt werden, ergibt sich also aus der unterschiedlichen Masse auch eine unterschiedliche Flugzeit der Ionen bis zum Detektor, und zwar dergestalt, dass leichte Ionen diesen eher erreichen als schwere.

Der Aufbau eines TOF-MS ist in Abb. C.5 dargestellt.

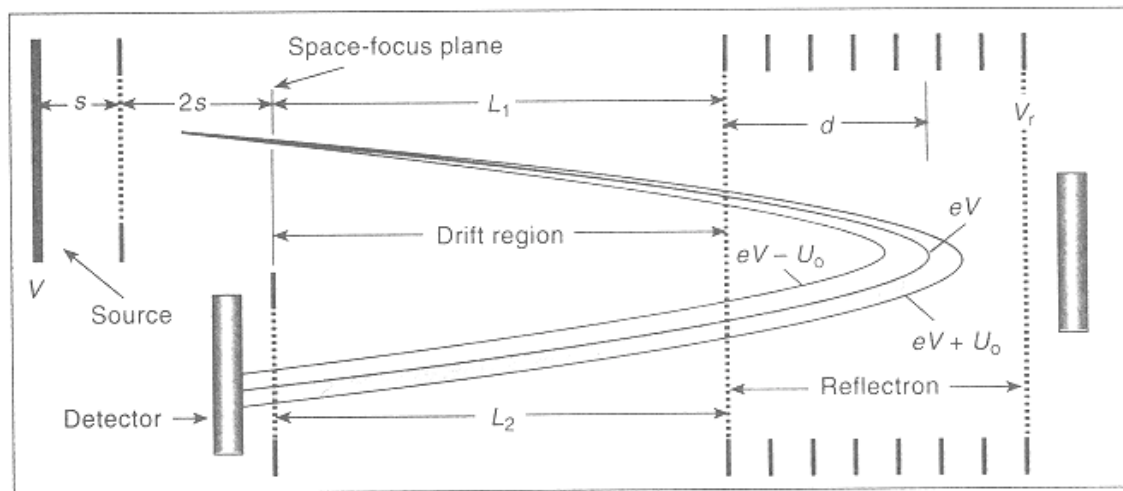


Abb. C.5: Aufbau eines ICP-TOF-MS [126]

Die Ionen betreten also die Beschleunigungszone durch den Skimmer. Aus diesem kontinuierlichen Ionenstrahl werden diskontinuierlich einzelne Pakete ausgeblendet und in Richtung des Detektors beschleunigt. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten des Aufbaus der Driftregion; einerseits kann die Beschleunigung quer, also orthogonal zur Flugrichtung des Ionenstrahls erfolgen, andererseits auch genau in diese Richtung. Diese Technik soll hier vorgestellt werden. [122,126-130]

Es ist nicht davon auszugehen, dass alle Ionen beim Eintritt in die Beschleunigungszone die selbe kinetische Energie aufweisen, da das ICP als Ionenquelle eine breitbandige Energieverteilung produziert. In diesem Paket sind also sowohl Ionen vorhanden, die vor dem Anlegen der Beschleunigungsspannung eine höhere Geschwindigkeit als der Durchschnitt aufweisen, als auch solche mit niedrigerer Geschwindigkeit. Zu dieser energetischen Verteilung kommt noch eine räumliche Verteilung hinzu, da die Beschleunigungszone eine gewisse räumlich Ausdehnung besitzt und sich daher manche Ionen beim Anlegen der Beschleunigungsspannung bereits näher am Detektor befinden als andere. Diese Verteilungen müssen ausgeglichen werden, da sie sonst zu unscharfen Signalen und damit schlechter Auflösung führen. Dies erreicht man bezüglich der räumlichen Verteilung dadurch, dass mehrere Beschleunigungsstrecken hintereinander geschaltet werden, so dass Ionen, die weiter vom Detektor entfernt sind als andere, eine größere Beschleunigung erfahren, da sie eine längere Beschleunigungsstrecke durchlaufen müssen. Sie holen die vor ihnen liegenden Ionen ein, und zwar bei optimaler Auslegung der Parameter genau am Detektor. Die anfängliche energetische Verteilung der Ionen wird durch den Ionenspiegel ausgeglichen. Diese

elektrostatisch aufgeladene Platte reflektiert die von der Beschleunigungszone kommenden Ionen, und zwar in Richtung des Detektors. Dies hat zum einen den Vorteil, dass die Driftlänge vergrößert wird, ohne die Ausmaße des Geräts an sich zu vergrößern, andererseits wird durch das unterschiedlich starke Eindringen der energetisch unterschiedlichen Ionen in das Feld des Ionenspiegels eine Fokussierung erreicht. Dies liegt daran, dass die schnelleren Teilchen einer Ionensorte aufgrund ihrer höheren kinetischen Energie tiefer in dieses elektrostatische Feld eindringen können, also näher an den Spiegel herankommen, bevor ihre Richtung umgekehrt wird. Dadurch legen sie einen weiteren Weg zurück als die langsameren Ionen gleicher Sorte, so dass diese wiederum aufholen können. Der Fokus dieser Nivellierung sollte natürlich auch im Detektor liegen. Die ungleichen Bedingungen, denen die Ionen einer Ionensorte zu Beginn der Beschleunigung unterliegen, können somit weitestgehend ausgeglichen werden. [126-130]

Das Grundprinzip dieser Technik wurde schon in den 50er Jahren von Wiley und McLaren entwickelt, allerdings konnten erst in den 90er Jahren die entsprechend schnellen Detektoren und Datenverarbeitungsvorrichtungen bereitgestellt werden. So beträgt für ein Ion der Masse 100 die Flugzeit etwa 20 μs und der Abstand zur nächsten Masse lediglich einige ns. [126]

Das TOF-MS eignet sich aufgrund der simultanen Messung der einzelnen Isotopen sehr gut für die Bestimmung der Isotopenverteilung eines Elementes; es ist den vorher genannten MS-Techniken dabei deshalb überlegen, weil diese immer nur ein einziges Isotop zur gleichen Zeit detektieren können, also für jedes weitere das vorhergehende ausgeblendet werden muss, so dass insgesamt trotz schnellem Umschaltens zwischen den einzelnen Massen nur eine quasisimultane Messung durchgeführt werden kann. Diese Messmethode ist dann den Schwankungen der Plasmaleistung, der Probenzufuhr und anderer Variablen ausgesetzt. Beim TOF-MS dagegen werden aus dem Ionenstrahl des Plasmas in bestimmten Zeitintervallen Ionenpakete ausgeblendet und dem Detektor zugeführt. Alle in diesem Ionenpaket enthaltenen Ionen waren zuvor denselben Bedingungen ausgesetzt und erreichen den Detektor in derselben Zeit, wenn man von den im Vergleich minimalen Flugzeitunterschieden absieht. Dadurch kann eine sehr geringe Standardabweichung ($< 0,1\%$) der Isotopenverhältnisse erreicht werden.

Das SF- und das TOF-MS kamen lediglich bei der Bestimmung der Isotopenverhältnisse zum Einsatz (Kap. D.), während das Quadrupol-MS darüber hinaus zur Bestimmung der Mo-Gehalte in Umweltproben diente (Kap. L).

C.4. Grundlagen der Atomemissionsspektrometrie

Durch die Entwicklung der instrumentellen Analytik zählt die Atomemissionsspektrometrie zu den wichtigsten Methoden der Elementbestimmung.

Ein Atom kann durch Zufuhr von thermischer, elektrischer oder strahlungsförmiger Energie aus seinem energetischen Grundzustand (E_0) in einen angeregten, höheren Zustand (E_1) angehoben werden und gibt beim Rückfall in das niedrigere Niveau die aufgenommene Energie als elektromagnetische Strahlung wieder ab, wobei eine Spektrallinie genau einer bestimmten Energiedifferenz entspricht. Ein angeregtes Atom kann zwar sehr verschiedenartige, nicht aber beliebige Energiezustände annehmen, so dass die Zahl der Spektrallinien begrenzt bleibt. Jedes Element verfügt über einen charakteristischen Aufbau seiner Atomhülle und weist folglich auch ein charakteristisches Linienspektrum auf. Mit der Bestimmung der Wellenlänge emittierender oder absorbierender Substanzen können qualitative Aussagen getroffen werden. Außerdem ist es möglich, über die Intensität dieser Spektrallinien eine quantitative Aussage über den Analyten zu treffen, wenn Temperatur und Probevolumen bekannt sind. [71]

Wichtig für die Detektion von Emissionslinien und somit zur Bestimmung des Analyten ist, dass kein weiteres in der Probe befindliches Element intensiv im Bereich der Wellenlänge des Analyten emittiert, da dies dessen Signal stören oder sogar überdecken kann. Die Linearität der Emissionsspektroskopie liegt zwischen 3 und 5 Dekaden.

Die Anregung des Analyten erfolgt durch ein ICP, welches bereits in Kap. C.1.1. erläutert wurde.

C.4.1. Aufbau eines optischen Spektrometers

In einem optischen Spektrometer wird emittiertes polychromatisches Licht am Eintrittsspalt zu einer quasi-parallelen Strahlung gebündelt. Die Winkelaufspaltung der Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge erfolgt an einem Reflexionsgitter, welches aus spiegelnden Flächen mit in definiertem Abstand geritzten parallelen Furchen (Gitterabstand d) besteht. Jeder Wellenlänge λ ist ein anderer Beugungswinkel α zuzuordnen, so dass sich Spektralbilder in Abhängigkeit von der Wellenlänge ordnen und somit Spektren bilden.

Die Interferenzen der gebeugten Lichtwellen führen zu einer Verstärkung bzw. Auslöschung des durch das Gitter reflektierten Lichtes. Die erhaltenen Interferenzbilder werden nach den

Maxima der Intensitätsverteilung in Ordnungen m eingeteilt. Das Auftreten von mehreren Ordnungen führt zu einer Aufteilung der eingestrahlten Energie, wodurch Verluste der messbaren Lichtintensität verursacht werden.

Wichtige Kenngrößen zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Spektrometern sind die Strichdichte des Gitters, die Brennweite der Spektraloptik, die Spaltbreiten sowie die reziproke lineare Dispersion und das Auflösungsvermögen. Die reziproke lineare Dispersion RLD ist ein Maß dafür, wie gut ein Spektralapparat zwei verschiedene Wellenlängen voneinander trennen kann. Sie gibt die Anzahl der Wellenlängen in nm an, die auf 1 mm der Abbildungsebene erscheinen.

Hinter dem Austrittsspalt ist ein Photomultiplier angeordnet. Dieser Detektor kann optische Signale über einen sehr weiten linearen Arbeitsbereich hinweg in elektrische Signale umwandeln. Die Effizienz von Photomultipliern ist wellenlängenspezifisch in Abhängigkeit von der strahlungsempfindlichen Schicht auf der Kathode und dem Fenstermaterial. [71]

C.4.2. Das simultane und das sequentielle Spektrometer

In der Spektralanalyse unterscheidet man zwischen sequentiellen und simultanen Geräten. Beim hier benutzten simultanen Aufbau erfolgt die spektrale Zerlegung der einfallenden Strahlung an einem Konkavgitter, das sich auf einem Rowland-Kreis befindet. Die verschiedenen Wellenlängen werden auf unterschiedliche Positionen des Kreises fokussiert, auf dem bis zu 60 Austrittsspalte mit Photomultipliern angeordnet sind und die ankommende Strahlung simultan messen. Ein Ausweichen auf andere, eventuell nicht gestörte Linien eines Elements ist nicht möglich. Häufig wird das Spektrometer nach Paschen-Runge angeordnet.

Im sequentiellen Spektrometer wird ein Monochromator eingesetzt, wobei die häufig verwendete Czerny-Turner-Anordnung z.B. über Gitter mit 2400 Strichen pro mm verfügt. Da es nur einen Austrittsspalt gibt, werden die verschiedenen Emissionslinien nacheinander mit einem Schrittmotor abgefahren. Hiermit ist eine Ausweichmöglichkeit für eine gestörte Emissionslinie eines Analyten auf eine nicht gestörte Linie möglich. Im Fall von spektralen Störungen durch Emissionslinien von Matrixelementen ist diese Alternative sehr sinnvoll.

Der Nachteil eines sequentiellen Spektrometers liegt in dem erhöhten Zeitbedarf für die Analyse mehrerer Elemente, da die einzelnen Linien nacheinander zu messen sind. Ein höherer Zeitbedarf bringt auch einen höheren Probenbedarf mit sich, was sich ungünstig auf eine Anreicherung auswirkt. [71]

Da manche Elemente, wie auch das hier untersuchte Mo (202,030 nm), ihre nachweisstärksten Spektrallinien in einem Wellenlängenbereich aufweisen, in dem O₂ durch seine absorbierende Wirkung zu stören beginnt (unterhalb etwa 250 nm), ist es notwendig, diese Störung durch Einführung einer Vakuumpoptik auszuschalten. Im verwendeten Gerät herrscht dort ein Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ Torr.

C.4.3. Spektrale Störungen

Als spektrale Störungen bezeichnet man die von analytfremden Teilchen hervorgerufenen Emissionen.

Mit steigenden Elementkonzentrationen sind zwar intensivere, aber auch verbreiterte Linien zu erwarten; dadurch ist eine Überlappung an den Linienflügeln mit benachbarten Linien zu erwarten. Auch ein direktes Zusammenfallen von Linien ist möglich, wenn die Wellenlängendifferenz eines wenig abgereicherten Matrix-Elements und des Analyten sehr klein ist. Dies kann eventuell durch ein besseres Auflösungsvermögen des Spektralapparates verhindert werden. Ist die Lösung stark matrixhaltig, ist eine quasikontinuierliche Untergrundanhebung nicht auszuschließen.

Durch Effekte wie Rekombinations-, Streu- oder Bremsstrahlung kann eine kontinuierliche Untergrundanhebung erfolgen. Unterhalb von 400 nm können Molekülbanden auftreten, die von unvollständig dissoziierten Verbindungen wie z.B. OH-, NH- oder NO-Fragmenten stammen; vor allem letztere sind für eine Molybdän-Bestimmung hinderlich.

Bei hohen Analytkonzentrationen kommt es häufig zur Selbstabsorption oder Selbstumkehr; wird aus einem heißen Atomdampf Licht emittiert, dann wird beim Erreichen der kälteren Randzonen von den dort vorliegenden, nicht angeregten Atomen elektromagnetische Strahlung absorbiert und geht folglich für die Analyse verloren. Es wird ein zu geringer Analytgehalt vorgetäuscht, die Kalibrationskurve zeigt im oberen Bereich eine Krümmung nach unten.

Die Aufnahme der Messsignale erfolgte in diesem Fall bei einer Wellenlänge von 202,030 nm bei einer Intensität nach Wohlers von 155; dies ist das Signal des undissoziierten Mo-Atoms. Als Störungen kommen lediglich Ge, Bi, Os und Au in Betracht, welche in Umweltproben nur sehr selten vorkommen. [148]

D. Herkunftsbestimmung von Mo-Erzen mittels Isotopenverteilung

Das Element Molybdän weist sieben stabile Isotope auf, und zwar mit den Massenzahlen 92, 94, 95, 96, 97, 98 und 100. Damit gehört es zu den Elementen mit den meisten stabilen Isotopen, lediglich Tellur und Cadmium (jeweils acht), Xenon (neun) und Zinn (zehn) weisen noch mehr auf. Im Vergleich zu diesen sind die Häufigkeiten der Molybdänisotope relativ ausgeglichen, d.h. keine von ihnen stellt den Löwenanteil dar, das seltenste Isotop ^{94}Mo besitzt immer noch einen Anteil von 9,25 % (vergl. ^{106}Xe mit 0,09 % und ^{115}Sn mit 0,36 %). Die gesamte Isotopenverteilung kann aus Tabelle D.1 entnommen werden.

Tabelle D.1: Isotopenverteilung des Mo

Isotop	92	94	95	96	97	98	100
Anteil [%]	14,84	9,25	15,92	16,68	9,95	24,13	9,63

Es wird vermutet, dass ein nicht unwesentlicher Anteil des auf der Erde gefundenen Molybdäns nicht auf ihr entstanden, sondern durch Meteoriten zu uns gelangt ist. Diese entstammen häufig den Supernoven anderer Sterne. Auf diesen Sternen kann die Entstehungsgeschichte der einzelnen Elemente durchaus anders verlaufen sein als bei uns; so sind drei verschiedene Wege bekannt, auf denen die Elemente schwerer als ^{56}Fe in Sternen entstehen können. [86, 87] Diese Vorgänge sind abhängig von der Temperatur und der Zeit der Entstehung und müssen nicht alle auf jedem Stern in gleichem Maße abgelaufen sein. (Auf die einzelnen Vorgänge soll hier nicht weiter eingegangen werden, siehe [30]). Dadurch ist es möglich, dass die Isotopenverteilung diverser Elemente auf verschiedenen Sternen unterschiedlich ist und somit auch die Verteilung der Materie, die von diesen Sternen abgegeben wurde. Da das Material aus dem Weltraum unseren Planeten nicht zur gleichen Zeit erreichte, sondern wahrscheinlich viele Millionen Jahre voneinander getrennt, ist eine unterschiedliche Isotopenverteilung von schweren Elementen wie z.B. Molybdän auch auf unserer Erde wahrscheinlich, auch wenn in der chemischen Geschichte des Planeten eine gewisse Durchmischung stattgefunden haben müsste. [30] Bekannt ist der Effekt der unterschiedlichen Isotopenverteilung beim Bor, welches Differenzen im Verhältnis $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ von bis 90 % aufweist. [62]

Den Effekt der unterschiedlichen Isotopenverteilung von Molybdänerzen verschiedener Herkunft kann man sich zunutze machen, um die Quellen einer Molybdänbelastung, z.B. in der Nähe eines molybdänverarbeitenden Betriebes aufzuklären. Bei Kenntnis des Isotopenmusters des in der untersuchten Gegend natürlichen Molybdäns ist es möglich festzustellen, ob in leicht zugänglichen Matrices wie Oberflächenwasser, Pflanzen oder Böden anthropogenes Molybdän gefunden werden kann, wenn nämlich die dort gefundenen Muster vom in dieser Gegend natürlichen abweichen. Die Isotopenverteilung der von fraglichen Betrieben verwendeten Molybdänerzen ist anhand deren bekannter Herkunftsorte feststellbar, so dass die von diesen Fabriken ausgehende Umweltbelastung abschätzbar wird. Voraussetzung ist natürlich, dass die verwendeten Molybdänerze eine von der natürlichen Verteilung unterschiedliche Verteilung aufweisen und dass nicht diverse Molybdänerze mit jeweils differierenden Isotopenmustern zur Verwendung gelangt sind; in diesem Fall könnte die mühsam erlangte Information wertlos sein, da eine Durchmischung sicherlich wieder eine Annäherung an die in dieser Umgebung vorliegenden Bedingungen bedeutet. Eine Untersuchung von Umweltproben, die einen Molybdäneintrag über einen langen Zeitraum erfahren haben, ist sicherlich problematisch bezüglich solcher Fragestellungen, da in Industriebetrieben nicht über Zeiträume wie Jahre dieselben Molybdänerze zur Verwendung gelangen und in diesen Proben eine Durchmischung der verschiedenen Muster zu einer Angleichung (Durchschnittsbildung) an die natürlichen Verhältnisse führt. So sind tiefere Bodenschichten oder stehende Gewässer wohl ungeeignete Untersuchungsobjekte. Besser erscheinen da langsam fließende Gewässer, die oberste Bodenschicht oder junge Pflanzen, eventuell auch Stäube, die auf Blättern gefunden werden können. Hier ist die Wahrscheinlichkeit gegeben, dass diese Proben nur mit jüngst emittiertem Molybdän in Berührung gekommen sind und noch keine Durchmischung aufweisen.

Für molybdänverarbeitende Betriebe sind solche Untersuchungen ebenso von Nutzen, um die Homogenität und Originität der eingekauften Molybdänrohstoffe zu überprüfen; so ist es bei bekannter Isotopenverteilung in Erzen der einzelnen Bergwerke möglich zu bestimmen, ob die gelieferten Chargen tatsächlich nur aus einer einzigen, gewünschten Quelle stammen, oder ob eventuell der Lieferant zugesicherte Qualität nicht liefert. Dies kann aus wirtschaftlichen oder firmenpolitischen Gründen interessant sein und stellt darüber hinaus auch eine fordernde Aufgabe für den Analytiker dar.

Leider ist die Variation des Isotopenmusters beim Molybdän nicht so ausgeprägt wie beim Bor; in Arbeiten der 60er und 70er Jahre findet man Abweichungen des z.B. ^{97}Mo / ^{92}Mo -

Verhältnisses von maximal 15 ‰. [30, 87] Dabei wird oft darauf hingewiesen, dass eine niedrige Standardabweichung der Messungen für die Aussagesicherheit unabdingbar ist, was die Ergebnisse einiger Arbeitsgruppen sabotiert, da die gefundenen Abweichungen der Isotopenhäufigkeit geringer sind als die Messungenauigkeiten. [82, 84, 85] Da die o.g. 15 ‰ den Maximalfall der gefundenen Differenzen darstellt und in der Natur eine Durchmischung der Muster stattfindet, ist für eine Beurteilung von Umweltproben eine Standardabweichung von ca. 1 ‰ notwendig.

D.1. Messungen der Isotopenverhältnisse des Mo am Quadrupol-ICP-MS

Das im Institut für Anorganische Chemie vorhandene IPC-MS der Firma VG Elemental ist ein Quadrupol-Gerät, welches normalerweise mit einem V-Spalt-Zerstäuber betrieben wird. Wichtig für die Isotopenmustererkennung ist dabei nicht das Tuning auf größte Empfindlichkeiten, sondern auf maximale Stabilität des Messsignals; dies kann durch eine Variation der angelegten Felder an den diversen Ionenlinsen (z.B. Separator- und Kondensorlinse) erreicht werden.

Um möglichst geringe Standardabweichungen zu erreichen, wurden die Zerstäubergasströme variiert und verschiedene Zerstäuber benutzt (V-Spalt, Meinhardt). Die Messlösung hatte eine Konzentration von 100 ng/mL.

D.1.2. V-Spalt-Zerstäuber

Es wurden Zerstäubergasströme von 0,6 bis 1 L/min eingestellt und dann die Standardabweichungen über 10 Messungen berechnet. Dabei wurden jeweils 10 runs zu je 200 sweeps bei 512 Kanälen gewählt. Höhere Zerstäubergasströme als 1 L/min haben ein unruhig brennendes Plasma zur Folge, bei niedrigeren Strömen als 0,6 L/min können keine Intensitäten mehr gemessen werden, und auch hier leidet die Stabilität des Plasmas erheblich.

Bei Betrachtung der Ergebnisse fällt auf, dass die erzielten Intensitäten bei einem Zerstäubergasstrom von 0,9 L/min stark zurückgehen, bei 0,8 L/min jedoch wieder ansteigen, wie in Abb. D.1 dargestellt ist.

Die höchsten Intensitäten sind bei einem Gasstrom von 1 L/min zu verzeichnen. Da hohe Intensitäten eine geringe Standardabweichung versprechen, weil bei ihnen das Untergrundrauschen am wenigsten ins Gewicht fällt, ist dies wohl die stabilste Einstellung für

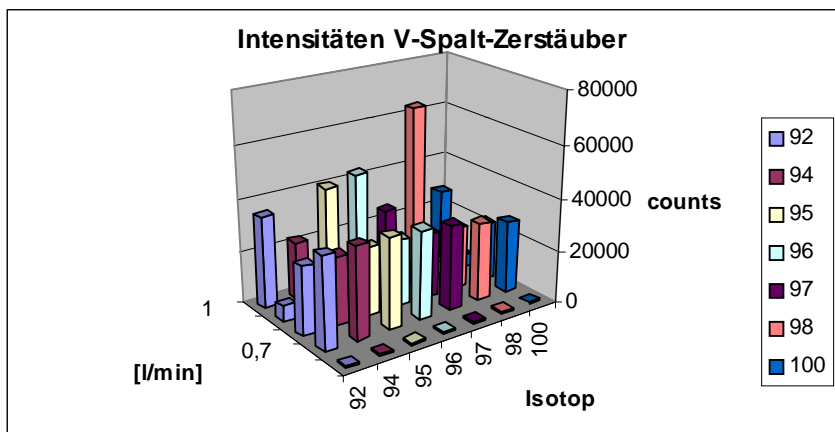


Abb. D.1: Intensitäten V-Spalt-Zerstäuber; Abhängigkeit des Analytsignals vom Zerstäubergasstrom und dem betrachteten Isotop

den V-Spalt-Zerstäuber. Ein Blick auf Abb. D.2 bestätigt dies. Hier sind die relativen Standardabweichungen der Intensitäten der einzelnen Isotope in Abhängigkeit vom Zerstäubergasstrom aufgeführt, wobei sich die geringsten Schwankungen bei einem Gasstrom von 1 L/min zeigen, bei 0,7 und 0,8 L/min liegen die Werte zwar höher, aber doch deutlich unter denen bei 0,9 L/min.

Insgesamt kann bei Betrachtung der Zahlenwerte festgestellt werden, dass die geforderten relativen Standardabweichungen von ca. 0,1 % nicht erreicht wurden; die bestenfalls erzielten Resultate lagen bei 0,8 %, im Schnitt konnte jedoch keine niedrigeren Abweichung als 1,5 %

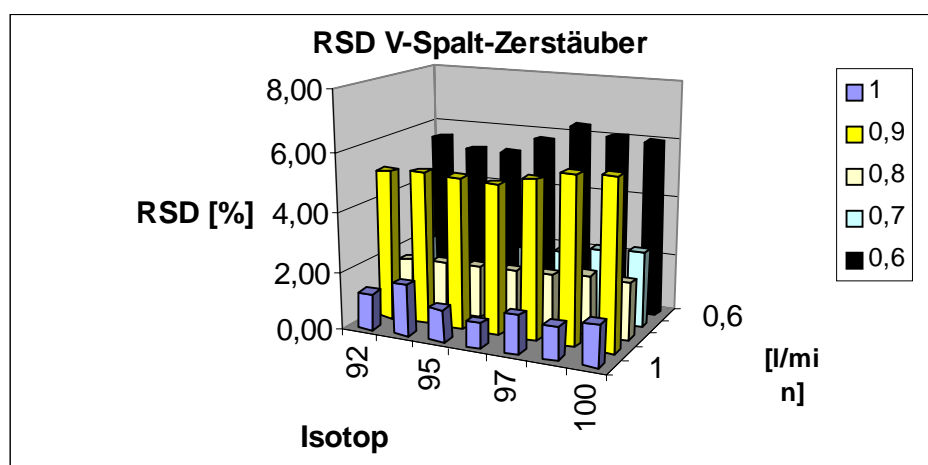


Abb.D.3: RSD V-Spalt / Isotope bei Variation des Zerstäubergasstroms

erzielt werden. Auch die hier nicht dargestellten Isotopenverhältnisse weisen Schwankungen in der selben Größenordnung auf. Somit ist der Einsatz eines V-Spalt-Zerstäubers für die vorliegenden Aufgaben am verwendeten Gerät nicht sinnvoll.

D.1.3. Meinhardt-Zerstäuber

Bei der Messung der Standardabweichungen mit einem Meinhardt-Zerstäuber wurden die Messparameter aus Kap. D.1.2. übernommen; lediglich die Zerstäubergasströme wurden anders variiert, der Gasstrom 1 L/min wurde nicht eingestellt, da bei diesem Wert das Plasma des ICP instabil brannte und damit eine Gefährdung des Gerätes nicht ausgeschlossen war. Dafür wurde der Wert 0,5 L/min in das Messprogramm aufgenommen.

Die gemessenen Intensitäten fallen (wie in Abb. D.4 zu erkennen) mit sinkendem Zerstäubergasstrom ab, bei 0,5 L/min ist fast nur noch Rauschen zu erkennen.

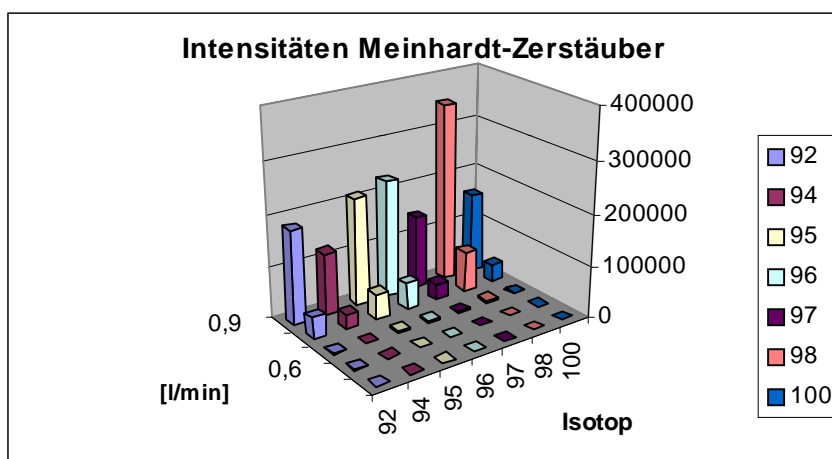


Abb. D.4: Intensitäten Meinhardt-Zerstäuber in Abhängigkeit vom Zerstäubergasstrom und dem betrachteten Isotop

Die errechneten Werte für die relative Standardabweichung der Messwerte zeigen den aus der Betrachtung der Intensitäten zu erwartenden Verlauf; bei hohen Intensitäten können niedrige Abweichungen erzielt werden. Hierbei weichen aber die Werte bei 0,8 L/min ein wenig ab, da hier die RSD leicht unter der für 1 L/min liegt, aber diese Abweichung ist so gering, dass sie wohl eher zufälliger Natur ist.

Auch hier muss gefolgert werden, dass die anzustrebenden Messungenauigkeiten nicht erreicht werden, RSD's zwischen 1 und 2 % sind auch hier die Regel und liegen fernab von den erforderlichen 0,1 %, dies gilt ebenso für die Isotopenverhältnisse. Somit ist auch der

Meinhardt-Zerstäuber für die Charakterisierung der unterschiedlichen Isotopenverteilungen an diesem Messgerät ungeeignet.

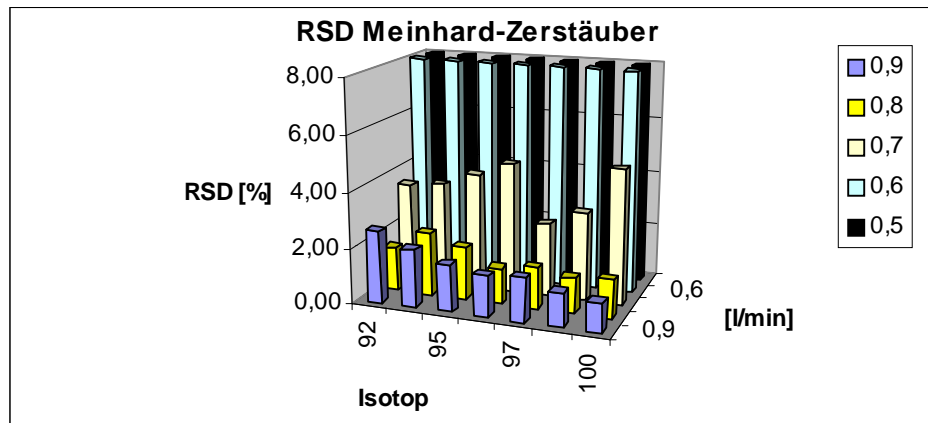


Abb.D.5: RSD Meinhardt / Isotope bei Variation des Zerstäubergasstroms

D.1.4. Vergleich V-Spalt / Meinhardt

Obwohl die beiden verwendeten Zerstäuber für das ICP-MS nicht die erforderlichen Messgenauigkeiten erbracht haben, ist ein Vergleich interessant. Hierbei können allerdings nur die relativen Standardabweichungen miteinander verglichen werden, die absoluten Intensitäten müssen außer acht bleiben. Dies liegt darin begründet, dass das Tuning des Messgerätes nicht eine möglichst hohe (optimale) Empfindlichkeit zum Ziel hatte, sondern ein möglichst stabiles Signal liefern sollte, was bedeutet, dass die resultierenden Messempfindlichkeiten durchaus stark differieren können. Dies zeigt sich auch an den resultierenden Ungenauigkeiten, die bei beiden Zerstäubern etwa im selben Bereich (zwischen 1 und 2 %) liegen, obwohl die Intensitäten sich stark unterscheiden. Dies widerspricht zwar der oben getätigten Aussage, dass bei höheren Intensitäten das Untergrundrauschen und Zufallsfehler eine geringere Rolle spielen, aber die Robustheit des Systems lässt bei steigender Empfindlichkeit natürlich nach. Das Verhalten der beiden Zerstäuber wird in den beiden folgenden Graphiken vergleichend dargestellt, wobei hier der Übersichtlichkeit wegen in Abb. D.6 nur die Werte für das häufigste Isotop (^{98}Mo) dargestellt sind.

Eine niedrigere Standardabweichung ist nur mit anderen Geräten erzielbar. Die Detektionsmethode, die im Quadrupol-MS zum Einsatz kommt, hat den Nachteil, dass mit ihr die einzelnen Massen nur quasi-simultan detektiert werden, der Massenbereich wird zwar schnell durchlaufen, aber es gelangt immer nur eine bestimmte Masse auf den Detektor. Eine simultane Messung sollte aber weniger Schwankungen ausgesetzt sein; diese Möglichkeit

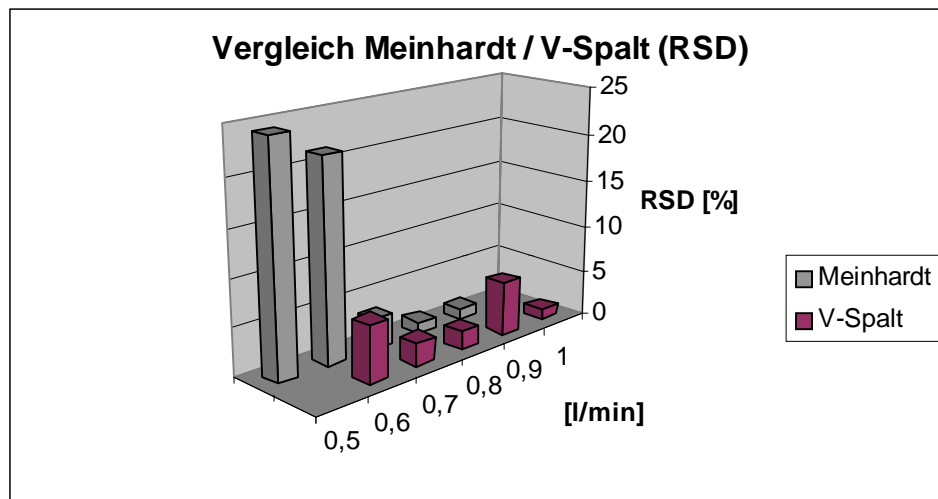


Abb. D.6: Vergleich V-Spalt / Meinhardt (RSD) bei verschiedenen Zerstäubergasströmen

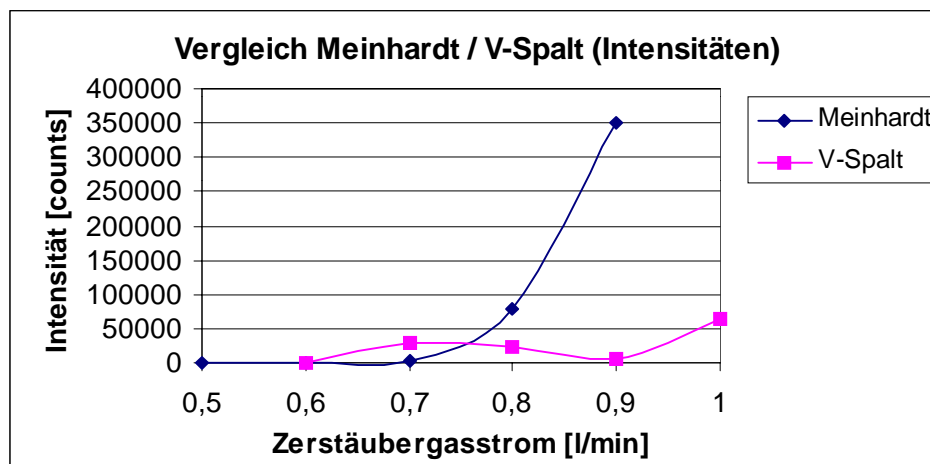


Abb. D.7: Vergleich V-Spalt / Meinhardt (Intensitäten)

bietet das Time-of-flight (TOF) MS. Der Einsatz eines Sektorfeld-MS hat wiederum den Vorteil, dass hier ein schnellerer Wechsel zwischen zwei benachbarten Massen möglich ist. Die mit diesen Geräten zu erreichenden Standardabweichungen sollten für diese Aufgabenstellung besser geeignet sein.

D.2. Messungen der Isotopenverhältnisse des Mo am Sektorfeld-ICP-MS

Die dieser Untersuchung zugrunde liegende Fragestellung ist, ob aus der Isotopenverteilung einer molybdänhaltigen Probe zu erkennen ist, aus welchem Abbaugbiet auf dieser Erde das in ihr enthaltene Molybdän stammt. In dieser Untersuchung wurden drei verschiedene

Molybdäntrioxide untersucht, welche eine unterschiedlicher Herkunft aufweisen. Zwischen ihnen sollte sich eine unterschiedliche Isotopenverteilung zeigen. Dies waren die Mo-Proben B1, C1 und D1, die mit einer Konzentration von 100 ng/mL analysiert wurden.

Betrachtet wurden hierbei die Anteile eines jeden Isotops an der Gesamtmenge, diese wurden dann mit der normalen Isotopenverteilung verglichen. Zur Messung diente ein Gerät der Firma Finnigan, die Analysen fanden am Niedersächsischen Landesamt für Bodenkunde in Hannover statt (aufgrund der externen Messung wurde hier keine Optimierung durchgeführt). Die Proben wurden jeweils fünfmal analysiert, in Tab. D.2 sind die in den jeweiligen Proben gefundenen Isotopenhäufigkeiten aufgeführt.

Tabelle D.2: Isotopenhäufigkeiten in % in den einzelnen Proben

	⁹² Mo	⁹⁴ Mo	⁹⁵ Mo	⁹⁶ Mo	⁹⁷ Mo	⁹⁸ Mo	¹⁰⁰ Mo
B1	14,346	9,108	15,824	16,691	9,641	24,486	9,904
C1	14,339	9,107	15,810	16,712	9,629	24,501	9,902
D1	14,366	9,106	15,819	16,689	9,639	24,485	9,896

Hier lassen sich also durchaus Unterschiede zwischen den einzelnen Proben erkennen, fraglich ist allerdings, ob diese signifikant, also größer als die Standardabweichungen innerhalb einer Probe sind. Die Standardabweichungen sind in Tabelle D.3 aufgeführt.

Tabelle D.3: Standardabweichungen der Proben in %

	⁹² Mo	⁹⁴ Mo	⁹⁵ Mo	⁹⁶ Mo	⁹⁷ Mo	⁹⁸ Mo	¹⁰⁰ Mo
B1	0,13	0,16	0,12	0,11	0,10	0,09	0,18
C1	0,15	0,12	0,07	0,07	0,13	0,24	0,08
D1	0,18	0,10	0,12	0,37	0,11	0,15	0,18

Um einen signifikanten Unterschied zwischen den Proben diagnostizieren zu können, müssten die Differenzen zwischen den Proben größer sein als die dreifache Standardabweichung der Messungen. Dies wird in Tabelle D.4 dargestellt.

Tabelle D.4: Vergleich der absoluten Standardabweichungen [%] mit den Differenzen zwischen den Proben

	⁹² Mo	⁹⁴ Mo	⁹⁵ Mo	⁹⁶ Mo	⁹⁷ Mo	⁹⁸ Mo	¹⁰⁰ Mo
B1	0,056	0,044	0,057	0,055	0,029	0,066	0,053
C1	0,065	0,033	0,033	0,035	0,038	0,176	0,024
D1	0,078	0,027	0,057	0,185	0,032	0,110	0,053
B1 – C1	0,007	0,001	0,014	-0,021	0,012	-0,015	0,002
B1 – D1	-0,020	0,002	0,004	0,002	0,002	0,001	0,009
C1 – D1	-0,027	0,001	-0,010	0,023	-0,010	0,016	0,007

Es fällt auf, dass die Differenzen zwischen B, C und D durchweg kleiner sind als die dreifache Standardabweichung der Messungen. Somit ist kein signifikanter Unterschied in der Isotopenverteilung der drei untersuchten Proben zu erkennen.

Für diese Beobachtung sind im wesentlichen zwei verschiedene Erklärungsansätze sinnvoll. Eine Möglichkeit wäre, dass kein Unterschied zwischen den Proben besteht, die andere, dass zwar Unterschiede bestehen, diese aber mit den verwendeten Mitteln nicht zu erkennen sind. Die Standardabweichungen des SF-ICP-MS für die einzelnen Isotope sind zwar deutlich geringer als am Quadrupol-ICP-MS, aber immer noch zu groß, um hier Differenzen, so sie denn bestehen, aufzudecken.

Beim Vergleich der gefundenen Isotopenhäufigkeiten mit der natürlichen Verteilung fällt auf, dass die leichteren Isotope weniger häufig, die schwereren häufiger gefunden werden, als zu erwarten gewesen wäre. Dies ist Tabelle D.5. dargestellt.

Tabelle D.5: Abweichungen der ermittelten Isotopengehalte (Mittelwert der drei Proben) von der natürlichen Isotopenverteilung

	⁹² Mo	⁹⁴ Mo	⁹⁵ Mo	⁹⁶ Mo	⁹⁷ Mo	⁹⁸ Mo	¹⁰⁰ Mo
Natürlich [%]	14,80	9,30	15,90	16,70	9,60	24,10	9,60
Abweichung	-0,450	-0,193	-0,082	-0,002	+0,037	+0,390	+0,301

Dies ist dadurch erklärbar, dass bei der Analyse der drei Proben kein Isotopenstandard mit bekannter Isotopenverteilung mitgemessen wurde. Das Verhalten der einzelnen Isotope im Plasma kann trotz chemischer Äquivalenz durchaus unterschiedlich sein. Einen Aufschluss darüber kann die Auftragung der Delta-Werte der Isotope gegen die Masse liefern. Dabei wird

das gemessene Mengenverhältnis der Isotope zu einem bestimmten Isotop (hier ^{92}Mo) mit dem theoretischen verglichen und gegen die Masse der betrachteten Isotope aufgetragen. Dies ist in Abb. D.8 geschehen.

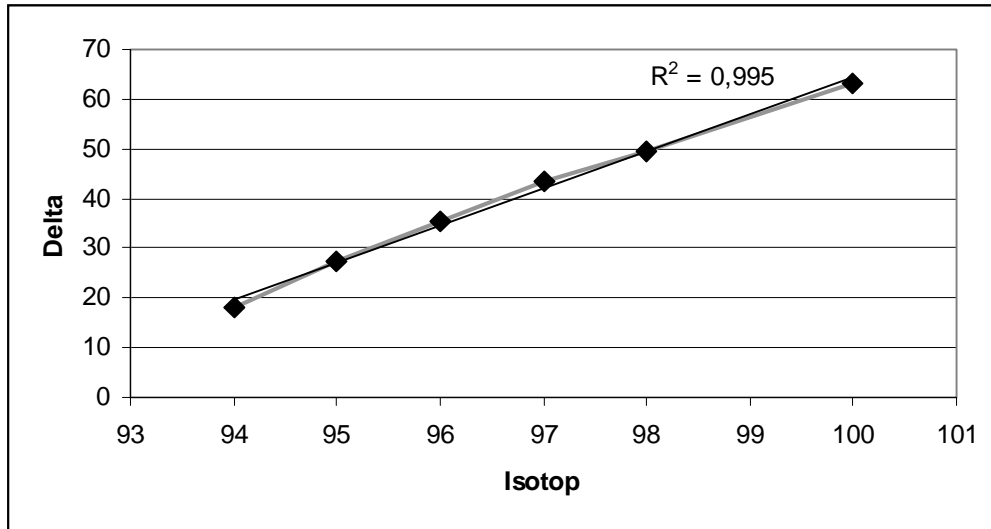


Abbildung D.8: Auftragung der Delta-Werte der Isotope gegen deren Masse

Hier ist zu erkennen, dass ein linearer Zusammenhang besteht, dass also die Abweichungen von der Ausgleichsgerade geringer sind also die Standardabweichung der Messung. Daraus lässt sich schließen, dass hier trotz fehlender Kalibration mit einem Standard bekannter Isotopenverteilung keine Abweichung von der natürlichen Isotopenverteilung vorliegt.

D.3. Messung der Isotopenverhältnisse des Mo am ICP-TOF-MS

Wie bereits ausgeführt, ist das TOF-MS sehr gut für die Bestimmung von Isotopenverhältnissen geeignet. In diesem Fall wurden sieben verschiedene Molybdäntrioxide untersucht, welche eine unterschiedlicher Herkunft aufweisen, zwischen ihnen sollte sich eine unterschiedliche Isotopenverteilung zeigen. Für diese Untersuchung kam ein ICP-TOF-MS der Firma Leco zum Einsatz, die Messungen fanden statt am Institut für Geochemie der Universität Göttingen.

Analysiert wurden dabei nicht nur die Anteile eines jeden Isotops an der Gesamtmenge, sondern auch einige Isotopenverhältnisse. Es waren die Verhältnisse $^{95}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$, $^{96}\text{Mo}/^{94}\text{Mo}$, $^{96}\text{Mo}/^{100}\text{Mo}$ und $^{98}\text{Mo}/^{94}\text{Mo}$.

Die sieben Proben mit einer Konzentration von 100 ng/mL wurden jeweils zehnmal analysiert, jede Messung dauerte 20 sek. Dabei ergaben sich Standardabweichungen zwischen den zehn Messungen für die einzelnen Isotope zwischen 2 und 6%.

In Tab. D.6 sind die in den jeweiligen Proben gefundenen Isotopenhäufigkeiten aufgeführt.

Tabelle D.6: Isotopenhäufigkeiten in % in den einzelnen Proben

	⁹² Mo	⁹⁴ Mo	⁹⁵ Mo	⁹⁶ Mo	⁹⁷ Mo	⁹⁸ Mo	¹⁰⁰ Mo
A 1	7,04	6,43	13,25	16,32	10,85	30,96	15,15
C 1	7,02	6,42	13,24	16,32	10,86	30,99	15,15
D 1	7,02	6,42	13,24	16,32	10,86	30,99	15,16
E 1	7,03	6,42	13,25	16,32	10,85	30,97	15,14
F 1	7,03	6,42	13,25	16,33	10,86	30,97	15,14
H 1	7,05	6,43	13,25	16,34	10,86	30,96	15,12
I 1	7,06	6,44	13,27	16,34	10,85	30,94	15,10

Standardabweichungen in dieser Größenordnung lassen nicht darauf schließen, dass der Nachweis von Abweichungen im Isotopenverhältnis von > 1 % gelingen kann. Diese Werte wären für die Bestimmung von Gesamtgehalten sicherlich auch nicht sehr erfreulich. Allerdings war hier das Isotopenverhältnis von Interesse; die Standardabweichungen bei dieser Betrachtungsweise der Daten waren aber um Größenordnungen kleiner, was aus Tabelle D.7 hervorgeht.

Es zeigt sich, dass die zwischen den verschiedenen Proben auftretenden Abweichungen nicht signifikant größer sind als die Standardabweichung der Isotopenverhältnisse innerhalb einer Probe. Das bedeutet, dass auch mit dieser Gerätetechnik keine Differenzen in der Isotopenverteilung des Molybdäns festgestellt werden konnte. Dies bedeutet natürlich nicht, dass eine solche nicht auftreten kann, allerdings ist sie mit der durchgeführten Methode nicht nachweisbar. Eine andere Methode, die dies eventuell zu leisten in der Lage wäre, ist die Multikollektor (MC)-MS. Diese kann Standardabweichungen von bis 0,1 ‰, also 0,01 % erreichen [145].

Tabelle D.7: Ausgesuchte Isotopenverhältnisse, relative Standardabweichungen (jeweils in %); SAW ext: Standardabweichung zwischen den einzelnen Proben; SWA int: Stand.abw. innerhalb einer Probe

	$^{95}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}$	$^{96}\text{Mo}/^{94}\text{Mo}$	$^{98}\text{Mo}/^{100}\text{Mo}$	$^{98}\text{Mo}/^{94}\text{Mo}$
A 1	1,221 (0,068)	2,537 (0,087)	2,044 (0,075)	4,814 (0,102)
C 1	1,219 (0,068)	2,542 (0,085)	2,046 (0,171)	4,827 (0,131)
D 1	1,219 (0,059)	2,544 (0,111)	2,044 (0,127)	4,830 (0,159)
E 1	1,221 (0,06)	2,541 (0,089)	2,045 (0,066)	4,821 (0,132)
F 1	1,220 (0,073)	2,542 (0,081)	2,045 (0,08)	4,821 (0,105)
H 1	1,221 (0,066)	2,541 (0,108)	2,048 (0,09)	4,817 (0,158)
I 1	1,222 (0,107)	2,539 (0,129)	2,048 (0,073)	4,807 (0,185)
Mittlere SAW ext.	0,084	0,084	0,084	0,151
mittlere SAW int.	0,074	0,099	0,097	0,139

Die gefundenen Standardabweichungen der Isotopenverhältnisse beweisen die Tauglichkeit des TOF-Prinzips für die Messung von Isotopenverhältnissen. Die bei der absoluten Bestimmung der Isotopen auftretenden Schwankungen wirken sich in gleicher Weise auf alle Ionen aus, die zur selben Zeit den Messaufbau betreten. Allerdings ist auch hier verwunderlich, dass die Gesamtmengen der Isotope, also ihr Anteil an der gesamten Molybdänmenge, stark von der natürlichen Isotopenverteilung abweichen. Dieser Effekt tritt bei ^{92}Mo am stärksten zutage; der natürliche Anteil dieses Isotops beträgt 14,84 %, der gefundene lediglich 7,03 %. Hier liegt also ein Minderbefund von fast 8 % vor. Genau gegenteilig verhält sich ^{100}Mo ; gefunden wurden hier mit 15,14 % ca. 5,5 % mehr, als nach Isotopentabelle vorhanden sein dürfte (9,63 %). Generell ist hier der Trend auszumachen, dass die schwereren Isotopen häufiger, die leichteren seltener gefunden werden als normalerweise vorkommen dürfte. Dies lässt sich anhand von Tabelle D.8 erkennen.

Gewisse Abweichungen der Isotopenanteile lassen sich damit erklären, dass bei dieser Untersuchung keine Kalibration mit einem definierten Isotopenstandard durchgeführt wurde. Aus diesem Grund ist nicht bekannt, wie die einzelnen Isotope im Plasma reagieren, d.h. welche Anregungsquote jeweils erreicht wird. So könnten schwerere Isotope aufgrund ihrer

Tabelle D.8: Abweichungen der gefundenen (Mittelwert aller sieben Proben) von den natürlichen Isotopenanteilen in %

[%]	⁹² Mo	⁹⁴ Mo	⁹⁵ Mo	⁹⁶ Mo	⁹⁷ Mo	⁹⁸ Mo	¹⁰⁰ Mo
Gefunden	14,84	9,25	15,92	16,68	9,55	24,13	9,63
Natürlich	7,03	6,43	13,25	16,33	10,85	30,97	15,14
Differenz	-7,81	-2,82	-2,67	-0,35	+1,30	+6,84	+5,51

höheren Masse durchaus stabilere Flugeigenschaften aufweisen und daher seltener auf dem Weg zum Detektor verloren gehen. Dies kommt im Mass Bias zum Vorschein, dieser müsste dann kontinuierlich größer werden. Dass dies zutrifft, kann in Abb. D.9 erkannt werden, in der der Mass Bias im Verhältnis zur Massendifferenz der beiden betrachteten Isotope aufgetragen wird.

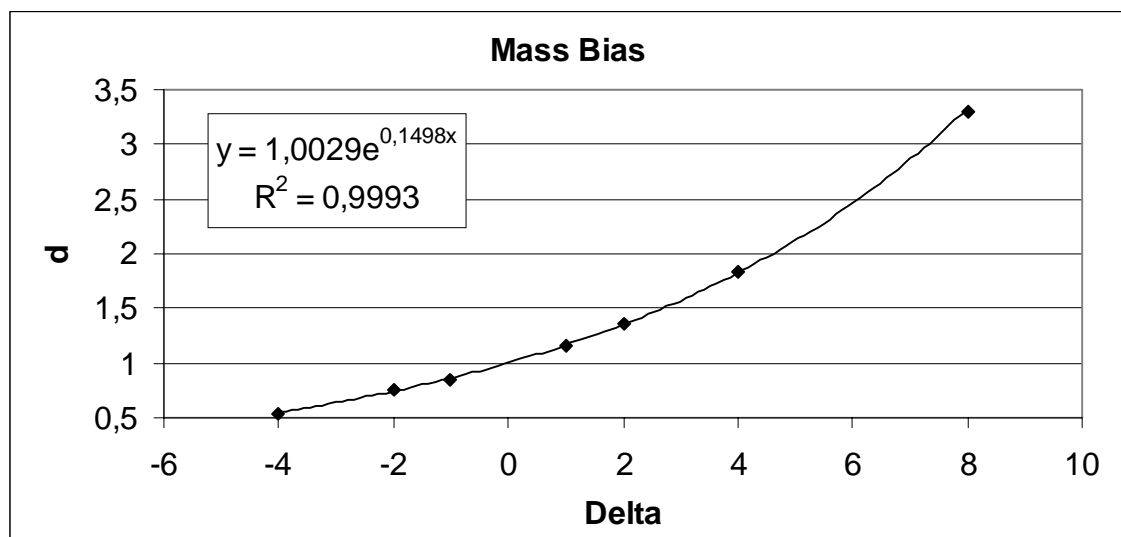


Abb. D.9: Mass Fractionation Curve in Abhängigkeit der Massendifferenz zweier Isotope

Die in Abb. D.9 dargestellte Mass Fractionation Curve sollte für ICP-Quellen einen exponentiellen Verlauf nehmen. Dies ist hier zutreffend. Aus der Variation der einzelnen Delta-Werte kann man nun erkennen, ob eine Abweichung von der natürlichen Isotopenverteilung vorliegt. Dazu müsste diese Variation größer sein als die Fehler bei der Bestimmung der einzelnen Isotope. Die Standardabweichung des Mittelwerts liegt bei etwa 0.001 und 0.002, also etwa 2 Promille Abweichung in Delta-Notation. Aus der Literatur sind Variationen von maximal 2 ‰ bekannt, die meisten liegen zwischen -0.5 ‰ und +0.5 ‰ [145]. Daraus kann gefolgert werden, dass in den vorliegenden Proben keine Abweichung

vom natürlichen Isotopenmuster vorliegt. Die scheinbare Abweichung vom natürlichen Isotopenmuster wurde lediglich durch die fehlende Kalibration mit einem Standard bekannter Isotopenverteilung hervorgerufen.

D.4. Zusammenfassung

Die für eine Herkunftsbestimmung von Molybdänerzen und sonstigen Proben mittels Isotopenhäufigkeitsanalyse notwendige Standardabweichung konnte mit den verwendeten Messgeräten nicht erreicht werden. Hierzu wäre eine Technik mit noch geringeren Schwankungen vonnöten; dafür kommt lediglich noch ein Multicollector-Massenspektrometer in Frage. Die sehr geringen Abweichungen der Delta-Werte in der Mass Fractionation Curve lassen aber darauf schließen, dass auch bei Verwendung eines solchen Gerätes keine Abweichungen der gemessenen Proben von der natürlichen Isotopenverteilung zu erkennen sein dürften. Eine Herkunftsbestimmung der untersuchten Proben anhand ihrer Isotopenverteilung erscheint also nicht durchführbar, was natürlich bei anderem Probenmaterial durchaus möglich sein könnte. Hier besteht also weiterer Forschungsbedarf. Beim Vergleich der Messwerte fällt auf, dass das TOF-MS die geringsten und das Quadrupol-MS die höchsten RSD's in Bezug auf das Isotopenverhältnis aufweist. Dies entspricht auch den Erwartungen, welche sich aus den Gerätegeometrien ergeben.

E. Grundlagen der Ionenchromatographie

Die Chromatographie ist ein physikalisch-chemisches Verfahren zur Trennung von Substanzgemischen. Der Trenneffekt beruht auf einer wiederholten Verteilung zwischen zwei Phasen, von denen eine Phase als stationär betrachtet wird, während die zweite, mobile Phase sich in einer bestimmten Richtung bewegt. Von den vielen sich ergebenden Variationsmöglichkeiten soll hier lediglich die Flüssig-Fest-Chromatographie betrachtet werden.

E.1. Chromatographische Kenngrößen

Betrachtet man ein Stoffgemisch und unterwirft dieses einer chromatographischen Trennung, so bildet sich für jede Komponente ein Verteilungsgleichgewicht zwischen mobiler und stationärer Phase aus. Eine Stofftrennung ist nur dann möglich, wenn sich die Verteilungskoeffizienten D der Komponenten ausreichend voneinander unterscheiden. D ist folgendermaßen definiert:

$$D_A = \frac{[A]_S}{[A]_M}$$

D ist also das Verhältnis der Konzentration des Stoffes A in der stationären und der mobilen Phase. Daraus ergibt sich, dass Stoffe mit einem hohen Verteilungskoeffizienten stärker retardiert werden also solche mit kleinem D .

Der Vorgang der Trennung wird in Form eines Chromatogramms dargestellt, bei dem das Detektorsignal als Funktion des Ausflussvolumens oder der Zeit dargestellt wird; dabei sollte das Detektorsignal proportional zur Konzentration des Analyten sein. Die Verweil- oder Bruttoretenionszeit t_R eines Stoffes innerhalb der stationären Phase setzt sich additiv aus der Nettoretenionszeit t_S , welche dem realen Aufenthalt auf der Trennstrecke entspricht, und der Durchflusszeit der mobilen Phase ohne Wechselwirkung, der Totzeit t_m , zusammen:

$$t_R = t_S + t_m$$

Aufgrund von Kanalbildungen, Diffusionsprozessen oder Unregelmäßigkeiten in der Gleichgewichtseinstellung können einige Teilchen die stationäre Phase aber langsamer oder schneller verlassen, als nach t_S zu erwarten wäre. Die Signale in einem Chromatogramm (oft als Peaks bezeichnet) sind daher nicht wie im Idealfall unendlich schmal, sondern bestehen aus glockenförmigen Kurven, die eine Gaußverteilung repräsentieren (siehe Abb. E.1).

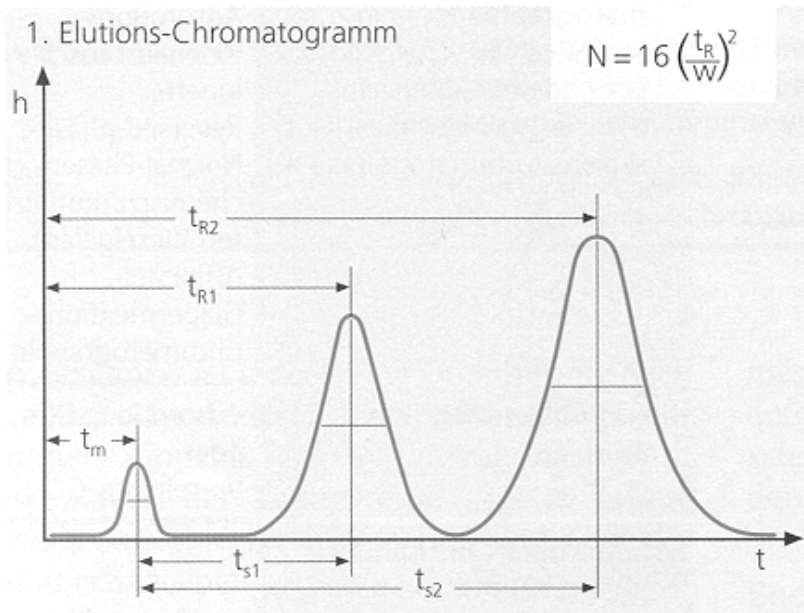


Abb. E.1: Idealisertes Chromatogramm eines Zweikomponentengemisches [155]

Durch Diffusionsprozesse, die mit zunehmender Verweilzeit auf der stationären Phase an Einfluss gewinnen, beobachtet man eine mit der Retentionszeit einer Substanz zunehmende Bandenverbreiterung. Dieses Phänomen ist für alle chromatographischen Verfahren charakteristisch. Abb. E.2 zeigt die bereits angesprochene Gaußverteilung.

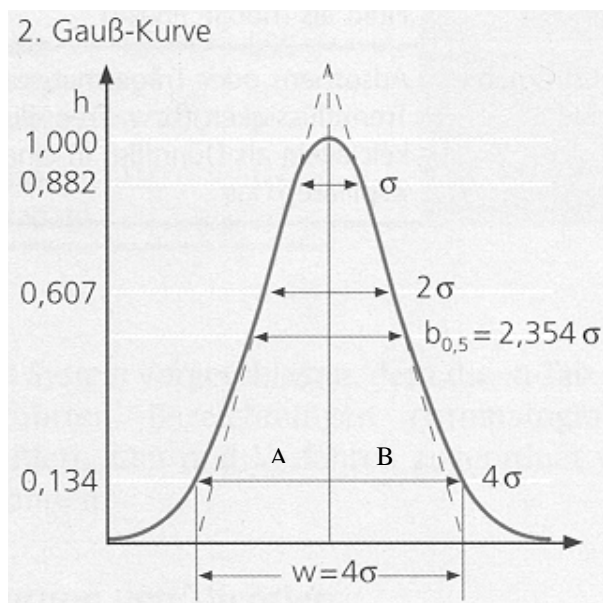


Abb. E.2: Gaußverteilung mit den wichtigsten Kenngrößen

Abweichungen von der idealen Peakform lassen sich durch einen s.g. Symmetriefaktor T beschreiben. Er ist definiert als das Verhältnis der Strecken A und B, die in Abb. E.2 erkenntlich sind. Er errechnet sich nach

$$T = B / A$$

Für ideale Peaks ist $T = 1$, Abweichungen nach oben werden als Tailing, solche nach unten als Fronting bezeichnet.

E.1.1. Retentionsfaktor, Selektivität und Auflösung

Da die Bruttorententionszeit t_R maßgeblich von den chromatographischen Bedingungen abhängt, ist sie nur unter definierten Bedingungen für eine Substanz charakteristisch und damit zur qualitativen Identifizierung geeignet. Daher wird eine dimensionslose Größe eingeführt, welche den Vergleich verschiedener chromatographischer Systeme erlaubt; diese Größe wird Retentionsfaktor k' genannt. Er gibt an, wieviel länger sich eine Substanz auf der Trennstrecke aufhält als in der mobilen Phase. Definiert ist k' als das Verhältnis zwischen Nettoretentionszeit und Totzeit:

$$k' = t_S / t_m$$

Bei kleinem k' eluiert eine Substanz nahe an der Totzeit; dieser Faktor wird vor allem für den Vergleich von verschiedenen Säulen genutzt. Für eine gute Trennung von zwei Analyten sollten deren Retentionsfaktoren deutlich unterschiedlich sein.

Zwei Stoffe werden nur dann ausreichend voneinander getrennt, wenn sich ihre Retentionsfaktoren hinreichend voneinander unterscheiden. Der Selektivitätskoeffizient α gilt als Maß für die Trennbarkeit zweier Substanzen und ist wie folgt definiert:

$$\alpha = k'_1 / k'_2 \quad \text{mit } k'_2 > k'_1$$

Lassen sich zwei Substanzen nicht auftrennen, ist $\alpha = 1$ und es kommt zur Koelution; je größer α , desto besser die Trennung, aber um so größer auch der Zeitaufwand für die Trennung. In der Praxis werden Selektivitätskoeffizienten von $\alpha = 1,5$ angestrebt.

Der Selektivitätskoeffizient beschreibt nicht die Güte des Trennvorgangs, dies erfolgt erst durch die Auflösung R, welche nicht nur die relativen Lagen der Peaks zueinander, sondern auch ihre Halbwertsbreiten bzw. Basisbreiten berücksichtigt:

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

Eine hohe Auflösung erhält man dann, wenn die Differenz der Retentionszeiten zweier Peaks groß im Verhältnis zu ihren Basis- oder Halbwertsbreiten ist. Bei idealer Peaksymmetrie können zwei Stoffe bei $R = 0,5$ noch identifiziert werden. Für qualitative Trennungen sollte $R = 1$ betragen, für quantitative wird ein R von 1,2 bis 1,5 angestrebt. Zu hohe Auflösungen ergeben auch hier zu lange Analysezeiten.

E.2. Theoretische Konzepte zur Beschreibung der Chromatographie

Es existieren zwei grundsätzliche Theorien zur Beschreibung der Vorgänge, die bei der chromatographischen Trennung eine Rolle spielen. Beide sollen hier kurz vorgestellt werden.

E.2.1. Modell der theoretischen Trennstufen

Dieses Modell überträgt ein Konzept zur Beschreibung von Destillationsprozessen auf die chromatographische Trennung. Es unterteilt die stationäre Phase in einzelne Abschnitte, die s.g. theoretischen Trennstufen oder Böden, auf denen prinzipiell genau einmal eine völlig reversible und unendlich schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationärer Phase stattfindet. Eine möglichst hohe Zahl an Trennstufen charakterisiert daher eine hoch effiziente Trennung. Die theoretische Trennstufenzahl N kann direkt aus dem Chromatogramm entnommen werden:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2 \quad \text{mit } \sigma = \text{Varianz}$$

Alternativ kann auch die Trennstufenhöhe zur Beschreibung der Trennleistung herangezogen werden, die einfach aus dem Quotient von Trennstufenzahl und Säulenlänge berechenbar ist.

Das Modell der theoretischen Trennstufen kann zur Erklärung des Auftretens gaußförmiger Signale herangezogen werden, wenn man zugrunde legt, dass es aufgrund von Strömungs- und Diffusionsprozessen nur zu einer endlich schnellen und unvollständigen Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationärer Phase kommt. Daraus resultiert eine Bandenverbreiterung, da eine noch am Anfang der Trennstrecke schmale Substanzzone mit zunehmender Verweilzeit auf der stationären Phase deutlich auseinander gezogen wird.

Schwachpunkt dieser Theorie ist vor allem, dass der Destillation und der Chromatographie zwei grundlegend verschiedene physikalisch-chemische Prozesse zugrunde liegen; außerdem

finden einige wichtige Parameter, die nicht die Art und Qualität der stationären Phase selbst betreffen, keine Beachtung, wie z.B. die Flussrate der mobilen Phase, der Partikeldurchmesser in der stationären Phase oder die Schichtdicke von Oberflächenfilmen auf dem Packungsmaterial. Daneben haben auch Größen wie die Diffusionskoeffizienten in den beiden Phasen oder die Temperatur einen großen Einfluss auf die Trennleistung.

E.2.2. Van-Deemter-Theorie (dynamische Theorie)

Diese Theorie stellt prinzipiell eine Erweiterung des vorhergehenden Modells dar, allerdings unter Berücksichtigung diverser Faktoren wie z.B.

- Keine homogene Geschwindigkeit der mobilen Phase
- Auftreten von Streudiffusion und Ausbildung von Kanälen in der stationären Phase
- Longitudinaldiffusion unabhängig von der Geschwindigkeit der mobilen Phase
- Keine spontane und ungehemmte Einstellung von Gleichgewichten

Der Zusammenhang zwischen diesen dynamischen Effekten und der theoretischen Trennstufenhöhe (HETP) wird durch die Van-Deemter-Gleichung hergestellt:

$$\text{HETP} = A + (B / u) + C \cdot u$$

Die drei Terme A, B und C hängen dabei in unterschiedlicher Weise von der Strömungsgeschwindigkeit u der mobilen Phase ab.

Der Term A beschreibt die Streudiffusion, welche eine Ursache für die Bandenverbreiterung darstellt; dieser auch Packungsfaktor genannte Term ist von u zumindest in erster Näherung unabhängig.

Der Term B beschreibt die Longitudinaldiffusion in oder entgegen der Strömungsrichtung der mobilen Phase. Er ist insbesondere in der Gaschromatographie von Bedeutung, da die Diffusionskoeffizienten von Gasen um 4 bis 5 Dekaden größer sind als die von Flüssigkeiten. Da die Bedeutung der Diffusion mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit abnimmt, ist B umgekehrt proportional zu u .

Mit dem Term C wird der Massenübergang beschrieben; der verzögerte Massentransfer zwischen mobiler und stationärer Phase hat zumeist den größten Anteil an der Bandenverbreiterung. Die Störungen in der Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationärer Phase werden mit zunehmenden u größer, weshalb sich eine direkte Proportionalität ergibt.

Die graphische Darstellung der Van-Deemter-Gleichung ergibt eine hyperbelartige Kurve, in deren Maximum sich die Fließgeschwindigkeit u für die minimale Bodenhöhe (oder maximale Trennstufenzahl) bestimmen lässt (siehe Abb. E.3).

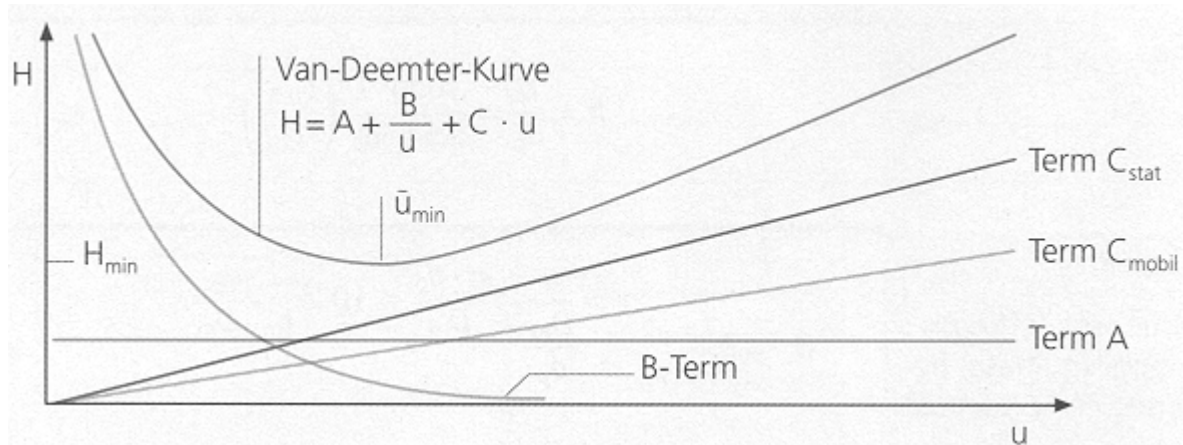


Abb. E.3: Graphische Darstellung der Van-Deemter-Gleichung [155]

Auch die dynamische Theorie geht letztendlich von idealisierten Voraussetzungen aus. Im Realfall sind die drei Terme nur in erster Näherung voneinander unabhängig, daher ist diese Gleichung in zahlreichen Anwendungsfällen modifiziert worden.

E.3. Ionenchromatographie

Der Begriff „Ionenchromatographie“ umfasst heute alle Trennungen ionischer Spezies innerhalb der HPLC. Dabei hat vor allem die Anionenchromatographie einen hohen Stellenwert erlangt, da es ansonsten wenig Methoden zur Bestimmung von Anionen vor allem im Spurenbereich gibt. Die Kationenchromatographie spielt eine wesentlich geringere Rolle, da hier leistungsfähige atomspektrometrische Verfahren eine bessere Alternative darstellen. Allerdings ist die IC bei der Speziierung von ionischen Verbindungen in Verbindung mit elementspezifischer Detektion unverzichtbar.

Der wichtigste Trennmechanismus in der IC ist der Ionenaustausch. Dieser beruht auf einer stöchiometrisch verlaufenden chemischen Reaktion zwischen Ionen in der Lösung und der stationären Phase, die funktionelle Gruppen trägt und Ionen aufgrund elektrostatischer Kräfte fixieren kann. In der Kationenchromatographie sind dies normalerweise Sulfonsäuregruppen, für die Anionenchromatographie quartäre Ammoniumgruppen. Der Prozess des Ionenaustausches führt zu einem Gleichgewicht, dessen Lage von der Affinität der beteiligten

Ionen zu den funktionellen Gruppen der stationären Phase abhängt. Dabei konkurrieren die Analytionen mit den Elutionen um die Austauschplätze. Erstere verdrängen die letzteren von der funktionellen Gruppe und werden an der fixierten Ladung zurückgehalten. Ihre Affinität zu diesem Austauschplatz entscheidet über die Retention, die diese Ionensorte erfährt. Bei größerer Affinität verbleibt das Analytion länger an einem Austauschplatz als eines mit geringerer Affinität, so dass zwei unterschiedlich affine Ionensorten unterschiedliche Retentionen erfahren und somit zeitlich getrennt am Detektor erscheinen.

E.4. Reversed-Phase-Chromatographie

Zur chromatographischen Trennung von ungeladenen Verbindungen kann die IC nicht verwendet werden, da die Analyten nicht oder nur in sehr geringem Maße mit der geladenen stationären Phase reagieren. Um auch bei solchen Verbindungen eine Trennung zu ermöglichen, muss eine unpolare stationäre Phase zur Verfügung gestellt werden. Dies ist in der RP (reversed phase)- oder auch C18-Chromatographie geschehen. Die Namensgebung in Umkehrphasen-Chromatographie hat historische Gründe. Chemisch gebundene Phasen werden als Umkehrphasen bezeichnet, wenn die gebundene Schicht unpolar und die mobile Phase polar ist (Wasser Methanol, Acetonitril). Hier wird die polarste Komponente zuerst eluiert, eine Erhöhung der Polarität der mobilen Phase hat eine Erhöhung der Elutionszeit zur Folge.

In der stationären Phase der RPC werden meist Siloxane eingesetzt, deren Rest eine C₈- oder C₁₈-Kette ist (daher auch die häufige Bezeichnung „C18-Chromatographie“). In diesen Phasen sind die langkettigen Kohlenwasserstoffreste parallel nebeneinander und senkrecht zur Oberfläche angeordnet, so dass sie die Struktur einer Bürste aufweisen. Für den Retentionsmechanismus gibt es zwei verschiedene Theorien. Die eine besagt, dass sich die Bürstenphase in Bezug auf die gelösten Teilchen wie ein flüssiges Kohlenwasserstoffmedium verhält, in der sich die Analyten zeitweilig lösen. Die andere bevorzugt es, die Bürstenphase als eine modifizierte Oberfläche anzusehen, an der eine physikalische Adsorption stattfindet. Die Moleküle der mobilen Phase konkurrieren dann mit den Analytmolekülen um die Zentren an der organischen Oberfläche. Ungeachtet des genauen Mechanismus kann eine chemisch gebundene Phase genauso behandelt werden, als wenn es sich um eine konventionelle, physikalisch adsorbierte Flüssigkeit handeln würde.

Packungen mit chemisch gebundenen Umkehrphasen in Kombination mit stark polaren Lösungsmitteln wie z.B. Wasser kommen dem idealen, universellen System für Flüssigkeits-

chromatographie sehr nahe. Aufgrund ihres breiten Anwendungsbereiches, ihrer Zweckmäßigkeit und der Einfachheit, mit der k' und α durch Manipulation der wässrigen mobilen Phase beeinflussbar sind, werden diese Packungen vor allen anderen für die Entwicklung neuer Trennmethode herangezogen.

E.5. Größenausschlusschromatographie

Bei der Größenausschlusschromatographie, in der englischen Literatur als Size Exclusion Chromatography (SEC) bekannt, handelt es sich um eine flüssigchromatographische Trennmethode, welche die Analyse von Molekülen im Oligo- oder Polymerbereich erlaubt. Dabei besteht eine Reihe von Unterschieden zu allen anderen Methoden der Chromatographie. Der Hauptunterschied ist der, dass es während des Durchlaufens der Analyten durch die stationäre Phase zu keinerlei chemischen Wechselwirkungen zwischen diesen beiden kommt. Die Trennung beruht im Wesentlichen darauf, dass unterschiedlich große Analytmoleküle aufgrund ihrer räumlichen Ausdehnung nur gewisse Porenbereiche der stationären Phase durchwandern können. Die mobile Phase stellt in diesem System die kleinste Molekülfraktion dar und kann in alle für die Analyten zugänglichen Poren eindringen. Die stationäre Phase ist daher als Einheit aus mobiler Phase in den Poren und Festkörpermatrix anzusehen. Somit ergibt sich eine differierende Wechselwirkung zwischen gelöster Substanz und der stationären Phase bzw. zwischen gelöster Substanz und dem reinen Lösungsmittel. Die Größenausschlusschromatographie kann daher als Grenzfall der Flüssig-Flüssig-Verteilungschromatographie betrachtet werden.

Ein weiteres Charakteristikum ist, dass der Kapazitätsfaktor k' bei der SEC immer negativ ist, während er bei anderen chromatographischen Methoden stets positive Werte erreicht. Dies liegt daran, dass die Elution der untersuchten Makromoleküle jeweils vor dem Gesamtpermeationsvolumen V_t , welches sich aus dem Gesamtporenvolumen und dem Zwischenraumvolumen zusammensetzt, erfolgt. Voraussetzung dafür ist natürlich das bereits oben angedeutete Fehlen von Wechselwirkungen zwischen Analyt und Austauschermaterial. Die SEC-Separation findet also zwischen V_o und V_t , also innerhalb eines Säulenvolumens statt, während dafür in der HPLC mehrere Säulenvolumina benötigt werden. Daraus resultiert auch die Tatsache, dass bei der SEC oftmals keine basisliniengetrenten Signale auftreten, wie dies bei den sonstigen Anwendungen der LC meist der Fall ist.

Darüber hinaus zeigt die SEC nur eine geringe Temperaturabhängigkeit; letztere kann lediglich einen Einfluss über die Viskosität des Eluenten erlangen. Dies liegt daran, dass die

Verteilung des Analyten zwischen mobiler und stationärer Phase entropiekontrolliert erfolgt und die Enthalpie vernachlässigt werden kann. Dies führt zu folgender Gleichgewichtskonstante:

$$K_{\text{SEC}} \cong e^{\Delta S^\circ / R}$$

In dieser ist der Temperaturterm aus der klassischen Flüssigkeitschromatographie nicht enthalten:

$$K_{\text{LC}} \cong e^{-\Delta H^\circ / RT}$$

In der letzteren Methode beruht die Trennung auf Phänomenen wie Verteilung, Adsorption und Ionenaustausch; all diese sind von energetischer Natur, da dabei intermolekulare Kräfte zwischen der stationären und mobilen Phase eine Rolle spielen, was bei der SEC nicht der Fall ist. In der LC wird also die Entropie vernachlässigt. [149]

Diejenigen Moleküle, die beim chromatographischen Prozess aufgrund ihrer geringen Größe in Poren des Austauschermaterials eindringen können, werden nicht in Fließrichtung weiter transportiert, solange sie sich innerhalb dieses Porenvolumens befinden. Kleine Moleküle, die leichter in diese Poren gelangen können als große, wandern also langsamer als große, welchen der Eintritt in die Poren erschwert ist. Hieraus wird klar, dass bei der SEC auch der Prozess der Diffusion eine Rolle spielt, allerdings wird der Trenneffekt hauptsächlich durch den sterischen Ausschluss bestimmt. Dies wird in Abb. E.4 verdeutlicht, in der eine konische Porenform angenommen wird.

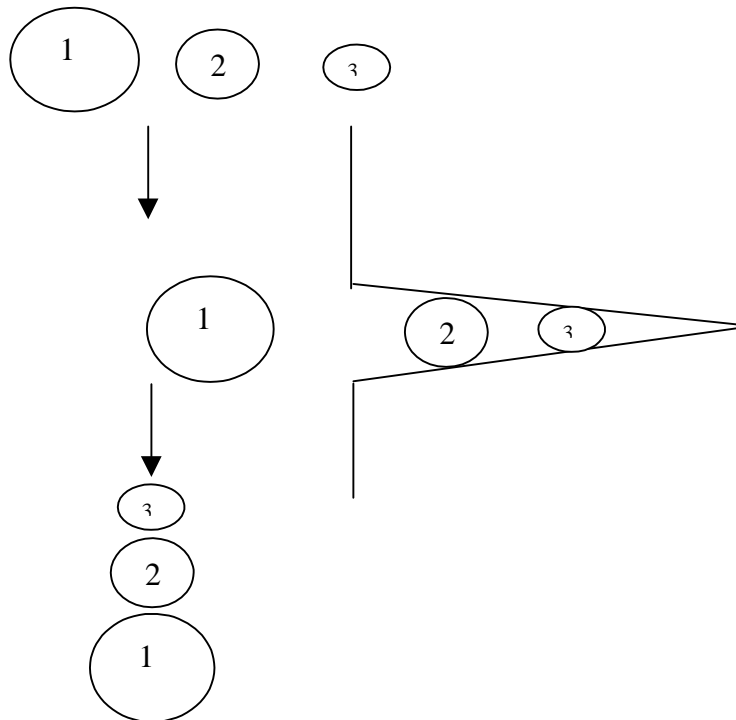


Abb. E.4: Geometrisches Modell des Größenausschlusses

Die mobile Phase hat die Aufgabe eines Lösungsmittels und soll so gewählt werden, dass keine Adsorption der Analyten an der stationären Phase erfolgt. So werden z.B. wässrige Eluenten zur Analytik von polaren Proben verwendet, bei unpolaren Proben kommen auch unpolare Lösungsmittel wie z.B. Tetrahydrofuran zum Einsatz.

Zur Charakterisierung unbekannter Probengemische muss zunächst die Trennsäule mit einem Testgemisch, bestehend aus Substanzen mit genau bekanntem Molekulargewicht, kalibriert werden. Die so für die jeweiligen Molekülmassen der Testsubstanzen erhaltenen Elutionsvolumina (V_e) dienen als Referenz zur Bestimmung der Molekülmassenverteilung der Probe.

Die Kalibration sollte günstigstenfalls mit denselben Molekülen durchgeführt werden, wie sie auch in der Probe zu erwarten sind, da das Elutionsvolumen der Größe des Moleküls und nicht seiner Masse entspricht. Selbstverständlich muss bei der Kalibration und der Messung der Proben mit demselben Lösungsmittel gearbeitet werden, denn ein und dasselbe Molekül kann in verschiedenen Lösungsmitteln in seiner Größe differieren und damit unterschiedlich schnell eluiert werden.

Der Messaufbau für die SEC ist der gleiche wie bei der klassischen HPLC. Auch zur Detektion können alle hier verwendeten Detektoren zum Einsatz kommen.

Die vorgestellten Verfahren wurden in dieser Arbeit zur Trennung von Molybdänspezies erprobt.

F. Grundlagen der Elementspeziesanalytik

Die Bestimmung von Gesamtgehalten von Elementen oder deren Verbindungen in Proben war zumeist Gegenstand herkömmlicher anorganischer Analysemethoden. Bei der organischen Analytik steht neben der Quantifizierung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehaltes außerdem noch die genaue Aufklärung der Struktur im Vordergrund. Die auf die anorganische Seite der Chemie ausgerichtete Analytik beschäftigt sich dagegen seit geraumer Zeit lediglich mit der Ermittlung der Elementkonzentration. Man verzichtet dabei bewusst auf eine Unterteilung dieser Gesamtgehalte in einzelne Spezies, da für eine erfolgreiche Analytik von Gesamtgehalten eine Uniformierung der Spezies, z.B. durch die Atomisierung in einem Plasma, vorausgesetzt wird.

Das Interesse an der Elementspeziesanalytik (oft auch Speziierung genannt) wuchs mit der neueren 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 Zustandsform abhängt. Als klassisches Beispiel sei hier die Unterscheidung zwischen Cr (III) und Cr (VI) angeführt; während Cr (III) zu den essentiellen Spurenelementen (oder Spurenspezies) zählt, wirkt Cr (VI) schon in geringen Konzentrationen toxisch. Ein anderes Beispiel ist die Unterscheidung von As (III) und As (V), da ersteres im Gegensatz zum zweiten karzinogen und deutlich toxischer ist.

Die Bestimmung von Oxidationsstufen (z.B. Hg (I)/Hg (II)) im anorganischen Trennungsgang sowie die selektiven Extraktionsprozesse für die Bodenanalytik können als Anfänge der Speziesanalytik gesehen werden. Die Entwicklung immer leistungsfähigerer Geräte (wie z.B. das ICP-MS) mit Nachweisgrenzen im unteren ng/L-Bereich ermöglichen heutzutage die Ausdehnung der Speziesanalytik auf weitere Elemente und neue Fragestellungen, da die einzelnen Speziesgehalte naturgemäß geringer sein müssen als die Gesamtgehalte und somit schwerer detektierbar sind. Die Vielfältigkeit der Methoden und Ansatzpunkte der Speziesanalytik macht eine Begriffsdefinition schwierig, daher sei an dieser Stelle die allgemein anerkannte Definition von Ure et al. genannt, die als Grundlage für eine einheitliche Begriffsbestimmung dienen sollte:

Unter Elementspezies sind sämtliche physikalische und chemische Zustands- und Bindungsformen eines Elements, die in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen auftreten können, zu verstehen [153].

Als Haupteinsatzgebiet der Speziierung 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, Pflanzenphysiologie und Veterinärmedizin. In der Umweltanalytik, dem klassischen Einsatzgebiet der Speziierung, unterscheidet man die Kompartimente Atmosphäre, Wasser, Boden und Biota, d.h. Mikroorganismen sowie pflanzliche und tierische Lebewesen [154]. Dabei müssen in jedem Kompartiment 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 oder die Verbindung von chromatographischen Methoden mit elementspezifischer Detektion zur Analyse von Pflanzenextrakten.

F.1. Elementspeziesklassen

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 Elements an anorganische oder organische Bindungspartner umfasst. Anhand einiger ausgewählter Beispiele sollen nun die wichtigsten Elementspeziesklassen erläutert werden:

F.1.1. Oxidationsstufenspezies

Die Unterscheidung zwischen verschiedenen Oxidationsstufen eines Elementes ist wohl die bekannteste Form der Speziierung, als deren wichtigste Vertreter wurden bereits die Cr- und die As-Spezies benannt, aber auch die des Antimons spielt eine wichtige Rolle in der Erforschung der Tropenkrankheit Leishmaniasis. [154] Als weiteres Beispiel sei noch das Eisen genannt, bei dem die Differenzierung zwischen den Oxidationsstufen +II und +III für den Menschen von Bedeutung ist. Von medizinischer Relevanz ist dabei, dass nur lösliche Fe (II)-Präparate (meist Fe (II)-Gluconat) gegen Eisenmangel wirken. Zudem spielt das Redoxpaar Fe (II)/Fe (III) bei Umweltproben eine wichtige Rolle. Alle diese Spezies werden im wesentlichen von den Umgebungsbedingungen, wie z.B. der Temperatur, den Redoxverhältnissen, der Konzentration und dem pH-Wert beeinflusst. [134,137]

F.1.2. Niedermolekulare Spezies

Zu dieser Klasse gehören als die wichtigsten Vertreter in Umweltmatrizes und biologischen Proben die Alkylverbindungen der Elemente Arsen, Antimon, Blei, Quecksilber und Zinn. Durch die Alkylierung und der mit ihr einhergehenden Reduzierung der Hydrophilie ändert sich die Löslichkeit und die Bioverfügbarkeit der Spezies drastisch. Allerdings ist hier kein Trend bezüglich der Toxizität der alkylierten Verbindungen im Vergleich zu ihren ionischen Erscheinungsformen auszumachen. Die Toxizität von Methylquecksilber ist sehr hoch, während Quecksilber als hydratisiertes Hg (II)-Ion relativ untoxisch ist. Beim Arsen geht der Trend in die andere Richtung, hier ist die Monomethylarsonsäure weitaus weniger toxisch als As (III) und As (V), das Arsenobetain weist sogar fast keine Toxizität auf. Bezüglich des Molybdäns konnte bisher lediglich eine chromatographische Trennung der Thiomolybdate durchgeführt werden, wie bereits in Kap. B.3. ausgeführt. [137,153-54]

F.1.3. Höhermolekulare Spezies

Als Beispiele für diese Speziesklasse seien Metalloproteine, Metallothioeine und Metalloporphyrine genannt. Unter Metalloproteinen versteht man generell Proteine, deren räumliche Struktur durch das zentrale Metall-Ion bestimmt wird, wohingegen Metallothioeine auch Metallionen binden und dadurch zur Schwermetallentgiftung beitragen. 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). Diese Spezies weisen aufgrund ihres komplexen Bildungsmusters ganz andere Eigenschaften als die freien Metallkationen 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 anderen Formen umgewandelt werden, in das Interesse der Speziesanalytik. [134,153]

F.1.4. Physikalisch gebundene Spezies

Physikalische Prozesse wie Adsorption an Oberflächen oder Inklusion in festen oder flüssigen Strukturen können neben chemischen Bindungen auch die Eigenschaften von Stoffen

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 Schwermetallionen in Kristallstrukturen. Die Stärke einer solchen Bindung hat praktische Bedeutung bei der Abschätzung der Freisetzbarkeit von Schwermetallen aus Böden. [101]

F.2. Systematische Ansätze für die Speziesanalytik

Bei der Speziesanalytik lassen sich drei grundsätzliche Herangehensweisen unterscheiden. Dies sind der operationelle, der funktionelle und der spezifische Ansatz. Die notwendigen Kriterien ergeben sich aus den Definitionen von Spezies, Form und Phase, welche verwendet werden, sowie aus der analytischen Methodik. Diese drei Ansätze sollen hier kurz dargestellt werden.

F.2.1. Operationeller Ansatz

Hier wird die klassische Form der Speziesanalytik, wie sie z.B. bei der Beurteilung von Böden eingesetzt wird, beschrieben. Es werden dabei keine einzelnen Verbindungen oder Komplexe analysiert, sondern die unterschiedlichen Fraktionen, die durch chemische oder physikalische Methoden erhalten werden. Bestimmend ist hierbei der Fraktionierungsprozess. Als allgemeine Beispiele sollen hier die sequentiellen Extraktionsverfahren zur Bestimmung des wasser- oder säurelöslichen, austauschbaren, reduzierbaren oder oxidierbaren Anteils an bestimmten Elementen in der Probe sowie Filtration, Zentrifugation oder Dialyse von Proben zur Abtrennung von flüssigen und festen Bestandteilen und zur Größenfraktionierung genannt werden [89,137,154]. Die Detektion erfolgt zumeist offline durch Standardverfahren, die Verwendung von Kopplungstechniken spielt hier eine untergeordnete Rolle.

F.2.2. Funktioneller Ansatz

Der funktionelle Ansatz der Speziesanalytik wird durch Begriffe wie Pflanzenverfügbarkeit, Mobilität oder Bioverfügbarkeit geprägt. Auch hier spielen Verbindungsgruppen die Hauptrolle. Im Gegensatz zur operationellen Vorgehensweise steht hier die Funktion der Spezies im untersuchten System im Mittelpunkt. Beispiele für den funktionellen Ansatz sind z.B. die Bestimmung der Aufnahme eines Elementes durch verschiedenen Pflanzen, die Untersuchung der Mobilität von Metallen in Gewässern oder die Ermittlung des

bioverfügbaren Metallanteils im Boden. Diese Methodik gleicht prinzipiell dem operationellen Ansatz, allerdings werden die Operatoren der zu untersuchenden Funktionalität angepasst. [137]

F.2.3. Spezifischer Ansatz

Im Gegensatz zu den vorhergehenden Ansätzen beschäftigt sich der spezifische Ansatz mit der genauen chemischen Form der Spezies; dabei sollten möglichst keine Gruppentrennungen eingesetzt werden. Die Lösung der analytischen Fragestellung ist hier am komplexesten, da besonders spezifische und empfindliche Messmethoden eingesetzt werden müssen. Dies wurde erst durch die Entwicklung von Kopplungstechniken möglich. Fortschritte auf diesem Gebiet gab es hauptsächlich in der Wasseranalytik, in der z.B. Quecksilber- oder Zinn-Spezies detektiert werden konnten. [153]

F.3. Allgemeine Probleme bei der Speziesanalytik

Bei der Speziesanalytik ist grundsätzlich zwischen der Frage nach Effekten einzelner Spezies oder Speziesgruppen auf definierte Systeme und der Charakterisierung von Spezies in situ zu unterscheiden. Dabei müssen zuerst die allgemeinen Anforderungen an die Elementspurenanalytik erfüllt werden, d.h. die jeweiligen Proben und das verwendete Detektionssystem sollten verträglich sein und müssen eventuell angepasst werden, bevor ein weiteres Vorgehen in der zugrunde liegenden Fragestellung möglich ist. Für den Fall der in-situ-Charakterisierung von Spezies ist deren weitgehende Erhaltung im ursprünglichen Zustand Voraussetzung. Dies kann sich im Einzelfall als sehr schwierig darstellen, schließlich wird jeder Eingriff in ein dynamisches System von konjugierten Elementspezies zwangsläufig zu Störungen der nativen Verteilung führen und somit die Ermittlung des Ausgangszustands unmöglich machen. Die Aufgabe des Analytikers ist es, diese Veränderungen so gering wie möglich zu halten oder zu entscheiden, welche Art von Veränderungen in Abhängigkeit von der Aufgabenstellung noch akzeptiert werden kann. Hierbei führt nur ein Vergleich von mindestens zwei Verfahren zu sinnvollen Ergebnissen. Die Minimierung von möglichen Speziesumwandlungen zieht sich durch den kompletten Ablauf der analytischen Messmethode. Dabei sollte neben den allgemeinen Problemen der Spurenanalytik, wie z.B. der repräsentativen Probenahme, der Kontaminations- und Verschleppungsgefahr, in der Speziesanalyse zusätzlich auf folgende Schwierigkeiten geachtet werden:

F.3.1. Störungen der chemischen Gleichgewichte

Die labilen chemischen Gleichgewichte, denen die Spezies unterliegen, werden während des analytischen Prozesses von der Probenahme bis zur Messung von diversen Faktoren beeinflusst. Beispielsweise sollte die Probenahme unter Berücksichtigung der vermuteten Spezies und der diese umgebende Matrix erfolgen. So sollten z.B. Gleichgewichte zwischen flüssiger und fester Phase nicht gestört werden, ebenso können Temperaturschwankungen die meist labilen Gleichgewichte verschieben. Neben der Art der Probenahme ist auch deren Reproduzierbarkeit für eine erfolgreiche Speziierung erforderlich. Auch die Lagerung der Proben sollte eine möglichst geringe Verfälschung der Resultate zur Folge haben, dabei bietet sich die Lagerung unter Ausschluss von Licht, Sauerstoff und Mikroorganismen an. Bei festen Umweltproben kann z.B. eine Gefriertrocknung bis ca. -40°C , bei biologischen Proben nur eine Schockgefrierung und Lagerung in flüssigem Stickstoff bei -196°C eine Stabilisierung der Gleichgewichte garantieren. Eine längere Lagerung sollte aber nichtsdestotrotz unterbleiben, da lange Lagerzeiten zu Verlusten oder Abbaureaktionen führen können. Die Probenvorbereitung in der Speziesanalytik sollte unter denselben Gesichtspunkten vorgenommen werden, wie sie auch in der konventionellen Analytik notwendig sind. Jegliche Kontamination kann zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes führen, auch wenn diese vordergründig betrachtet den Analyten und seine Spezies nicht betreffen. So sollte der Kontakt mit porösen oder metallhaltigen Werkstoffen verhindert werden, da diese wegen der gesteigerten Reaktionsmöglichkeiten an den Oberflächen in die Gleichgewichte eingreifen könnten. Auch die Konstanz von pH-Wert, Ionenstärke und Redoxbedingungen ist von Relevanz, wenn auch schwer durchführbar. [153-54]

F.3.2. Isolierung der Spezies

Die meisten in der Speziesanalytik angewendeten Verfahren erfordern eine Abtrennung der Matrix sowie eine Separierung der Spezies; dies ist als Eingriff in die Gleichgewichte des Systems zu werten, die eine Artefaktbildung zur Folge haben kann; als Beispiel kann man die Umwandlung von Hg-, Sn- oder As-Organen auf der GC-Säule heranziehen. Der Einsatz von Standards, welche die gesamte Analyseprozedur durchlaufen, kann darüber eventuell Klärung verschaffen. Weiterhin ist bei komplexen Matrizes die Isolierung der Komponenten problematisch. Im Idealfall sollten alle zu untersuchenden Spezies komplett oder zumindest

reproduzierbar abgetrennt werden, damit keinerlei Verschiebungen in der Speziesverteilung oder sonstige Fehlinterpretationen auftreten. [153,154]

F.3.3. Empfindliche Bestimmungen

Häufig liegt bereits der Gesamtgehalt der Analyten in Umweltmatrizes im Spurenbereich oder tiefer. Dieser Gesamtgehalt wird für die Spezierung nochmals in mehrere Fraktionen aufgeteilt, so dass hier große Anforderungen an eine empfindliche Detektion gestellt werden. Oft bietet sich zur Untersuchung eines analytischen Problems nur eine einzige Methode an, wodurch die Beurteilung und Validierung der Messergebnisse erschwert wird.

F.3.4. Standardmaterialien

Ähnlich Probleme treten bei den Standardmaterialien bzw. -lösungen auf. Sie werden bei der Verwendung von elementspezifischen Detektoren zur Kalibration benötigt. Da während des Analysevorganges die Speziesinformation der Probe komplett verloren geht, muss die Zuordnung der Spezies über einen Abgleich mit Vergleichssubstanzen vorgenommen werden, um Zuordnungsfehlern vorzubeugen. Allerdings sind auch solche Standards kommerziell nur in Ausnahmefällen erhältlich, und ihre Synthese gestaltet sich oft kompliziert oder undurchführbar, wie dies z.B. bis heute bei $(\text{CH}_3)_2\text{Sb}(\text{OH})_3$ der Fall ist. [137,154]

F.3.5. Zertifizierte Referenzmaterialien

Neben dem Vergleich mit unabhängigen Methoden kann zur Validierung von Analysemethoden auch die Messung von Referenzmaterialien eingesetzt werden. Auf diese Möglichkeit kann man jedoch im Falle der Speziesanalyse nur sehr selten zurückgreifen, meist nur bei bereits gut untersuchten Anwendungsfällen wie z.B. bei Organozinnverbindungen. Die Herstellung solcher Referenzmaterialien ist aus genannten Gründen schwierig und meist unmöglich. Eine Möglichkeit, dieses Manko zu umgehen, wäre die Durchführung von Ringversuchen, was jedoch wiederum voraussetzt, dass die bestehende Problematik bereits häufiger bearbeitet wurde; dies ist jedoch bei der Speziesanalyse aufgrund der Mannigfaltigkeit der möglichen Fragestellungen selten gegeben.

F.4. Methoden der Speziesanalytik

Wie bereits dargestellt, erfordert die Speziesanalyse einerseits einen möglichst geringen Eingriff der Probenahme, -aufarbeitung und Messung in die Gleichgewichte, denen die Spezies unterliegen, andererseits ist aber zur Zeit die Verwendung von lediglich element-, nicht aber speziesspezifischen Detektoren notwendig, da die untersuchten Stoffe oft nur in sehr geringen Konzentration auftreten. Prinzipiell unterscheidet man in der Speziesanalytik drei methodische Gruppen:

F.4.1. Direkte Methoden

Hier erfolgt die Bestimmung der Speziesinformation ohne vorgeschaltete Trennung und damit praktisch ohne Eingriff in die Gleichgewichtsprozesse innerhalb der Probe. Zu den direkten, speziessensitiven Methoden gehören die Kernresonanzspektroskopie (NMR), die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) und Röntgenmethoden, mit denen nicht nur elementspezifisch quantifiziert, sondern auch die chemische Umgebung analysiert werden kann. Allerdings haben die meisten direkten Methoden den Nachteil, nicht empfindlich genug zu sein, um für die Untersuchung von Realproben eingesetzt werden zu können, daher ist ihre Anwendung begrenzt. [134]

F.4.2. Kopplungstechniken

Innerhalb der Speziesanalytik nehmen die Kopplungstechniken seit einiger Zeit einen großen Raum ein, da der analytische Prozess normalerweise eine Trenn- und eine Detektionsphase beinhaltet. Dabei sind Offline-Kopplungen, bei denen die einzelnen Fraktionen gesammelt und in einem separaten Schritt detektiert werden, von Online-Kopplungen, bei denen Trennung und Detektion innerhalb eines Prozesses in einem geschlossenen System durchgeführt werden, zu unterscheiden. Für die Trennungsphase kommen neben chromatographischen Verfahren, wie z.B. der HPLC, GC oder IC auch elektrochemische Verfahren wie die Polarographie und die Kapillarelektrophorese (HPCE) zum Einsatz. Für die Detektion wiederum sind dies elementspezifische Methoden wie ICP-MS, ICP-AES oder AAS. In dieser Arbeit werden verschiedene chromatographische Methoden zur Trennung und die ICP-MS oder -AES zur Detektion eingesetzt.

F.4.3. Theoretische Methoden

Es besteht die Möglichkeit, die Speziesverteilung realer Proben im Computermodell mit Hilfe von thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten, Aktivitätskoeffizienten und weiteren Parametern zu simulieren. Damit kann im Idealfall ohne die Aufnahme von Messwerten das Verhalten bestimmter Moleküle vorhergesagt werden. Diesen Methoden kommt besonders in der Bodenkunde oder der Pflanzenphysiologie Bedeutung zu, wobei versucht wird, die Bioverfügbarkeit von Metallionen vorherzusagen. Allerdings darf dabei nicht außer acht geraten, dass die Matrizes im Umweltbereich sehr komplex sein können und die notwendigen Parameter nicht in ausreichender Zahl zur Verfügung stehen, so dass eine solche Berechnung oftmals nur eine Näherung darstellen kann. [134, 137] Aus diesen Gründen kamen in dieser Arbeit keine theoretischen Methoden zum Einsatz.

G. Herstellung von Mo (V)-Standards

Um eine chromatographische Trennung mehrerer Substanzen sinnvoll durchführen zu können, sollten die untersuchten Substanzen als isolierte Standards mit geprüfter Reinheit vorliegen, damit ihr Verhalten ohne störende Einflüsse beobachtet werden kann. Dies stellt für Mo (VI) kein Problem dar, da diese Oxidationsstufe recht stabil ist und für sie eine Vielzahl an Verbindungen kommerziell erhältlich sind, welche als Standard eingesetzt werden können. Mit dem Mo (V) verhält es sich anders. Es gibt nur wenige Verbindungen im Handel, und diese sind oft schwer zu handhaben; MoCl_5 gibt z.B. bei Zugabe von Wasser unter heftiger Reaktion HCl ab und reagiert dabei zum MoOCl_3 , welches dann wiederum recht instabil ist. Außerdem muss die stark saure Lösung oftmals erst wieder neutralisiert werden, um entsprechend einsetzbar zu sein. Daraus folgt, dass Standards aus dieser Verbindung nicht herstellbar sind, da der Mo (V)-Gehalt unklar ist. Die verwendeten Mo (V)-Standards müssen daher durch Reduktion einer Mo (VI)-Lösung hergestellt werden. Für eine Standardherstellung ergeben sich zwei Möglichkeiten, einmal die elektrolytische Reduktion oder die unter Einsatz eines Reduktionsmittels.

G.1. Elektrolytische Reduktion

Mo (VI) lässt sich unter Verwendung von diversen Edelmetallelektroden zu Mo (V) und Mo (III) reduzieren. Hier wurden lediglich Platinelektroden eingesetzt. Da MoO_4^{2-} nur in sauren Medien reduzierbar ist, muss zur Reaktionslösung Säure gegeben werden. [8] Der Reduktionsverlauf hängt auch stark der Art der verwendeten Säure und ihrer Konzentration ab. Der Verlauf der Reduktion wird mit Hilfe von Potentialmessungen und Aufstellung von Zeit-Potentialkurven (bei konstanter Stromdichte) sowie von Stromdichte-Potentialkurven verfolgt. Zunächst sollen aber die in Salz- und Schwefelsäure möglichen Reduktionen und deren Verlauf dargestellt werden, bevor dann eine Beschreibung der hier durchgeführten Reaktionen erfolgt.

G.1.2. Salzsäure

Der Reduktionsverlauf zeigt, dass an platinierter Platindrahtnetzelektrode beim Übergang Mo (VI)→Mo (V) eine Polarisation auftritt, die mit sinkender Acidität der Lösung abnimmt. Die Reduktion Mo (V)→Mo (III) verläuft in 8 molarer HCl -Lösung ohne besondere Hemmungen

und führt zur roten Mo (III)-Lösung. In HCl (2 mol/L) entsteht kein Mo (III), sondern es tritt sofort quantitative Wasserstoffentwicklung ein, was sich auch aus einem Vergleich der gegenseitigen Lage des Ruhepotentials von Mo (III) (grün), welches sich bei dieser Säurekonzentration bilden müsste, und demjenigen des Wasserstoffs an platinierter Elektrode ergibt. In 4 mol/L HCl-Lösung liegen die Potentiale zunächst ähnlich wie in 8 mol/L HCl, sie sinken jedoch dann auf unedlere Werte herab bis zur Wasserstoffentwicklung.

An glatter Platindrahtnetzelektrode tritt in 8 molarer HCl-Lösung bei der Reduktion Mo (VI)→Mo (V) eine sehr starke Polarisierung auf, die aber nicht wie an der platinieren Elektrode ihre Ursache in Veränderungen der Lösung hat, sondern auf Änderungen der Elektrode zurückgeführt werden muss (Diaphragmenbildung). Eine Erhöhung der Temperatur hat die Herabsetzung der Polarisierung zur Folge. Beim Übergang Mo (V)→Mo (III) tritt nur eine geringe Polarisierung auf und führt zur roten Mo (III)-Lösung. In 2 molarer und noch weniger konzentrierter Lösung ist der Reduktionsverlauf sehr verwickelt; es treten abwechselnd sehr starke Polarisierungs- und Depolarisationserscheinungen auf, was auf Diaphragmenbildung sowie auf Bildung einer blauen, den Strom leitenden Verbindung beruht ("Molybdänblau"). [113-115]

G.1.3. Schwefelsäure

An einer glatten Platinelektrode verläuft die Reduktion ähnlich wie in salzsaurer Lösung. In 4 molarer schwefelsaurer Lösung bilden sich an der Kathode sofort dunkelblaue Schlieren; in normal saurer Lösung bedeckt sich die Kathode mit einem blauen Niederschlag von Molybdänblau. Die blaue Färbung verschwindet bei Erreichen der fünfwertigen Stufe, was nicht verwundert, da Molybdänblau ja eine gemischtvalente Verbindung ist, die bei vollständiger Reduktion des Mo (VI) nicht mehr auftreten kann. Bei allen Säurekonzentrationen ist die zur fünfwertigen Stufe reduzierte Lösung tief dunkelbraun. Bei weiterer Reduktion bildet sich in allen Lösungen der verschiedensten Säurekonzentrationen (0,5 bis 4 mol/L) stets primär eine grüne Mo (III)-Lösung; sie ist jedoch auch hier unbeständig. Der Übergang Mo (VI)→Mo (V) zeigt in 4 molarer schwefelsaurer Lösung eine wesentlich geringere Polarisierung als in 8 oder 4 molarer salzsaurer Lösung bei gleichen Stromdichten. In schwach schwefelsaurer Lösung tritt, ähnlich wie in der salzsauren, abwechselnd Polarisierung und Depolarisierung auf. Die Reduktion Mo (V)→Mo (III) verläuft bei allen Schwefelsäurekonzentrationen wie in verdünnter salzsaurer Lösung. [113-115] In Abb. G.1 ist der Potentialverlauf bei der Verwendung von Salz- und Schwefelsäure dargestellt.

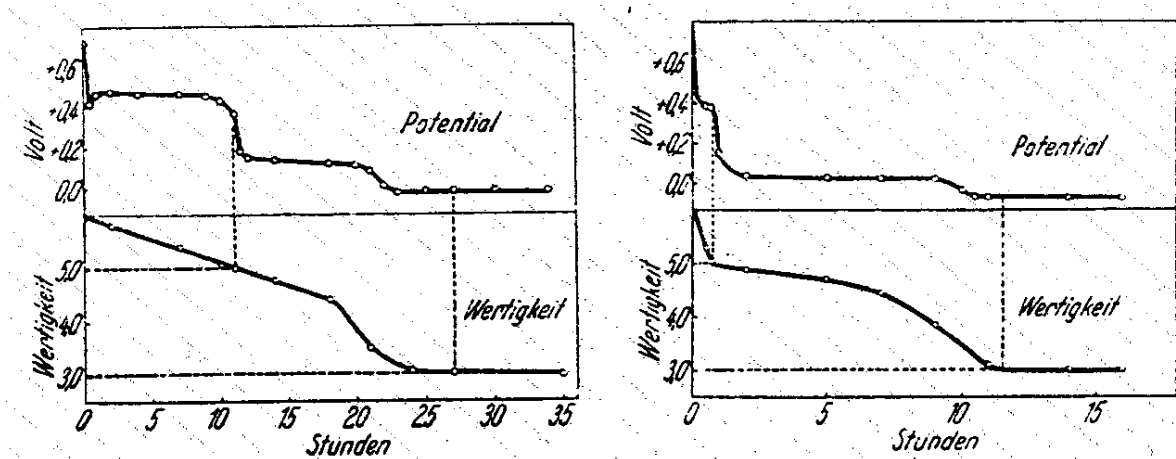


Abb. G. 1: Elektrolytische Reduktion von Mo(VI) [113]

linke Abb.: H₂SO₄ (5 mol/L)

rechte Abb.: HCl (3 mol/L)

G.1.4. Durchführung der Reduktion

Es wurden mehrere Ansätze entsprechend der dargestellten Möglichkeiten ausgeführt, von denen allerdings die meisten nur geringe Ausbeuten lieferten. Der verwendete Reaktionsaufbau ist aus Abb. G.2 erkenntlich.

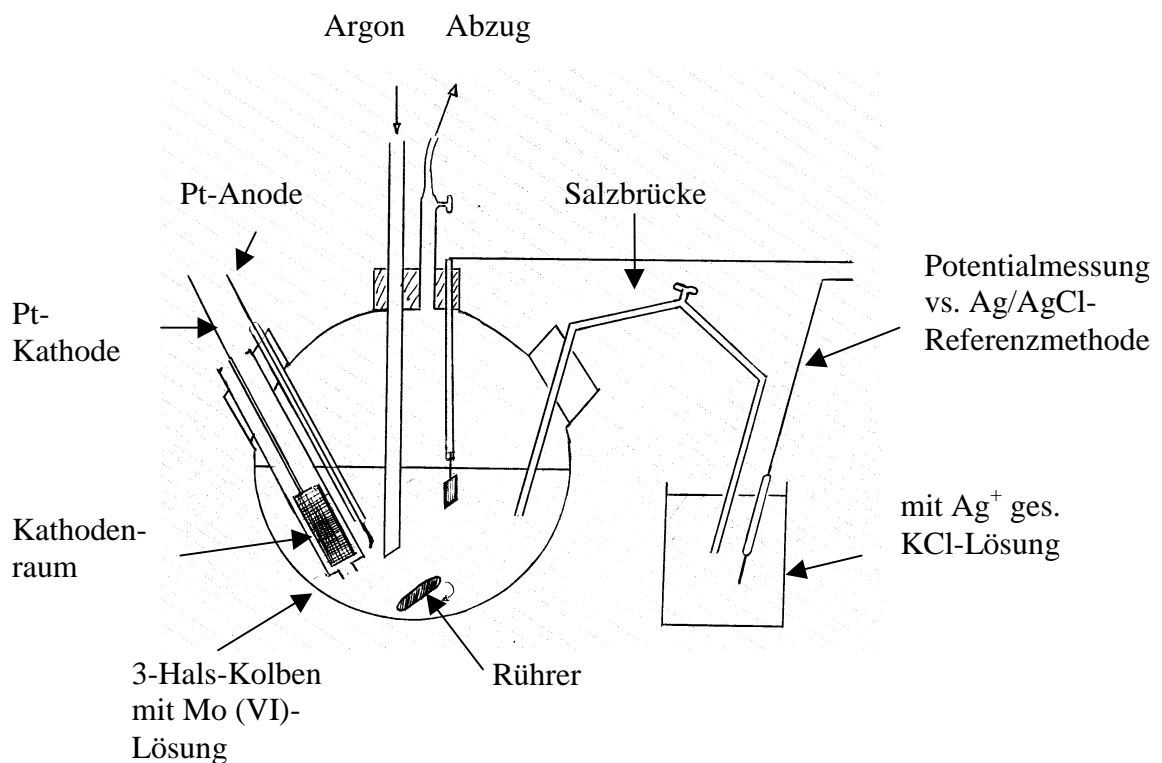


Abb. G.2: Skizze des Versuchsaufbaus zur Mo-Reduktion

Bei der durchgeführten Reduktion kamen 600 mL einer Lösung von 25 mmol/L Natriummolybdat-Dihydrat zum Einsatz, die mit einer 0,5 molaren Schwefelsäure über 9 Stunden bei einer Vorgabespannung von 5 V elektrolysiert wurde. Es bildet sich eine rot-bräunliche Lösung. Die anschließende mehrmalige Titration mit Kaliumpermanganat (2,5 mmol/L) ergab, dass die Reaktion vollständig abgelaufen war. Wichtig bei der Ausführung einer solchen Reduktion ist die fortlaufende Kontrolle des Potentialverlaufs, um eine Reduktion zu Mo (III) zu unterbinden. Der beim vollständigen Umsatz des Mo (VI) auftretende Potentialsprung gibt einen deutlichen Hinweis auf das Ende der Reaktion.

Die Aufbewahrung der Lösung erfolgte im Reaktionskolben, welcher nach der Reaktion mit Argon gespült und befüllt wurde, um so eine Oxidation des Mo (V) durch Luftsauerstoff zu verhindern. Das dies zumindest für einen kürzeren Zeitraum erfolgreich war, ist aus Abb. G.4 entnehmbar.

G.2. Reduktion mit Ti (III)

Der Nachteil der oben dargestellten Reduktion ist der apparative und zeitliche Aufwand. Von daher wäre eine einfach und schnell durchführbare Reduktionsmethode wünschenswert, mit der häufiger ein frischer Standard hergestellt werden könnte. Als Reduktionsmittel für Mo (VI) bietet sich Ti (III) mit einem Standardpotential von + 0,099 V ($\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$) an, welches auch lediglich in der Lage ist, die fünfwertige Stufe des Molybdäns zu erreichen, dieses aber nicht mehr zu Mo (III) weiterreduziert. Die erste Stufe dieser Reduktionskette ($\text{Mo (VI)} \rightarrow \text{Mo (V)}$) besitzt ein Standardpotential von + 0,06 V; dies ist zwar bereits negativer als das des Ti (III), aber durch einen Überschuss des letzteren ist ein vollständiger Ablauf dieser Reaktion erreichbar. Die zweite Stufe ($\text{Mo (V)} \rightarrow \text{Mo (III)}$) dagegen ist mit - 0,29 V bereits zu negativ, um ablaufen zu können. [2] Ein weiteres Argument für den Einsatz von Ti (III) ist, dass hier eine Ein-Elektronen-Reduktion zugrunde liegt, welche nur selten kinetisch gehemmt sind. [69] Um die Vollständigkeit der Reduktion zu überprüfen, kann hier nicht einfach mit einem Oxidationsmittel titriert werden, da damit ja auch nicht abreagiertes Ti (III) erfasst würde. Über den Umweg der Photometrie ist jedoch der Reaktionsverlauf verfolgbar. Die Absorptionsspektren von Mo (VI) und Mo (V) sind in Abb. 3 dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass Mo (V) eine Absorptionsbande bei ca. 320 nm besitzt, während Mo (VI) hier keine Absorption zeigt. Mit Hilfe der Extinktion auf dieser Wellenlänge kann die Entstehung des Mo (V) verfolgt werden. Ein nach der Reaktion aufgenommenes Spektrum

zeigt an, dass vom Ti keine diesbezüglichen Störungen ausgehen. Es ist zu beobachten, dass die Reduktion schon nach einer Zeit von 2 min vollständig abgelaufen ist.

Ein Nachteil dieser Methode ist allerdings, dass der erzeugte Mo (V)-Standard nun auch noch Ti-Ionen enthält, die einen Einfluss auf die Gleichgewichte in der chromatographischen Trennung haben könnten. Die in der Lösung vorliegenden Molybdate können z.T. hoch

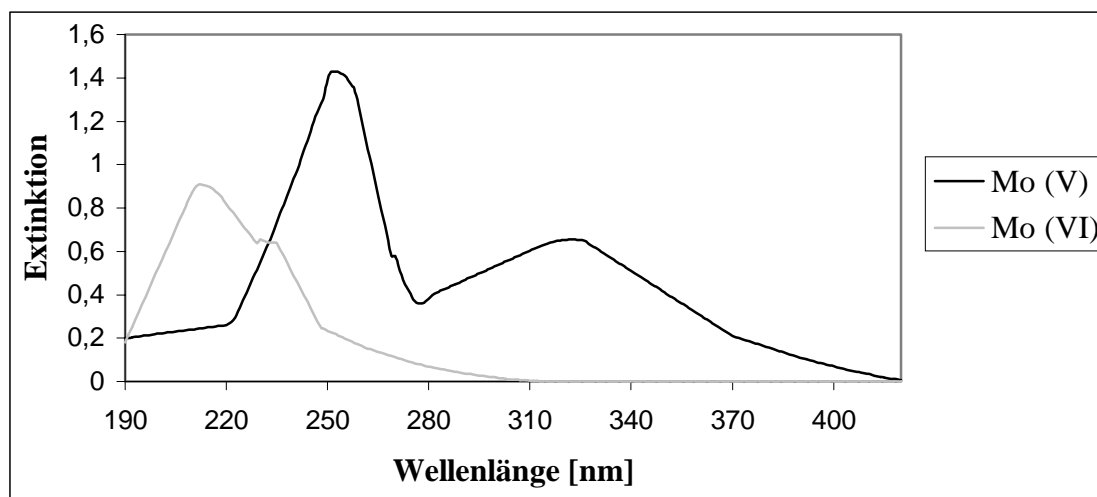


Abb. G.3: Absorptionsspektren von Mo (VI) und Mo (V), 10^{-4} mol/L Na-Molybdat [102]

geladen sein, was die Anlagerung von Kationen aller Art zur Folge haben könnte. Die Molybdate wären dadurch in der Lage, ihre Ladung teilweise auszugleichen, was natürlich einen Einfluss auf ihre Affinität zu den Austauscherguppen und somit letztlich auf ihr chromatographisches Verhalten hat. [32,33] Ein weiterer Nachteil ist der, dass überschüssiges Ti (III) nach einiger Zeit durch Luftsauerstoff oxidiert wird und dann als Ti (IV) ausfällt, was natürlich die Brauchbarkeit des Standards beeinträchtigt, da eventuell in die Säule geratene kleine Kristalle zu Verstopfungen führen können. Dem kann man dadurch abhelfen, dass täglich ein frischer Mo (V)-Standard angesetzt wird. Da ein Zusatz von leicht überstöchiometrischen Mengen (ca. 10 %) von Ti (III) ausreicht, um Mo (VI) vollständig zu reduzieren, sollte diese Menge auch nicht überschritten werden, um keine unnötigen Störungen hervorzurufen.

Die Stabilität des Mo (V)-Standards ist in diesem Zusammenhang interessant, vor allem auch deshalb, da bei einer sehr geringen Redoxstabilität von Mo (V) dessen Bestimmung in Umweltproben wenig sinnvoll wäre, da dieses sofort einer Oxidation unterliegen würde. Als Kriterium für diese Stabilität wurde der Mo (VI)-Gehalt des Standards herangezogen, welcher durch den Einfluss von Luftsauerstoff erhöht wird. Dieser wurde anhand der in Kap. J. dargestellten Methode ermittelt. Verglichen werden dabei ein aus MoCl_5 hergestellter

Standard, der elektrolytisch erzeugt (mit / ohne Schutzgas) und der mittels Ti (III) reduziert. Das Fortlaufen der Oxidationsreaktion ist im Abb. G.4 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass der unter Schutzgas (Argon) aufgewahrte Standard im beobachteten Zeitraum keiner Oxidation unterliegt; auch beim mit Ti (III) erzeugten Mo (V) setzt die Oxidation erst zu dem Zeitpunkt ein, als im Gefäß ein Niederschlag von Ti (IV) zu verzeichnen

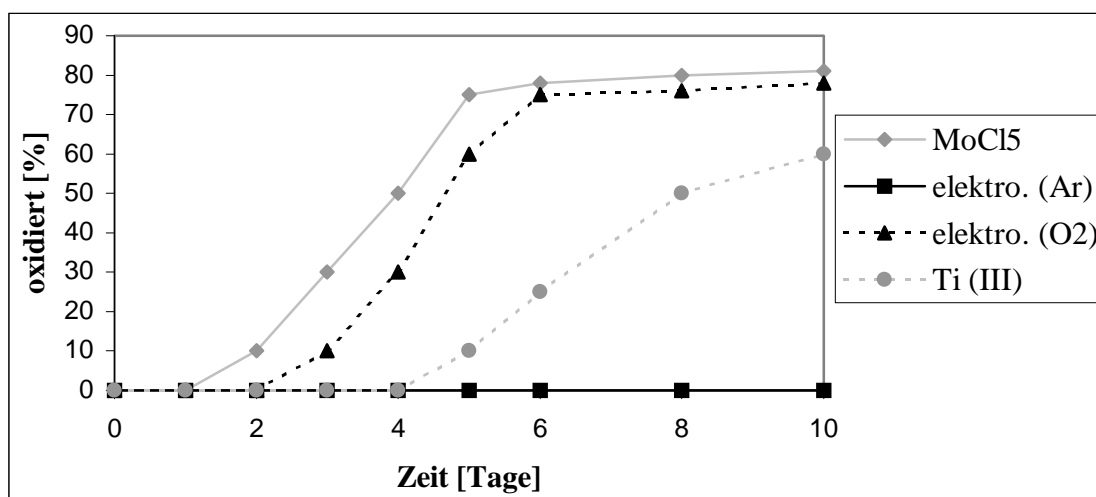


Abb. G.4: Prozentualer Anteil von zu Mo (VI) reduziertem Mo (V) in verschiedenen Mo (V)-Standards

ist. Auffällig dabei ist, dass der auf elektrolytischem Wege hergestellte Standard auch unter Lufteinfluss langsamer oxidiert wird als der aus MoCl_5 gewonnene. Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass der Schwefelsäurezusatz bei der Elektrolyse einen stabilisierenden Einfluss auf Mo (V) ausübt.

Die eingesetzten Standards weisen also eine gewisse Stabilität auf, die von den weiteren Lösungsbestandteilen abhängig ist. Dies spricht für das Vorhandensein von Mo (V)-Verbindungen auch in Umweltproben. Zum einen entsteht ein großer Anteil des gefundenen Molybdäns aus der Verwitterung von Gesteinen, in denen Mo auch in niedrigeren Oxidationsstufen vorkommt, wie z.B. dem Molybdänit MoS_2 . Bei der Verwitterung dieser Mineralien ist eine schrittweise Oxidation zu erwarten, so dass dabei Mo (V) entstehen kann. Dieses kann dann zum anderen von der Vielzahl an organischen Komplexbildnern, die im Boden vorkommen, stabilisiert werden; so ist beispielsweise $\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8^{3-}$ sogar gegen Permanganat beständig. [69] Weiterhin kommt im Boden und anderen Umweltkompartimenten auch eine Reihe von oxidierbaren Substanzen vor, die wiederum Mo (VI) zur fünfwertigen Stufe reduzieren können. Somit ist für eine Stabilisierung von Mo (V) in Umweltproben gesorgt, auch wenn diese Spezies in einfacher wässriger Lösung recht instabil ist.

G.3. Zusammenfassung

Der für die Entwicklung einer chromatographischen Trennung notwendige Mo (V)-Standard ist über diverse Methoden herstellbar. Der zeitlich und apparativ aufwendigere Weg ist die Elektrolyse von Mo (VI) in schwefelsaurer Lösung unter Einsatz von Platinelektroden. Einfacher und schneller ist dagegen die in-situ-Verwendung eines Reduktionsmittels; dafür erscheint Ti (III) optimal, da es Mo (VI) quantitativ zu Mo (V) zu reduzieren vermag. Die dann ebenfalls in der Lösung vorliegenden Ti-Ionen hatten keinen nachweisbaren Einfluss auf die chromatographischen Eigenschaften des Mo (V), welches in den nachfolgenden Kapiteln I.-K. beschrieben wird. Die mit einem leichten Überschuss an Ti (III) versehenen Lösungen waren über mehrere Tage stabil, nichtsdestotrotz erscheint es sinnvoll, den Mo (V)-Standard täglich frisch anzusetzen.

H. Ultraschallzerstäuber mit Desolvator/Kondensor-System

Der Ultraschallzerstäuber (USN) gehört zu den hoch effektiven Zerstäubern, er zeichnet sich durch eine Aerosolausbeute von bis zu 50 % aus und entgegnet somit dem großen Problem vieler herkömmlicher Zerstäuber, die nur einen Anteil von ca. 2-5 % der Analysenlösung in das Plasma und somit zur Detektion bringen. Allerdings steigt nicht nur die erwünschte Analytausbeute, sondern auch die unerwünschte Matrixausbeute an. Es ergeben sich also keine Verbesserungen für das Signal-Untergrund-Verhältnis. [133] Bei der Verwendung von Plasma-Detektoren darf aber der Matrixeintrag in das Plasma nicht wesentlich über den Wert gesteigert werden, der durch herkömmliche Zerstäuber erreicht wird, da anderenfalls dessen Stabilität beeinträchtigt wird. Zur Reduzierung der Wasserfracht oder des Anteils von flüchtigen organischen Bestandteilen ist der Einsatz von hocheffektiven Zerstäubern nur in Kombination mit einem Desolvator/Kondensor-System oder der Membrantechnik möglich. In einem Desolvator wird das Probenaerosol aufgeheizt und anschließend in eine Kühlfalle, den Kondensor, geführt. Hier scheiden sich bevorzugt die Komponenten ab, die mit einem Dampfdruck vorliegen, der größer ist als der Sättigungsdampfdruck der Komponente bei der tiefen Temperatur des Kondensors. In der Heizstrecke werden also die vom Zerstäuber generierten Tröpfchen verdampft, um danach in der Kühlstrecke wieder kondensiert und letztendlich abgeschieden zu werden. Dabei werden die im Aerosol gelösten Salzpartikel nicht mitkondensiert, sie werden vom durchtretenden Argonstrom (oder von nicht kondensierter Feuchtigkeit) mitgerissen und gelangen so in die Plasmafackel. Dieses System separiert also den Analyten zuerst von seiner Matrix, um dann letztere aus dem Probengasstrom zu entfernen. Die Trocknung entzieht dem System hauptsächlich Wasser oder ganz allgemein die Bestandteile, die im Kondensor in hoher Konzentration vorliegen. Das trifft generell auf die Matrixbestandteile zu, so dass insgesamt eine Anreicherung des Analyten stattfindet.

Ein sich daraus ergebender Vorteil dieser Matrixabscheidung ist der, dass sie es ermöglicht, Probelösungen mit einem hohen Organikanteil direkt zu analysieren. Dies ist bei der Verwendung von Zerstäubern ohne Matrixabreicherung deshalb problematisch, da ein Großteil der Plasmaenergie für die Anregung des in großer Menge vorhandenen Kohlenstoffs verwendet wird. Dies kann nicht nur zur Instabilität, sondern auch zum völligen Erlöschen des Plasmas führen; beim hier verwendeten Gerät war dafür bereits ein Organikanteil von ca. 4-5 % ausreichend. Die Abreicherung der Matrix kann dieses Problem entschärfen, auch wenn es

damit immer noch nicht möglich sein dürfte, organische Lösungen von über 15 % zu analysieren. Das Maß der Abreicherung des Organikanteils einer Lösung hängt u.a. vom Siedepunkt der organischen Substanz ab. Bei Desolvatortemperaturen zwischen 80 und 110°C ist eine vollständige Verdampfung des Lösungsmittels in der Kürze der Verweildauer nicht möglich, je höher der Dampfdruck jedoch steigt, desto mehr dieser Verbindung wird hier von den Aerosoltröpfchen abgetrennt und kann im Kondensator endgültig entfernt werden.

Ein Nachteil dieses Systems ist die längere Wegstrecke, die das Aerosol nach der Zerstäubung bis zum Plasma zurückzulegen hat. Hier kann es leicht zu Ablagerungen an den Leitungswänden kommen, die dann Memoryeffekte hervorrufen können. Außerdem werden chromatographisch erzeugte Analytsignale stark in die Breite gezogen, so dass die durch Einsatz dieses Systems ermöglichte Verbesserung der Nachweisgrenzen teilweise wieder aufgehoben wird.

H.1. Optimierung des Desolvator/Kondensator-Systems

Um den USN möglichst effektiv zu betreiben, ist eine Optimierung diverser Komponenten und Parameter notwendig. Dies sind die zugeführte Analytmenge, die Desolvator- und die Kondensortemperatur. Es wurde jeweils eine wässrige Lösung mit 20 mg/L Mo zugeführt und dann die Signalintensität verfolgt.

H.1.1. Optimierung der zugeführten Analytmenge

Einer der Vorteile des USN liegt in seiner hohen Aerosolausbeute. Fraglich ist, ob diese Ausbeute auch bei einer hohen Probenzufuhr bestehen bleibt oder ob diese ab einer bestimmten zerstäubten Menge Probelösung immer weiter absinkt. Interessant ist auch zu wissen, ob eine untere Grenze für die zugeführte Probenmenge existiert, ab der die Schwankungen des transienten Messsignals aufgrund der zunehmend diskontinuierlichen Probenzufuhr zu stark werden. Die Förderung der Probenlösung erfolgt zwar kontinuierlich mittels einer HPLC-Pumpe, der Auftrag ersterer auf das Zerstäuberplättchen wird jedoch dadurch diskontinuierlich, dass sich erst ein größeres Tröpfchen an der Kapillarenspitze gebildet haben muss, bevor dieses auf das Plättchen tropft. Bei niedriger Zufuhrate geschieht ein solches Abtropfen etwa sekundlich, was bedeutet, dass kurz vor dem Auftreffen des nächsten Tropfens der letzte bereits zerstäubt ist und die Aerosolproduktion kurzzeitig stockt. Dieser Effekt erzeugt größere Untergrundschwankungen, darüber hinaus ist ein Leerlaufen

des Zerstäubers unbedingt zu vermeiden, da das Zerstäuberplättchen irreversiblen Schaden nehmen kann. Der Hersteller empfiehlt daher eine Probenezufuhr rate von über 0,6 mL/min.

Die Probenezufuhr rate wurde hier zwischen 0,6 und 1,2 mL/min variiert; die sich ergebenden Signalintensitäten können aus Abb. H.1 entnommen werden.

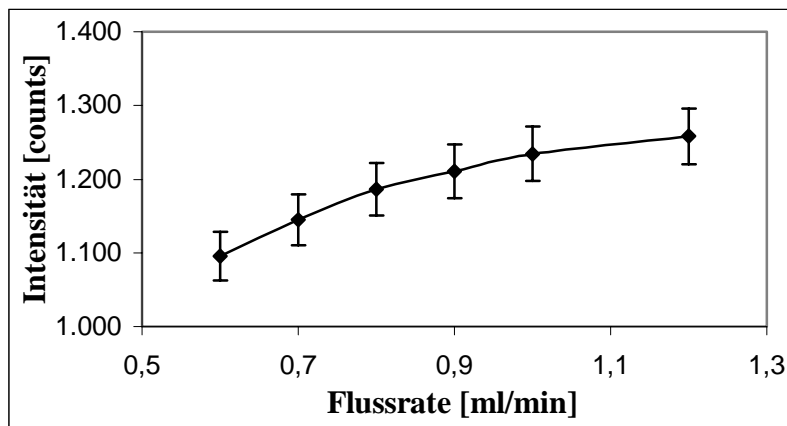


Abb. H.1: Signalintensität bei verschiedenen Probenezufuhr rates

Es zeigt sich, dass ein Zusammenhang zwischen der zugeführten Probemenge und der entstehenden Aerosolmenge besteht. Mit der zerstäubten Menge an Probe steigt auch die ins Plasma eingebrachte Analytmenge an. In Rahmen dieser Versuchsreihe konnte kein Punkt gefunden werden, ab dem keine Steigerung der Aerosolmenge mehr zu verzeichnen wäre. Probenezufuhr rates von mehr als 1,5 mL/min wurden deshalb nicht untersucht, da eine solche Menge von den verwendeten HPLC-Säulen aufgrund zu hoher Staudrücke nicht mehr bewältigt werden kann und somit im Rahmen dieser Arbeit nicht von Interesse war. Lediglich die verwendeten Anionenaustauschersäulen wurden mit höheren Flussraten betrieben, bei ihnen war allerdings der Einsatz eines organikhaltigen Eluenten wenig sinnvoll, was wiederum einen USN unnötig machte.

Eine höhere Flussrate kann also die Signalintensität erhöhen, aber gleichermaßen auch die des Untergrunds. Eine optimale Flussrate wäre also die, bei der die Signalschwankungen am geringsten sind. Hierzu wurde die Standardabweichung des Messsignals in Abhängigkeit von der Probenezufuhr rate ermittelt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abb. H.2 dargestellt.

Wie bereits erwartet sinkt die relative Standardabweichung bei größerem Probenezufuhr.

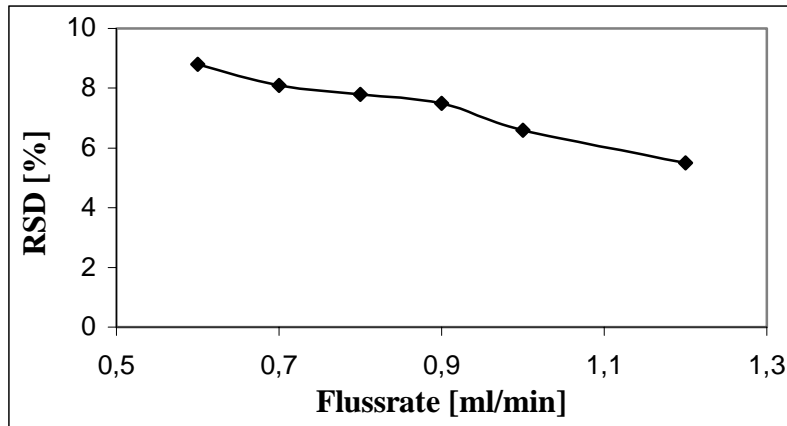


Abb. H.2: RSD des Messsignals in Abhängigkeit von der Probenzufuhrate

ist dadurch zu erklären, dass die Intervalle zwischen den einzelnen Abtropfereignissen am Zerstäuber immer kürzer werden und dadurch ein zunehmend kontinuierlicher Probenfluss erreicht wird.

H.1.2. Variation der Desolvatortemperatur

Der Desolvator ist für die Verdampfung der Aerosolteilchen verantwortlich. Es ist daher sinnvoll, daß seine Temperatur über dem Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels liegt, damit auf der relativ kurzen Strecke eine effektive Desolvatisierung stattfinden kann. In mehreren Versuchsreihen wurde die Signalintensität in Abhängigkeit von der Desolvatortemperatur (zwischen 77 und 113°C) untersucht, wobei auch die Kondensortemperatur variiert wurde. Einen Überblick über die Ergebnisse gibt Abb. H.3, zum Einsatz kam dabei eine wässrige Lösung von 20 mg/L Mo (VI).

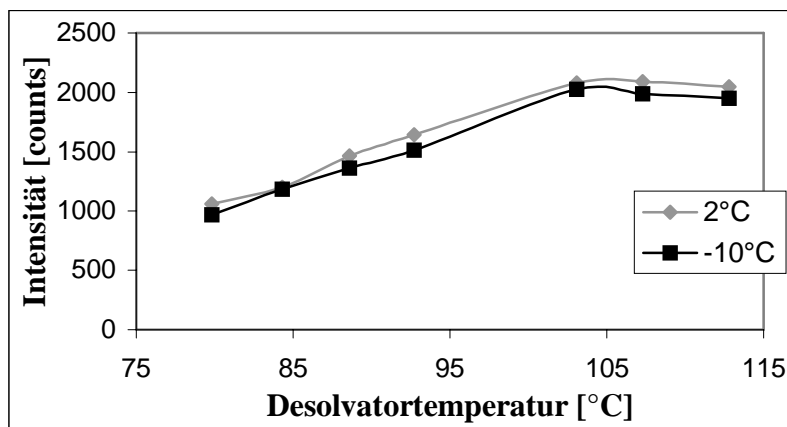


Abb. H.3: Signalintensität in Abhängigkeit von der Desolvatortemperatur; Kondensortemperatur +2 oder -10 °C

Hier ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Temperatur im Desolvator und der Signalintensität festzustellen, wobei eine höhere Temperatur auch eine höhere Analytmenge im Plasma nach sich zieht. Dies gilt jedoch nur bis zu einer Temperatur von ungefähr 105°C, darüber ist keine Steigerung mehr erkennbar. Erklärt werden kann dieses Phänomen dadurch, dass bei steigender Temperatur ein größerer Anteil des Lösungsmittels aus dem Probengasstrom entfernt wird und somit die Konzentration des Analyten ansteigt. Dass dieser Effekt ab 105°C nicht noch stärker auftritt, könnte daran liegen, dass bereits das gesamte Lösungsmittel verdampft wurde und somit keine Steigerung der Entwässerung mehr möglich ist. Ob dies in einer solch kurzen Zeit bei einer solch geringen Übertemperatur möglich ist, ist allerdings fraglich; der Inhalt der Desolvatoreinheit wird bei einem Gasstrom von 1 L/min in ca. einer Sekunde einmal ausgetauscht, und in dieser Zeit erscheint eine vollständige Desolvatisierung unwahrscheinlich. Ein anderer Erklärungsansatz könnte sein, dass der Gasraum bereits eine Sättigung bezüglich des Lösungsmittels erreicht hatte und damit keine weitere Verdampfung mehr möglich war. Erstaunlich ist, dass die Variation der Kondensortemperatur keinen oder nur einen geringen Einfluss zu haben scheint (siehe unten). Ein optimaler Betrieb des USN bezüglich der Desolvatoreinheit ist bei Temperaturen um 105°C möglich.

H.1.3. Variation der Kondensortemperatur

Der Kondensator ist für die Kondensation und Abscheidung des im Desolvator verdampften Lösungsmittels verantwortlich; zu einer Matrixabreicherung kann es hier deswegen kommen, da die Salzpartikel des Analyten hier nicht kondensiert und abgeschieden werden und somit im Probengasstrom verbleiben. Die Temperatur des Kondensators sollte daher möglichst niedrig gewählt sein, um eine möglichst vollständige Kondensation der Matrix zu bewirken und möglichst wenig davon in das Plasma gelangen zu lassen. Die Abhängigkeit der Signalintensität von der Kondensortemperatur wurde in mehreren Versuchsreihen untersucht, parallel dazu wurde auch die Desolvatortemperatur variiert. Die Ergebnisse sind in Abb. H.4 dargestellt.

Es kann kein Zusammenhang zwischen den beiden Parametern beobachtet werden, die Abweichungen liegen fast gänzlich im Bereich der Standardabweichung. Dies könnte daran liegen, dass die gewählten Temperaturen bereits so niedrig sind, dass sie zur vollständigen Kondensation des im Desolvator verdampften Lösemittels ausreichen und somit eine

Temperaturveränderung keine Auswirkung hat. Da diese Temperaturen mindestens 80°C

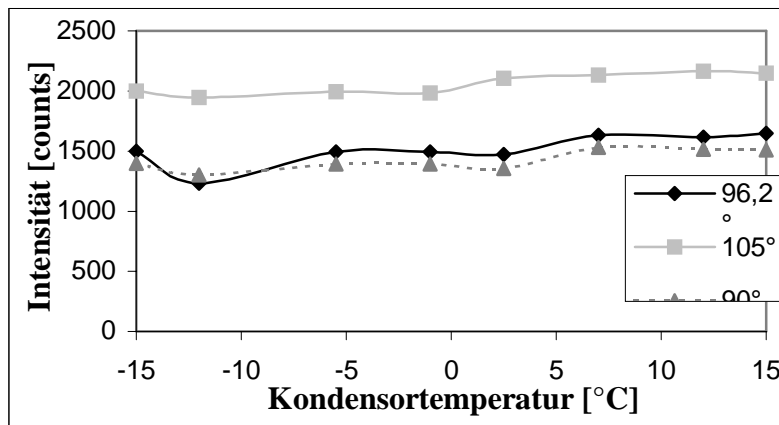


Abb. H.4: Signalintensität in Abhängigkeit von der Kondensortemperatur; Desolvatortemp. 90; 96,2 oder 105 °C

unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels liegen und darüber hinaus die Kühlstrecke des Kondensors länger ist als die Heizstrecke des Desolvators, erscheint dies durchaus realistisch. Dafür spricht auch die Tatsache, dass bei einer höheren Desolvatortemperatur, die mit einer größeren Menge eingebrachter verdampfter Matrix einhergeht, die ins Plasma geleitete Analytmenge bei allen Kondensortemperaturen konstant ist. Wäre die Abscheidung hier nicht komplett, so müsste bei einem größeren Matrixeintrag (höhere Desolvatortemperatur) die Analytmenge mit sinkender Kondensortemperatur ansteigen, da erst dann die nötige Kühlung vorhanden ist, um die gesamte Matrix abzuscheiden. Die Wahl der Kondensortemperatur besitzt somit nur einen sehr geringen Einfluss, für die weiteren Messungen wurde sie auf 3°C gesetzt.

H.2. Zusammenfassung

Die Betriebsparameter des USN wurden optimiert. Dazu wurden die Probenezufuhrmenge, die Desolvator- und die Kondensortemperatur variiert. Dabei konnte ermittelt werden, dass die in das Plasma eingebrachte Analytmenge mit der geförderten Probemenge ansteigt. Derselbe Trend ist bei einer Erhöhung der Desolvatortemperatur zu beobachten, während die Variation der Kondensortemperatur keinen Effekt zeigte. Als optimale Einstellung hat sich eine Desolvatortemperatur von 105°C und eine Kondensortemperatur von 3°C ergeben. Die Wahl der Flussrate der Probelösung ist nur im Rahmen der Belastbarkeit der vorgeschalteten Chromatographiesäulen möglich, dabei sollte jedoch eine Flußrate von 0,6 mL/min nicht

unterschritten werden, da sonst die Gefahr des Trockenlaufens des Zerstäuberplättchens besteht, was deren Zerstörung zur Folge haben könnte. Die in der Chromatographie üblichen Flussraten sind somit unproblematisch, eine Kopplung dieser Techniken mit dem USN ist daher möglich.

I. Molybdänspeziierung mittels Ionenchromatographie

I.1. Einleitung und Durchführung

Das Ziel dieser Arbeit ist, wie bereits in Kap. A. ausgeführt, die Bestimmung der Herkunft von in der Umwelt auftretenden Mo-Befunden. Einer der möglichen Wege, dies herauszufinden, wurde bereits in Kap. D. dargestellt, allerdings waren die verwendeten Messgeräte nicht empfindlich genug, um diesbezügliche Aussagen treffen zu können. Aus diesem Grund soll diese Fragestellung über den Ansatz der Speziesanalytik beleuchtet werden. Grundlage für diese Untersuchung ist die Überlegung, dass Molybdän von unterschiedlicher Herkunft auch in unterschiedlichen Formen vorliegen kann, sei es nun eine unterschiedliche Komplexierung bzw. Chelatisierung oder eine unterschiedliche Oxidationsstufe. Ein Molybdänmolekül, welches durch die allmähliche Verwitterung eines sulfidischen Gesteins in die Umwelt gelangt ist, sollte anders vorliegen als eines, welches nach dem Einfluss von hohen Temperaturen sowie von Reduktionsmitteln einen Molybdän verarbeitenden Betrieb verlässt. Dieses sollte nun wiederum unterscheidbar sein von den Mo-Emissionen aus Autoreifen. Folgt man der Einteilung der Elementspeziesarten aus Kap. F., so kann hier eine Unterscheidung sowohl nach Oxidationsstufen oder verschiedener molekularer Umgebung als auch nach der physikalischen Bindung durchgeführt werden. Der Einsatz von chromatographischen Trennmethode ist für den spezifischen Ansatz der Speziesanalytik sinnvoll, in dem die genaue chemische Form der Spezies betrachtet wird. Ziel der folgenden Messreihen ist die Unterscheidung von verschiedenen Oxidationsstufen des Mo. Da Mo (III) relativ instabil ist und Mo (IV) keine Chemie in wässriger Lösung aufweist, ist die Unterscheidung von Mo (V) und Mo (VI) das erste Ziel der Forschungsarbeit. Ersteres kann durch die Verwitterung von Molybdänit oder metallischem Mo entstanden sein, auch eine Reduktion durch Bakterien im Boden ist vorstellbar. Mo (VI) kann wiederum durch Kohleverbrennung oder sonstige oxidative Prozesse in die Umwelt gelangt sein. Die Unterscheidung dieser beiden kann über verschiedene Trenntechniken innerhalb der chromatographischen Methoden erreicht werden. Da die Konzentration von Mo in Umweltproben meist gering ist, wird zur Bestimmung dieser Gehalte ein sehr empfindlicher Detektor benötigt. Hier bietet sich die Kopplung der chromatographischen Trennung mit einem elementspezifischen Detektor wie etwa der ICP-AES oder -MS an. Der prinzipielle Aufbau der Messapparatur ist in Abb. I.1 dargestellt.

Als Pumpe kam eine Merck LaChrom L 7100 zum Einsatz. Der Injektor war ein six-port-Ventil der Firma Reodyne. Die Probenschleife hatte ein Volumen von 100 μL , die Flussrate betrug zwischen 0,5 und 2 mL/min, abhängig von der verwendeten Trennsäule.

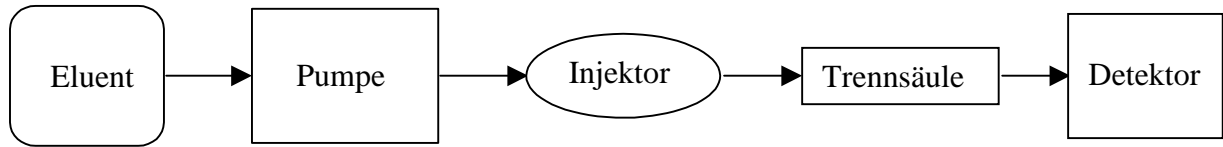


Abb. I.1: Aufbau der Messapparatur (Detektor: ICP-AES/-MS)

Der apparative Aufbau war für alle verwendeten chromatographischen Methoden gleich, lediglich die Trennsäule und der Eluent wurden variiert.

I.1.1. Durchführung der Trennung / Bedeutung der Nachelution

Bei allen nachfolgend behandelten Trennmethoden ist zu verzeichnen, dass der Analyt bei der Messung nicht vollständig eluiert wird, sondern ein teilweise beträchtlicher Anteil auf der Säule verbleibt. Dieses kann natürlich zu Störungen der nachfolgenden Messungen führen bzw. nach einer größeren Anzahl von Messungen die vollständige Belegung der Austauscherplätze und somit ein Verstopfen der Säule zur Folge haben. Andererseits besteht die Möglichkeit, über die Menge des nicht eluierten Analyten etwas über sein Elutionsverhalten bei verschiedenen Eluenten zu erfahren bzw. sogar über diesen Effekt eine Trennung der beiden Spezies zu erreichen. Um diesbezügliche Informationen zu erhalten und den Analyten vollständig von der Säule zu entfernen, wurde im Folgenden nach der eigentlichen Messung eine oder mehrere Nachelutionen eingeschoben, also quasi eine neue Messung gestartet, aber ohne dabei eine Probe zu injizieren. An deren Stelle wurde eine wässrige Lösung eines Komplexbildners eingespritzt, welcher den auf der Säule verbliebenen Analyten eluieren soll. Auf diese Weise sollte eine Gradientenelution simuliert werden; da hier zunächst nur die qualitativen Effekte der vielen unterschiedlichen Nacheluenten untersucht werden sollten, war diese Methode einfacher und schneller als der wirkliche Einsatz einer solchen Methode. Der Nacheluent enthielt einen vom Eluenten verschiedenen Komplexbildner, zumindest aber eine abweichende Konzentration oder pH-Wert, um damit die Elutionsbedingungen auf der Säule zu verändern und so den Analyten herunter zu waschen. In Abhängigkeit vom verwendeten Eluenten und Nacheluenten waren dabei bis zu acht Nachelutionen notwendig, bis das Mo die Säule vollständig wieder verlassen hatte (oder

zumindest nicht mehr nachweisbar war). In Abb. I.2 ist ein typischer Verlauf einer (Meß-) Elution und mehrerer Nachelutionen zu sehen.

Hier ist erkennbar, dass nur ein geringer Anteil des Analyten während der eigentlichen Messung zum Detektor gelangt, während der größere Teil erst durch die drei Nachelutionen, also erneuten Messläufen mit einer EDTA-Lösung als Probe, von der Säule eluiert (hier wurde kein weiteres Molybdän injiziert !). Die vierte Nachelution zeigt kein Analytsignal

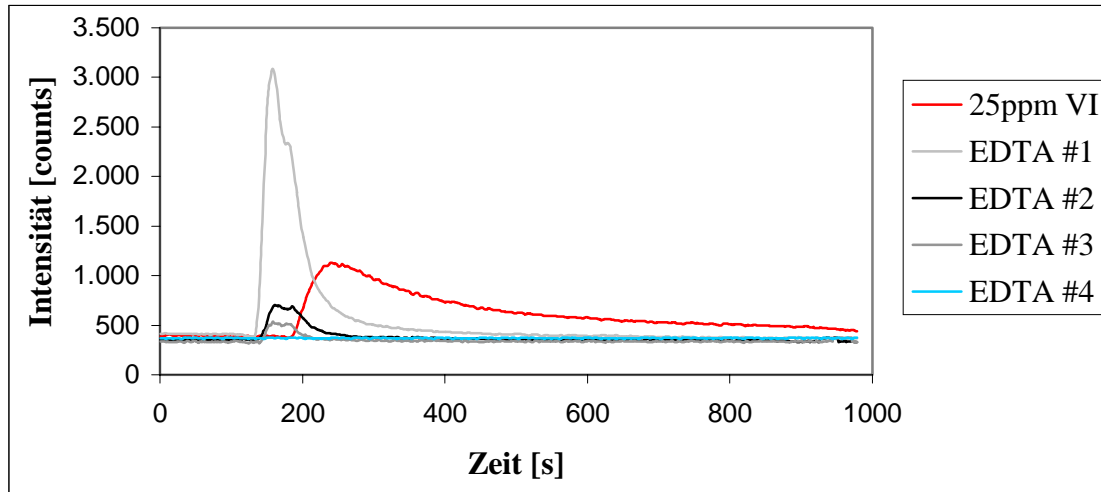


Abb. I.2: Signal für 25mg/L Mo (VI) und vier Nachelutionen mit 0,1 M EDTA-Lösung, Eluent: 1 % Acetonitril

mehr, so dass theoretisch nach der dritten Nachelution die nächste Probe analysiert werden könnte. Da aufgrund der begrenzten Nachweisstärke der verwendeten Detektoren nicht erkennbar ist, ob nicht doch noch weiteres Molybdän eluiert, sollte in jedem Fall eine Nachelution durchgeführt werden, die eine Nulllinie aufweist, um sicherzustellen, dass wirklich nur geringste Mengen Analyt auf der Säule verbleiben. In diesem Fall wäre also erst nach der vierten Nachelution eine neue Probe analysierbar. Diese Vorgehensweise mit (Meß-) Elution und Nachelution wurde in allen Meßreihen eingehalten. In Tab. I.1 sind die Stabilitätskonstanten der zur Nachelution eingesetzten Komplexbildner mit Mo (VI) aufgeführt; für Mo (V) sind keine Daten auffindbar. Hier soll nun zuerst die ionenchromatographische Trennung behandelt werden.

Tabelle I.1: Komplexbildungskonstanten für Mo (VI), jeweils für einen 1:1-Komplex [8]

	EDTA	Citrat	Oxin	Resorcin
K_{stabil}	$2,26 \cdot 10^5$ (pH 8)	$1,78 \cdot 10^8$ (pH 7)	$1,5 \cdot 10^8$	$3,04 \cdot 10^5$

I.2. Eluenten für die IC

Die beiden zu analysierenden Oxidationsstufen liegen in wässriger Lösung nicht nackt, sondern als Oxoanionen vor; dies bedeutet, dass sie prinzipiell mittels eines Anionenaustauschers separierbar sind. Für die Trennung wurde eine Hamilton PRP X-100 Säule (150 x 4,1 mm, Partikelgröße 10 μ m) verwendet, die Flussrate betrug 2 mL/min, woraus ein Staudruck von etwa 100 kg/cm² resultierte. Die Totzeit des Systems betrug 50 Sekunden und wurde mit einer frischen Säule mit Na als Analyten, welcher nicht mit dem Austauschermaterial wechselwirkt, bestimmt. Als Eluenten kamen diverse anorganische (Sulfat, Nitrat, Perchlorat, Carbonat) und organische Anionen (Citrat, EDTA, Oxin) in wässriger Lösung zum Einsatz. Die Löslichkeit des Analyten war in allen verwendeten Eluenten gegeben, auch dessen Polarität passt gut zu der des Austauschermaterials. Die Verträglichkeit des Eluenten mit dem Detektionssystem ist ebenfalls gegeben, solange die Konzentration der gelösten Stoffe nicht zu groß wird, da dies zum einen die Plasmaleistung beeinflusst, zum anderen zu Ablagerungen und Verstopfungen in der Zerstäuberkammer führen kann. Hier wurden keine höheren Konzentration als maximal 100 mmol/L eingesetzt, was zumindest für das IPC-AES als Detektionssystem keine Probleme darstellt. Bei der Verwendung eines ICP-MS als Detektor sollte die Eluentenkonzentration 10 mmol/L nicht überschreiten, da es sonst zu starken Ablagerungen auf dem Sampler kommt. Der pH-Wert des Eluenten wird durch die Stabilität der Säule begrenzt, hier durfte aber im einem Bereich von pH 1-13 gearbeitet werden.

I.2.1. EDTA

Zuerst soll das Verhalten von Mo (VI) bei der Verwendung von Ethylendiamintetraacetat als Eluent betrachtet werden. EDTA ist ein guter Komplexbildner für Mo, wobei der pH-Wert des Eluenten eine wichtige Rolle spielt, wie aus Abb. I.3 entnommen werden kann. Der pH-Wert der Lösungen wird jeweils mit Ammoniak eingestellt.

Die Retentionszeit und die Peakform hängen stark vom pH-Wert des Eluenten ab, und zwar dergestalt, dass mit steigendem pH die Retentionszeit sinkt. Dies wird vor allem bei dem Signal für pH 10 deutlich, welches fast gar keine Retention mehr aufweist ($k' = 1,8$; bei pH 5,5: $k' = 22$). Mit steigendem pH bzw. steigender Retentionszeit wird der Messpeak zunehmend flacher und breiter. Dieses Verhalten kann mit der Acidität des EDTA erklärt

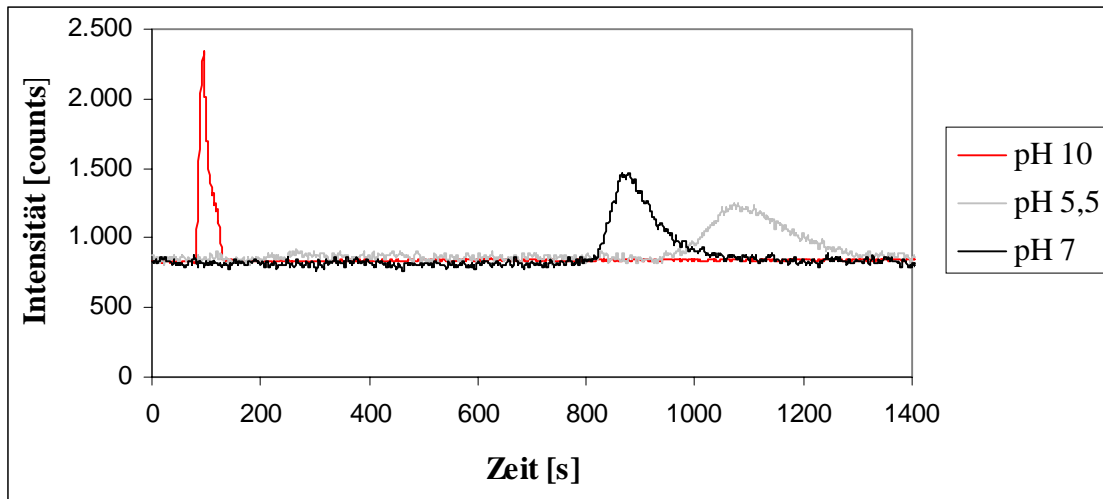


Abb. I.3: Signal von 25 mg/mL Mo (VI), Eluent: 10 mmol/L EDTA mit variablem pH-Wert

werden. Bei niedrigen pH-Werten liegt das Molekül noch undissoziiert und somit auch ungeladen vor, was seine Eigenschaft als Eluent, der ja das ebenfalls negativ geladene Molybdat vom Austauscherplatz verdrängen soll, negativ beeinflusst. Bei steigendem pH gibt das Molekül jedoch nach und nach seine Protonen ab, so dass das EDTA von der Säure zum Säureanion wird. Dieses ist nun negativ geladen und kann mit dem Molybdat um die Austauscherplätze konkurrieren. Die Erhöhung des pH-Wertes wirkt demnach wie eine Konzentrationserhöhung des Eluenten. Dies bestätigt Abb. I.4, in welcher das Verhalten von Mo (VI) bei unterschiedlich konzentriertem Eluenten dargestellt ist.

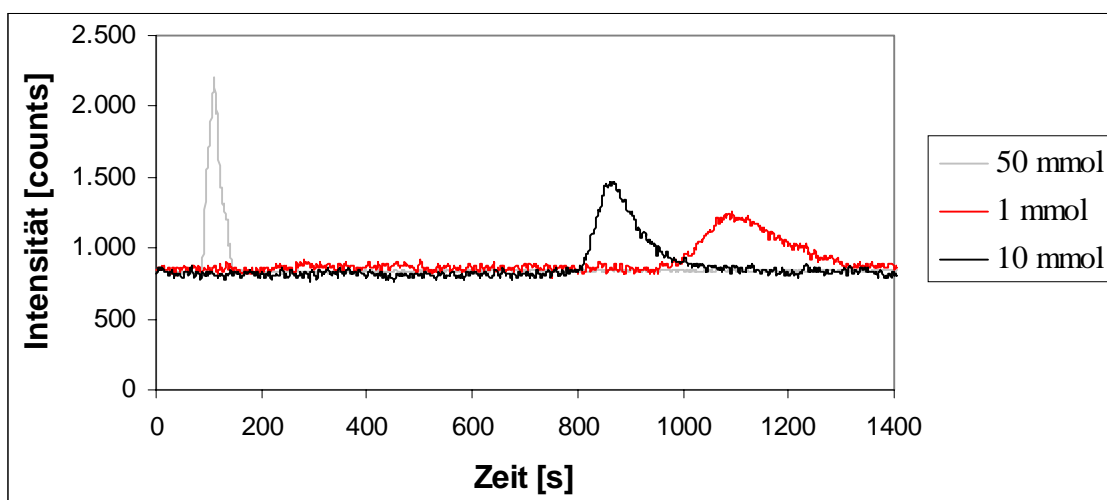


Abb. I.4: Signal von 25 mg/mL Mo (VI), Eluent: EDTA pH 7, variable Konzentration

Auch hier ist wie bei pH-Wert-Erhöhung eine deutlich verkürzte Retentionszeit zu erkennen, und auch die Peakform zeigt einen vergleichbaren Trend. Die Bestimmung des Mo (VI)-Gehaltes ist unabhängig von der EDTA-Konzentration und dem pH-Wert problemlos möglich, die Kalibrationsgerade im Bereich 1 bis 100 mg/mL verläuft linear.

Das Mo (V) müsste sich anders verhalten, um eine Speziierung möglich zu machen. Allerdings zeigt diese Spezies die gleichen Signale und Trends wie schon das Mo (VI), bloß mit dem Unterschied, dass die jeweiligen Signale kleiner ausfallen als zuvor. Dies kann mehrere Ursachen haben. Zum einen ist es möglich, dass ein Teil des Analyten auf der Säule verbleibt und nicht eluiert wird, da die eluierende Wirkung des EDTA zu schwach ist. Zum anderen könnte hier dem Plasma mehr Energie entzogen worden sein und somit bei gleichem Analytgehalt kleinere Signal erzeugt haben. Letztere Erklärungsmöglichkeit erscheint wenig realistisch, da außer der veränderten Oxidationsstufe alle Meßbedingungen konstant waren, außerdem läßt sie sich durch die Betrachtung der Nachelutionssignale widerlegen. Diese sollten bei Mo (V) größer sein als beim Mo (VI), welches ja vollständiger eluiert wurde. Dass dies zutrifft, ist in Abb. I.5 erkennbar.

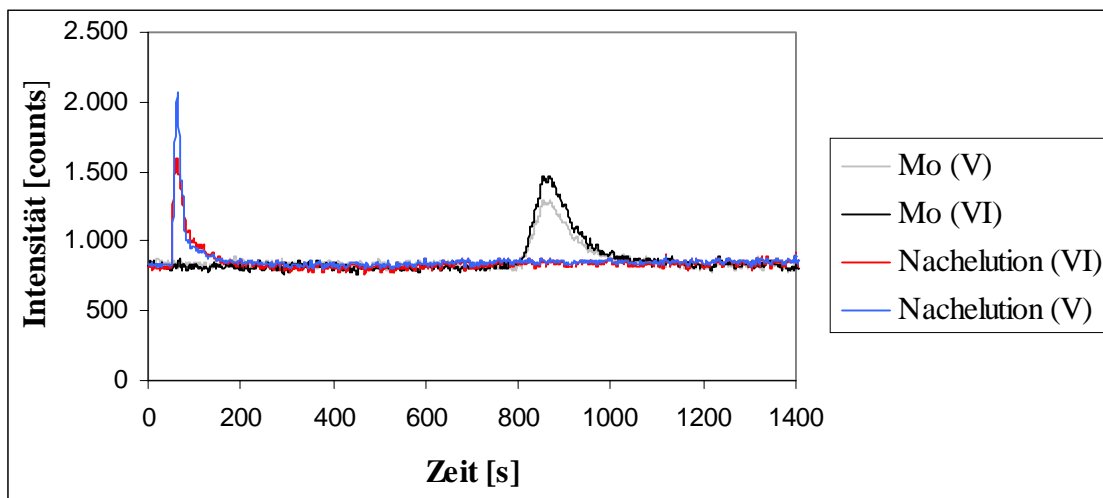


Abb. I.5: Signale von 25 mg/mL Mo (V) und Mo (VI), Nachelutionssignale mit Methanol

Hier wurde zur Nachelution Methanol injiziert. Beide Spezies konnten während der Meßelution nicht vollständig eluiert werden, allerdings ist das Nachelutionssignal des Mo (V) reproduzierbar größer als das des Mo (VI). Ersteres zeigt also eine ausgeprägtere Tendenz, auf der Säule zu verbleiben. Für beide Spezies ist eine dreimalige Nachelution notwendig, um das Nachelutionssignal wieder zur Nulllinie werden zu lassen. Bei der Verwendung von

anderen anionischen Nacheluenten zeigt sich ein ähnliches Bild, so dass eine Trennung der beiden Spezies mit EDTA als Eluent nicht möglich ist.

I.2.2. Citrat

Das Citrat ist ähnlich wie das EDTA eine eher schwache organische Säure, besitzt aber im Gegensatz zu letzterer lediglich drei Säuregruppen. Ihre drei pK_S -Werte betragen 2,94; 4,14 und 5,82. Zuerst soll wiederum der Einfluss des pH-Werts des Eluenten auf das Verhalten von Mo (VI) untersucht werden. Dies ist in Abb. I.6 geschehen.

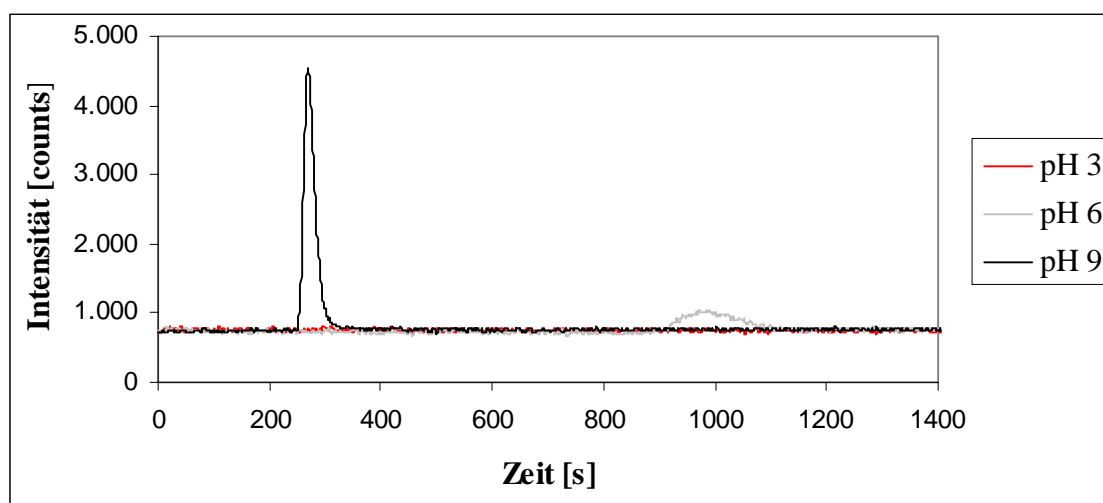


Abb. I.6: Signal von 25 mg/mL Mo (VI), Eluent: 10 mmol/L Citrat mit variablem pH-Wert

Wie schon beim EDTA zeigt die Retentionszeit eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert des Eluenten. Bei pH 3 ist gar kein Signal zu erkennen, bei pH 6 ist dies nur recht klein und sehr stark retardiert ($k'=20$), während bei pH 9 ein größeres Signal mit geringerer Retention zu erkennen ist ($k'=5,2$). Dieser Effekt dürfte auch hier mit der Acidität der Citronensäure zu erklären sein; bei $pH = pK_{S1}$ sind 50 % der ersten Protolysestufe deprotoniert, d.h. dass die Hälfte der Säuremoleküle einfach negativ geladen vorliegt, die andere aber noch ungeladen. Dies scheint noch nicht auszureichen, um das Molybdat zu eluieren, was aufgrund des großen Volumens dieses Moleküls leicht vorstellbar ist, denn die Gruppe mit der negativen Ladung muß für einen Austauschvorgang ja in die Nähe der Austauscherguppe mit dem daran haftenden Molybdat gelangen können. Bei einem pH-Wert von 6 ist bereits die dritte Protolysestufe der Citronensäure zu 50 % deprotoniert, aber auch dies scheint für eine vollständige Elution noch nicht ausreichend zu sein. Bei pH 9 hingegen ist vollständige

Deprotonierung eingetreten, hier ist dann auch eine sehr effektive Elution des Mo zu verzeichnen. Da sich ebenfalls beim Citrat eine verbesserte Elution bei erhöhter Konzentration zeigt, äußert sich also die Anhebung des pH-Werts wiederum wie eine Erhöhung der Konzentration. Während allerdings beim EDTA die Peakflächen für alle betrachteten Milieus in etwa gleich groß sind, ist dies hier nicht der Fall; bei pH 3 ist kein, bei pH 6 lediglich ein Signal mit einem Viertel der Größe in Bezug auf das Signal für pH 9 zu sehen. Dies sollte sich auf die Signale der Nachelution auswirken, und zwar in der Weise, dass diese bei niedrigerem pH-Wert größer ausfallen, da ja ein größerer Teil des Analyten auf der Säule verblieben ist. Bei der Nachelution mit einem anderen Anion muß dabei aber beachtet werden, dass dieses bei zu niedrigem pH-Wert ebenfalls protoniert vorliegen könnte und damit ebensowenig wie das Citrat in der Lage wäre, das Molybdat zu eluieren. Möglich wäre es natürlich, die Nachelutionslösung alkalisch zu machen, allerdings tritt auf dem Weg zur Säule und in dieser eine Vermischung des Nacheluenten mit dem Eluenten ein, so dass sich diese neutralisieren. Dies wurde anhand von EDTA als Nacheluenten untersucht. Dabei ergab sich, dass bei einem pH-Wert des Citrat-Eluenten von 3 selbst eine 0,1 M EDTA-Lösung mit einem pH-Wert von 9 nicht in der Lage war, auf der Säule verbliebenes Molybdat zu eluieren. Dies kann nur mit Neutralisationseffekten erklärt werden, da sich in der vorhergehenden Messreihe eine solche Lösung als Eluent gut geeignet erwies. Abhilfe ist hier möglich durch den Einsatz von Methanol als Nacheluent; dessen Elutionskraft beruht nicht auf der Verdrängung des Analyten vom Austauschplatz, sondern wahrscheinlich eher auf einer Anlagerung oder Komplexierung mit einhergehendem Mitreißeffekt (siehe Kap. J.). Die jeweils erste Nachelution mit Methanol zeigt jedoch für jeden pH-Wert des Eluenten ein gleich großes Signal, so dass hiermit nicht bewiesen werden kann, dass bei unterschiedlichem pH-Wert des Eluenten unterschiedliche Mengen Analyt auf der Säule verbleiben. Dieser Effekt ist damit begründbar, dass das Methanol wohl nur in der Lage ist, eine gewisse Menge Molybdat mitzureißen und diese Menge kleiner ist als die auf der Säule befindliche Analytmenge (unabhängig vom pH-Wert). Dies wird dadurch unterstützt, dass generell mehrere Nachelutionen notwendig sind, um die Säule wieder molybdädfrei zu waschen, was bedeutet, dass die Methanolmenge einer Nachelution nicht ausreichend ist. Diese kann allerdings nicht erhöht werden (z.B. durch den Einsatz einer größeren Probeschleife), da ansonsten die große Organikfracht das Plasma des Detektors zum Erlöschen bringen würde. Da aber außer dem pH-Wert des Eluenten keine weiteren Parameter wie Viskosität oder Salzfracht des Eluenten variiert wurden, ist nicht davon auszugehen, dass die beobachtete Verkleinerung des Analytsignals nur auf physikalische Auswirkungen auf das Plasma und

seine Anregung zurückzuführen ist, sondern auf den bereits für Mo (V) beim EDTA beobachteten Effekt des Zurückbleibens des Analyten auf dem Austauschermaterial.

Betrachtet man nun das Verhalten von Mo (V), so fällt auf, dass dies wie schon bei der Verwendung von EDTA als Eluent dieselben Trends aufweist wie Mo (VI), bloß dass auch hier die jeweiligen Signale etwas kleiner ausfallen. Diese erhöhte Affinität zum Austauschermaterial müßte sich wiederum in größeren Nachelutionssignalen äußern. Bei der Nachelution mit Methanol ist dies auch der Fall. Fraglich ist allerdings, warum diese im Vergleich zu den Nachelutionssignalen für Mo (VI) größer ausfallen. Schließlich war bei der Nachelution nach einer Mo (VI)-Messung kein Zusammenhang zwischen der mutmaßlich auf der Säule befindlichen Mo-Menge und der Signalgröße des Nachelutionssignals zu erkennen. Da dies auf eine bestimmte, konstante Menge Analyt schließen lässt, die durch die ebenfalls konstante Methanolmenge mitgerissen wird, wäre ein solcher Effekt auch jetzt zu erwarten. Allerdings besitzt Mo (V) bessere Komplexbildungseigenschaften als Mo (VI), so dass sich ersteres wohl leichter vom Methanol mitreißen lässt und damit ein größeres Signal verursacht. Dafür spricht auch die Tatsache, dass die Nachelutionssignale für Mo (V) wiederum immer gleich groß und damit unabhängig von der Peakfläche der Meßelution waren.

Festzuhalten bleibt, dass auch bei der Verwendung von Citrat als Eluent keine Trennung der beiden Spezies durchführbar ist.

I.2.3. Nitrat

Als nächster Eluent kommt das Nitrat zum Einsatz. Dieses trägt zwar nur eine negative Ladung, allerdings ist diese über den gesamten pH-Bereich verfügbar, da die konjugierte Säure sehr stark ist. Ein weiterer Vorteil dieses Anions ist das geringe Volumen, so dass sein Vordringen zur Austauschergruppe nicht durch das recht voluminöse Molybdat behindert wird. Beachtet werden muß hier allerdings, dass die Konzentration der eingesetzten Salpetersäure nicht zu hoch sein darf, da sonst die Stabilität des Austauschermaterials nicht gewährleistet ist.

Die hier verwendete Salpetersäure war 0,1 molar und hatte einen pH-Wert von 1, welcher durch die Zugabe von Ammoniak variiert wurde. Die Abhängigkeit des Analytsignals vom pH-Wert des Eluenten ist in Abb. I.7 dargestellt.

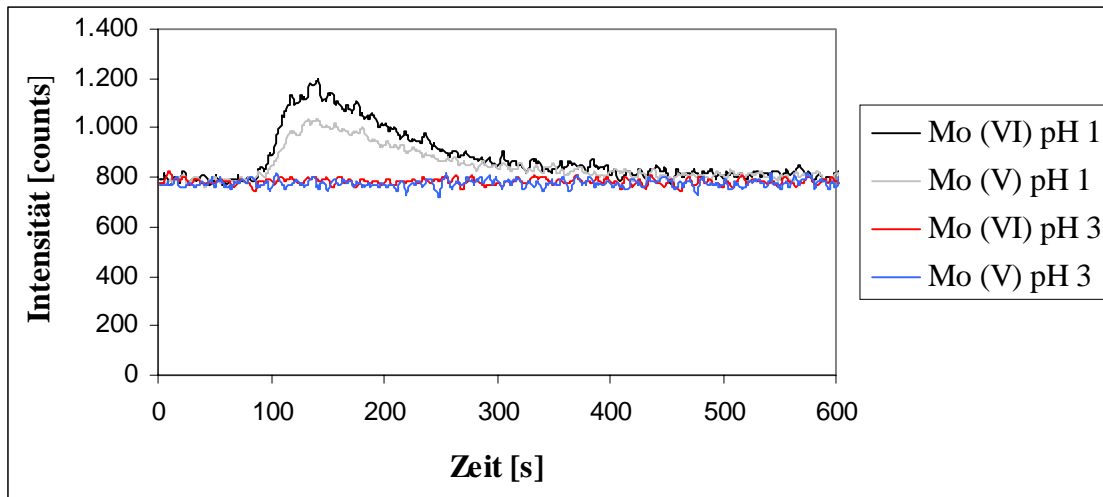


Abb. I.7: Signal für 25 mg/L Mo (VI) und Mo (V); Eluent: 100 mmol/L HNO₃, pH 1 oder 3

Hier ist zu erkennen, dass lediglich der saurere Eluent in der Lage ist, das Mo zu eluieren, während bei pH 3 weder für Mo (VI) noch für Mo (V) ein Signal zu erkennen ist. Dies ist auch für noch höhere pH-Werte zu verzeichnen, weshalb dieser Bereich nicht weiter untersucht wurde. Da wie bereits erwähnt die Salpetersäure vollständig dissoziiert ist, kann hier nicht mit einer eventuellen Protonierung des eluierenden Anions argumentiert werden, vor allem deshalb nicht, da sich dann ein gegenläufiger Trend zeigen müsste, nämlich eine bessere Elution bei alkalischerem Eluenten. Hier kommt aber eine direkte Einwirkung der Säure auf das Austauschermaterial in Frage, die dieses so beeinflusst, dass der Analyt nicht mehr ausreichend gebunden werden kann. Dafür spricht, dass bei pH 1 bereits am äußersten Rand der Säureverträglichkeit des Austauschermaterials gearbeitet wird, so dass dieses eventuell bereits verändert bzw. beschädigt wurde. Die eluierende Wirkung des Nitrats scheint dagegen nicht für das Auftreten dieser Signale verantwortlich zu sein, denn dann sollte auch bei pH 3 eine Elution stattfinden. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass das Nitrat als einfach geladenes Anion nicht in der Lage ist, das mindestens doppelt negativ geladene Molybdat von der Austauschergruppe zu verdrängen. Dies zeigt sich auch bei der Variation der Nitratkonzentration, die keinen Einfluss auf das Analytsignal hat.

Bei der Nachelution tritt wiederum das Problem auf, dass der Eluent bereits so sauer ist, dass alle eingesetzten anorganischen Komplexbildner protoniert vorliegen und damit nicht als Konkurrent um die Austauscherplätze fungieren können. Aber auch bei der Nachelution mit Methanol ist nur ein sehr kleiner Peak zu sehen, dieses ist scheinbar so fest an die Austauschergruppen gebunden, dass auch das Methanol keine Elution hervorrufen kann. Dies deutet darauf hin, dass bei den vorhergehenden Versuchsreihen mit EDTA und Citrat als

Eluenten die Nachelution nicht nur durch Methanol alleine ausgelöst wurde, sondern dabei die Mitwirkung der anorganischen Komplexbildner notwendig war. Diese waren aufgrund ihrer höheren Ladung und ihrer Komplexbildungseigenschaften in der Lage, zusammen mit dem Methanol das Molybdat von der Säule zu entfernen.

Festzuhalten bleibt, dass Nitrat als Eluent für die angestrebte Trennung nicht geeignet ist.

I.2.4. Perchlorat

Als ebenfalls einfach geladenes Anion soll nun das Perchlorat untersucht werden. Die konjugierte Säure ist ebenfalls bei jedem pH-Wert vollständig protoniert. In verdünntem Zustand besitzt sie trotz ihres hohen Oxidationspotentials aufgrund einer kinetischen Hemmung ein nur geringes Oxidationsvermögen und wird deswegen häufig als Eluent in der Chromatographie angewendet. [69] Auch hier ist wieder darauf zu achten, dass der Eluent nicht zu sauer wird, um das Säulenmaterial nicht zu schädigen.

Zuerst soll der Einfluss des pH-Wertes des Eluenten untersucht werden. Die Lösungen mit jeweils 60 mmol/L HClO_4 wurden mit Ammoniak eingestellt, das Ergebnis ist in Abb. I.8 dargestellt.

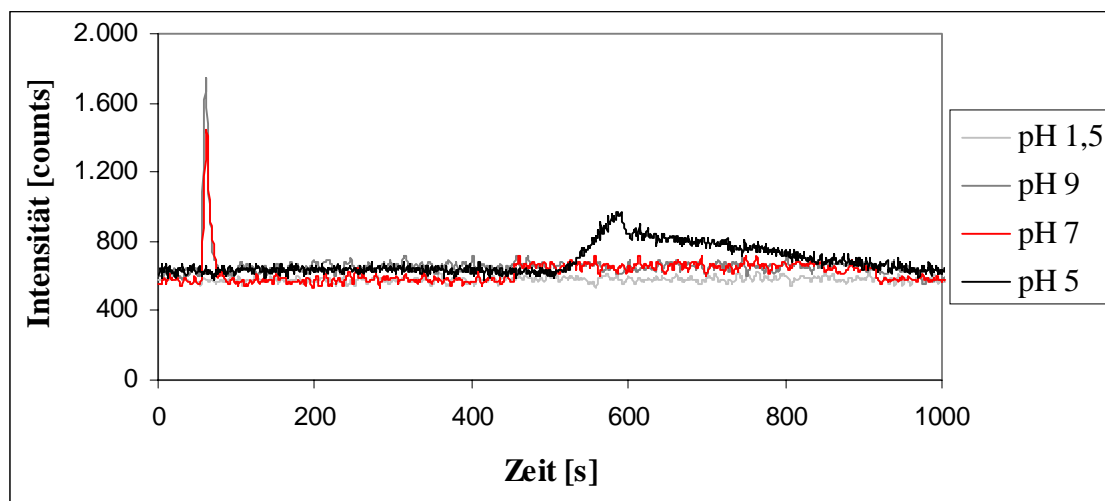


Abb. I.8: Signal von 25 mg/L Mo (VI), Eluent: 60 mmol/L HClO_4 , pH variabel

Es ist zu erkennen, dass Perchlorat eine höhere Elutionskraft besitzt als Nitrat. Allerdings ist hier beim niedrigsten untersuchten pH-Wert kein Analytsignal zu erkennen, erst bei pH 5 erscheint ein entsprechender Peak mit starkem Tailing. Dieser ist stark retardiert ($k'=12$), während oberhalb von pH 7 nur eine sehr geringe Retention des Analyten ($k'=1,4$) zu

erkennen ist. Dies ist verwunderlich, denn das Perchlorat ist ja bei jedem pH-Wert vollständig deprotoniert, so dass ein Anheben desselben keine Konzentrationserhöhung von Säureanionen (wie z.B. beim Citrat) zur Folge hat. Die Elutionskraft des Perchlorats sollte daher über den gesamten pH-Bereich konstant sein. Der beobachtete Effekt könnte darauf zurückzuführen sein, dass nicht nur die eingesetzten Säureanionen, sondern auch das mit alkalischerem Milieu häufiger vorkommende OH^- für die Elution des Molybdats verantwortlich zeichnet. Dies müsste sich durch die Variation der Perchloratkonzentration näher beleuchten lassen. Wenn lediglich die steigende OH^- -Ionenkonzentration für die Elution verantwortlich wäre, dann dürfte die Variation der Eluentenkonzentration keinen Einfluss haben. Dies ist allerdings nicht der Fall; eine Erhöhung der Konzentration des Anions hat eine Verkürzung der Retentionszeit zur Folge. Die Hydroxidionen sind also nicht alleine für die Elution des Analyten verantwortlich, was auch daran zu erkennen ist, dass dann auch bei Verwendung von Nitrat eine Elution bei höherem pH-Wert hätte auftreten müssen

Das Verhalten des Mo (V) ist hier gänzlich unterschiedlich, und zwar zeigt dieses bei keinem der untersuchten pH-Werte ein Signal. Dies eröffnet die Möglichkeit, bei der Messelution das Mo (VI) selektiv zu bestimmen. Das Mo (V) könnte dann über die Nachelution einer Bestimmung unterzogen werden. Dazu ist jedoch notwendig, dass Mo (VI) nicht ebenfalls ein Nachelutionssignal generiert, welches diese Bestimmung dann wiederum stören könnte. Im stark sauren Bereich erzeugt keiner der eingesetzten Nacheluenten ein Signal, und zwar weder für Mo (VI) noch für Mo (V). Dies ist auf die selben Gründe zurückzuführen, welche schon beim Nitrat eine Nachelution behinderten. Bei den weniger sauren Eluenten sind jedoch Nachelutionen durchführbar. Diese Nachelutionen für Mo (VI) bei den verschiedenen pH-Werten sind in Abb. I.9 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass EDTA und Citrat lediglich bei einem Eluenten mit einem pH-Wert von 5 in der Lage sind, das verbliebene Molybdän von der Säule zu spülen. Bei pH 9 ist dies nicht mehr zu verzeichnen, nur Methanol vermag hier noch zu eluieren, wenn auch in geringerem Maße als bei pH 5. Dies ist aus zwei Gründen verwunderlich; erstens, da schon anhand der Peakflächen der Messelutionen zu erkennen ist, dass bei pH 7 und 9 weniger Mo eluiert wird als bei pH 5 und somit mehr Analyt auf der Säule verblieben sein müsste. Zweitens, da die Elutionskraft von EDTA und Citrat bei alkalischerem Milieu besser sein sollte als im neutralen oder schwach sauren Bereich. Dieser Widerspruch konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht tiefer beleuchtet werden und lässt Raum für weitere Forschungsarbeit.

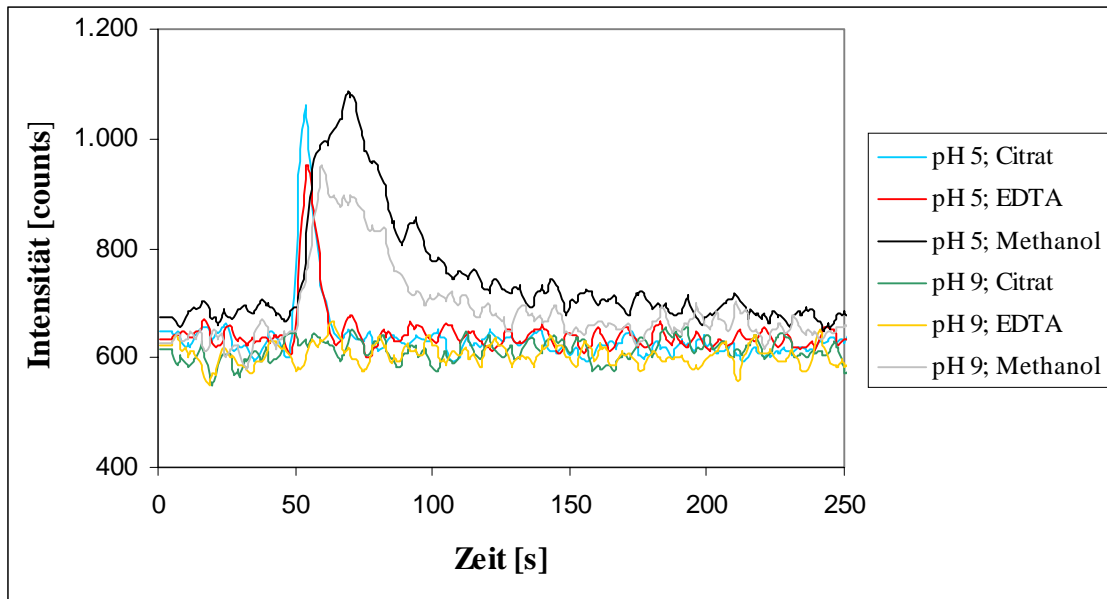


Abb. I.9: Nachelution einer 25 mg/L Mo (VI)-Lösung; Eluent: 60 mmol/L Perchlorsäure, pH 5 oder 9; Nacheluenten: EDTA, Citrat, Methanol

Entscheidend ist nun das Verhalten des Mo (V), denn bei von Mo (VI) abweichenden Retentionszeiten in der Nachelution ist es möglich, dieses nun selektiv zu detektieren. Allerdings zeigt sich bei allen untersuchten Nacheluenten und pH-Werten, dass das Nachelutionsverhalten des Mo (V) dem des Mo (VI) gleicht; zwar sind die Peakflächen hier um ca. 1/3 größer, aber die Retentionszeiten der Signale sind mit denen von Mo (VI) identisch. Die intensiveren Signale rühren sicherlich daher, dass bei der Messelution das gesamte Molybdän auf der Säule verblieben ist und erst jetzt eluiert.

Insgesamt ergibt sich trotzdem eine Möglichkeit, die beiden Spezies getrennt voneinander zu detektieren, und zwar über den Umweg der Gesamtgehaltsbestimmung. Da die Mo (VI)-Menge anhand der eben beschriebenen Methode selektiv bestimmbar ist, kann der Mo (V)-Gehalt anhand der Differenz zum Gesamtgehalt errechnet werden. Die genaue Vorgehensweise der Differenzmethode wird in Kap. J.4. dargestellt, in Tabelle I.2 sind die analytischen Kenndaten aufgeführt. Hierbei wird ein pH-Wert von 9 für den Eluenten bevorzugt, da das Messsignal aufgrund des nur geringen Tailings und der kurzen Retentionszeit am besten auszuwerten ist. Der Peak für pH 5 besitzt zwar die größere Fläche, was die Wiederfindungsrate auf etwa 55 % ansteigen lässt, aber das lange Tailing (Tailingfaktor $T=6$), welches einen großen Teil des Peaks sich nur knapp über der Nulllinie erheben lässt, erhöht die Standardabweichung stark.

Tab. I.2: NWG für 60 mmol/L Perchlorsäure (pH 9), WFR und Standardabweichung für eine Lösung von 25 mg/L Mo

	Mo (VI)		Mo (V)		WFR Mo (VI)
	NWG	rel. Stabw.	NWG	rel. Stabw.	38 %
ICP-AES	3 µg/mL	8 %	10 µg/mL	12 %	-
ICP-MS	500 ng/mL	6 %	1,5 µg/mL	10 %	-

Nachteilig bei dieser Methode im Vergleich zur in der HPLC entwickelten Differenzmethode (siehe Kap. J.4.) ist, dass hier erst nach insgesamt acht Nachelutionen mit Methanol das gesamte Molybdän von der Säule gewaschen und somit erst dann eine Messung einer neuen Probe durchführbar ist, da sonst eine Überladung der Säule droht. Das selbe gilt für die bei pH 7 durchführbaren Nachelutionen mit Citrat oder EDTA, auch hier ist deren Anzahl inakzeptabel hoch, so dass zum routinemäßigen Einsatz einer solchen Methode eine Gradientenelution sinnvoll ist, um die Zahl der Nachelutionen und somit auch die Messdauer zu verringern.

I.2.5. Sulfat

Nach der Untersuchung einiger einprotoniger Säuren bzw. deren Anionen sollen nun auch zweifach negativ geladene Anionen zum Einsatz kommen. Diese scheinen besser geeignet, die ebenfalls (mindestens) doppelt geladenen Molybdate zu eluieren, da auch ihre Bindung an die Austauschergruppen stärker ist. Als erstes soll dabei das Sulfat betrachtet werden. Die Schwefelsäure gibt ihre beiden Protonen sehr leicht ab, so dass über den gesamten Nutzbereich der Chromatographiesäule nur das Sulfat in der Lösung vorliegt.

Eingesetzt wurden Konzentrationen von 50; 10 und 1 mmol/L; die sich jeweils ergebenden pH-Werte wurden mittels Ammoniak mehrmals erhöht, und zwar auf 3, 6 und 9. Im sauren Bereich ist weder für Mo (VI) noch für Mo (V) ein Signal erkennbar, und auch die Nachelutionen mit den bereits erwähnten Nacheluenten brachten kein Ergebnis. Allerdings erzeugen bei pH 9 beide Spezies ein Signal, welche allerdings, wie schon in Abb. I.5 beim EDTA zusehen, die gleiche Form und Retentionszeit aufweisen. Auch hier ist das Mo (V)-Signal um etwa 30 % kleiner. Es drängt sich also auch hier die Frage auf, ob die Elution nicht lediglich von den Hydroxidionen bewerkstelligt wird, wie dies bereits in Kap. I.2.4. vermutet

wurde, denn schließlich unterliegt das Sulfat über den betrachteten pH-Bereich keinen Veränderungen wie z.B. einer Protonierung. Möglich ist jedoch auch, dass die Hydroxidionen lediglich das Austauschermaterial selber beeinflussen, ohne direkt an dem Austauschprozess beteiligt zu sein. Dafür spricht die Tatsache, dass sich beim Nitrat bei keinem pH-Wert über 1 ein Analytsignal zeigte. Bei einem Austausch, der von den OH-Ionen verursacht würde, müsste dies aber der Fall sein, da ja dann das ebenfalls in der Lösung vorliegende Säureanion keinen eigenen Einfluss hätte. Da dies nun aber zutrifft, bleibt ein lediglich vermittelnder Einfluss des Hydroxids, der das Säureanion oder den Komplexbildner bei seiner eluierenden Wirkung unterstützt. Die Elutionskraft des Nitrats bezüglich des Molybdäns ist dann wahrscheinlich so schwach ausgeprägt, dass auch mit Unterstützung des OH's der Analyt nicht mehr von der Austauschergruppe vertrieben werden kann.

I.2.6. Carbonat

Ein weiterer Vertreter der zweibasigen Säuren und ein häufig genutzter Eluent in der Anionenchromatographie ist die Kohlensäure. Letzteres lässt sich damit begründen, dass ein Carbonat-Eluent durch einen der Trennsäule nachgeschalteten Supressor entfernt werden kann und somit die Detektion der Analyten nicht stört. Aufgrund der hier benutzten elementspezifischen Detektion ist eine solche Abtrennung nicht unbedingt notwendig und konnte dementsprechend entfallen. Die Kohlensäure ist theoretisch eine mittelstarke Säure mit einem pK_S von 3,88; berücksichtigt man aber die Tatsache, dass nur rund 0,2 % des gelösten CO_2 als Säure und der Rest lediglich hydratisiert vorliegt, ergibt sich ein „scheinbarer“ pK_S von 6,35. In einer Lösung diesen pH-Werts liegen dann die Hälfte der Säuremoleküle dissoziiert vor. Es ist darauf zu achten, dass der pH-Wert des Eluenten nicht zu stark sauer wird, da ansonsten die Möglichkeit des Ausgasens von CO_2 besteht, was nicht nur die Eluentenkonzentration verändern, sondern auch zur Bildung von Gasbläschen führen würde, welche sich in der Säule anlagern und dann den Staudruck stark erhöhen könnten. Eine pH-Variation war also nur zwischen 7 und 9 möglich. Beim Lösen von Ammoniumcarbonatlösung in Wasser entsteht eine nahezu neutrale Lösung, zur Anhebung des pH-Wertes wurde wiederum Ammoniak verwendet. Der Einfluss des pH-Werts auf die Elution der beiden Spezies ist in Abb. I.10 dargestellt.

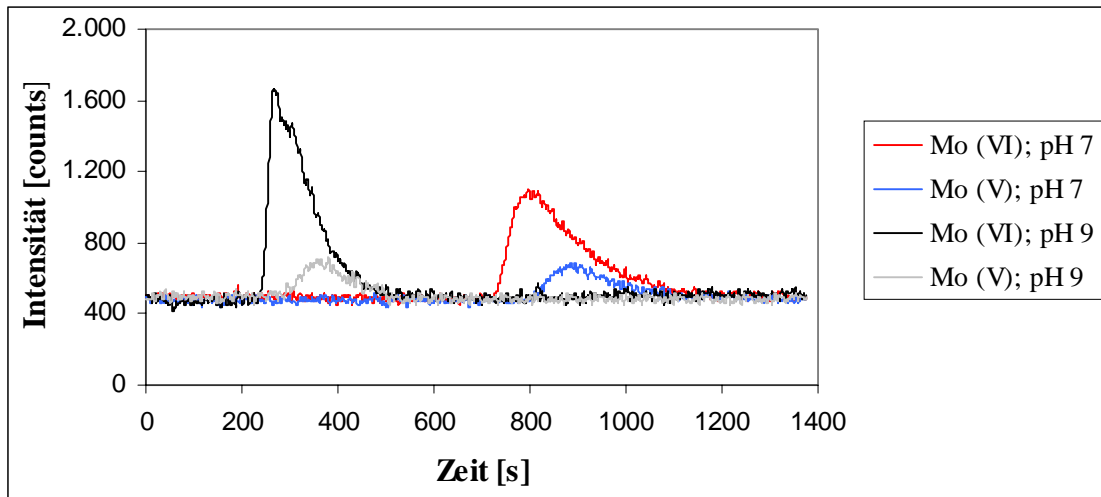


Abb. 10: Signal von 25 mg/L Mo (VI) und Mo (V), Eluent: 10 mmol/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, pH 7 und 9

Wie zu erkennen ist, zeigen beide Oxidationsstufen den selben Trend, auch wenn die Signale für Mo (V) jeweils weniger intensiv sind. Das Peakmaximum des Mo (V) ist dabei dem Mo (VI) gegenüber ein wenig verschoben, aber dieser Unterschied ist zu klein für eine Trennung, da beide Signale eine nicht unerhebliche Breite aufweisen ($\alpha_{\text{pH } 7} = 1,05$; $\alpha_{\text{pH } 9} = 1,27$). Bei höherem pH-Wert ist die Retentionszeit deutlich verkürzt ($k'_{\text{Mo(VI)}} = 5,5$ gegenüber 9,4) und die Peakflächen größer. Den gleichen Einfluss hat die Erhöhung der Carbonatkonzentration. Bei deren Erhöhung von 1 auf 50 mmol/L sinkt der Retentionsfaktor k' von 7,5 auf 5,0. Wie bereits bei EDTA beschrieben, wirkt sich die Erhöhung des pH-Werts wie eine Konzentrationserhöhung aus, da im alkalischen Milieu die doppelt negativen Carbonationen und nicht nur Hydrogencarbonat oder sogar z.T. Kohlensäure vorliegt. Die Tatsache, dass bei konstanten pH-Wert durch die Konzentrationserhöhung des Anions eine verbesserte Elution hervorgerufen wird, bestätigt auch, dass nicht nur die Hydroxidionen für die Elution verantwortlich sind, denn deren Konzentration wird ja gerade durch den pH-Wert ausgedrückt.

Die unterschiedlichen Signalintensitäten lassen darauf schließen, dass die entsprechenden Nachelutionssignale ebenfalls variieren. Interessanterweise liefern hier weder EDTA noch Citrat ein Signal, und zwar unabhängig von der Konzentration und dem pH-Wert des Eluenten und des Nacheluenten. Lediglich mit Methanol ist eine Nachelution erfolgreich, welches mit einem konstanten Retentionsfaktor von $k' = 1,5$ ein von der Peakfläche des Messelutionssignals unabhängiges Signal liefert. Daraus könnte man folgern, dass immer nur die selbe Menge an Analyt auf der Säule verbleibt; dies ist aber aufgrund der variablen Peakfläche der Messelutionen wenig realistisch. Ein bereits erwähnter Erklärungsansatz dafür

könnte schließlich auch sein, dass die relativ begrenzte Methanolmenge auch nur eine begrenzte Menge Analyt von der Säule entfernen kann. Hierfür spricht die Tatsache, dass die Signale der weiteren Nachelutionen die selbe Größe aufweisen wie die erste. Dies wäre nicht der Fall, wenn sich weniger Analyt auf der Säule befände, als von Methanol eluiert werden könnte. Da aber nur ein gewisser Anteil des zurückgebliebenen Molybdäns vom Methanol eluiert werden kann, verbleibt genügend davon auf der Säule, um bei den nächsten Nachelutionen noch mal die selbe Signalintensität zu generieren.

Insgesamt ist zu konstatieren, dass Carbonat als Eluent für die gewünschte Mo-Speziierung nicht geeignet ist.

I.2.7. 8-Hydroxychinolin

Oxin ist als Komplexbildner auch für Mo bekannt. [1] Allerdings ist Oxin in reinem Wasser unlöslich, darum kam eine gesättigte Oxin-Lösung in 1 % THF in Wasser zum Einsatz. Aus diesem Grund war eine Konzentrationsvariation nicht durchführbar, lediglich der pH-Wert konnte durch Ammoniakzugabe auf 9 angehoben werden. Die Ausgangslösung hatte einen pH-Wert von etwa 6. Beide Eluenten waren nicht in der Lage, die beiden Spezies zu eluieren, nur bei der Nachelution mit EDTA, Citrat und Methanol waren Signale erkennbar. Da sich aber keine nennenswerten Unterschiede zwischen den zu unterscheidenden Spezies zeigten, soll darauf nicht weiter eingegangen werden. Oxin ist als Eluent für eine Trennung der Mo-Spezies in der eingesetzten Form nicht verwendbar. Eine Erhöhung der Oxinkonzentration ist nur über den Umweg der Erhöhung des Anteils des organischen Lösungsmittels erreichbar, was hier aus zweierlei Gründen vermieden werden sollte. Erstens, da eine Erhöhung der Organikfracht negative Auswirkungen auf das Plasma des Detektors hat, und zweitens, weil ein zu hoher Organikanteil die Anpassung des Eluenten an das Austauschermaterial verschlechtert; darunter könnte die Umspülung der Austauschergruppen und damit der Austauschprozess selber leiden.

I.2.8. Methanol

Methanol hat sich in den vorhergehenden Untersuchungen als der wirkungsvollste Nacheluent für Molybdän erwiesen, daher soll er nun auch direkt als Eluent eingesetzt werden. Da der eingesetzte Detektor lediglich einen Organikanteil von etwa 1-2 % problemlos verkraftet, sind einer Konzentrationsvariation enge Grenzen gesetzt. Auch die Veränderung des pH-Werts

wäre nur möglich über den Zusatz von Substanzen, welche Protonen abgeben oder aufnehmen und damit zusätzliche Ladungen schaffen, was hier nicht erwünscht ist, da der Einfluss des reinen Methanols betrachtet werden soll.

Beim Einsatz von 1 % Methanol in wässriger Lösung fällt auf, dass dies nicht in der Lage ist, Molybdän zu eluieren. Dies ist verwunderlich, da es das als Nacheluent noch zuverlässig vermochte. Das Nachelutionsvermögen ist also nicht auf das Methanol alleine zurückzuführen, letzteres kann scheinbar nur dann seine Wirkung entfalten, wenn gleichzeitig ein Anion in der Lösung vorliegt. Dies war bei allen Messreihen, bei denen Methanol als Nacheluent eingesetzt wurde, der Fall, schließlich bestand dabei der Eluent aus einer wässrigen Lösung von Säureanionen. Methanol scheint bei den Nachelutionen nur ein vermittelnde Tätigkeit ausgeübt zu haben (organischer Modifier), welche dem eigentlich eluierenden Anion die Aufgabe erleichterte. Wenn diese These zutrifft, dann müsste bei der Nachelution mit EDTA oder Citrat ein Signal zu erkennen sein. Dies ist auch der Fall, diese beiden Komplexbildner vermögen das Molybdät von der Säule zu spülen. Dabei fällt auf, dass der sich dabei ergebende Retentionsfaktor k' immer gleich ist, und zwar unabhängig von der Konzentration und dem pH-Wert des Nacheluenten. Dieser Retentionsfaktor gleicht denen der Nachelutionen mit Methanol in den vorhergehenden Versuchsreihen. Dagegen ist die Signalintensität der Nachelution sehr wohl von diesen Parametern abhängig, wie in Abb. I.11 erkenntlich ist.

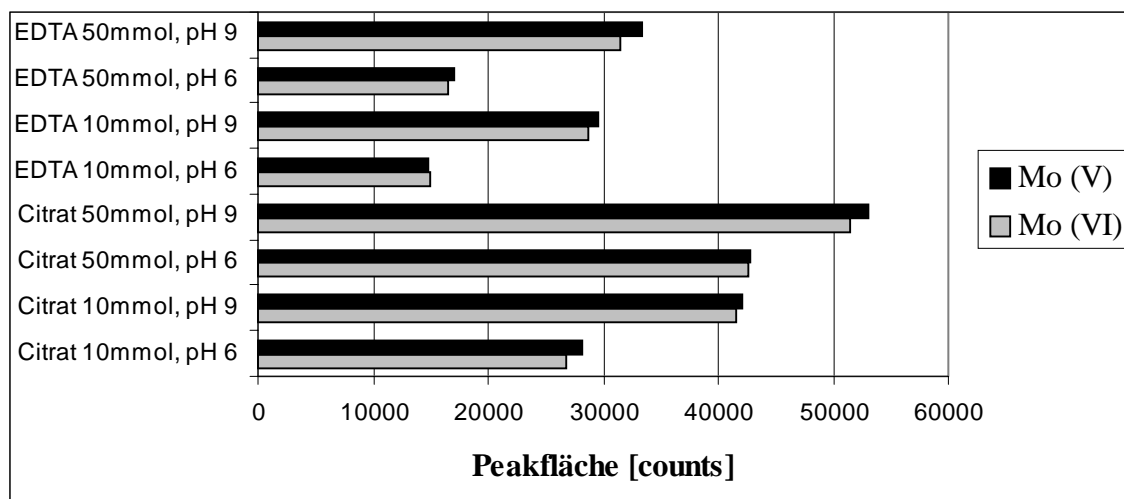


Abb. I.11: Peakflächen des Nachelutionssignal nach 25 mg/L Analyt, Eluent: 1 % Methanol

Dabei fällt auf, dass die Signale für Mo (V) meist um etwa 3-5 % größer ausfallen als die für Mo (VI), was sich mit den Trends aus den bereits beschriebenen Versuchen deckt. Die

Nachelution ist bei steigendem pH-Wert und Konzentration für beide Komplexbildner vollständiger, was deren Einfluss auf die Elutionsfähigkeit des Methanols bestätigt. Hier scheint also ein Zusammenspiel der beiden Komponenten notwendig zu sein, um das anhaftende Mo von der Säule zu entfernen; diese Koelution könnte sicherlich Ziel einer weitergehenden Forschung sein.

Aufgrund dieser Erkenntnisse erscheint es sinnvoll, als Eluent gleich ein Gemisch aus Komplexbildner und Methanol in wässriger Lösung einzusetzen, um damit eine möglichst vollständige Elution des Analyten zu erreichen. Dem steht allerdings entgegen, dass weder bei den Nachelution der vorhergehenden noch bei dieser Messreihe ein differierendes Verhalten von Mo (VI) und Mo (V) zu erkennen war, dass über die unterschiedlichen Peakflächen hinausging. Somit wäre eine Speziierung, wie sie z.B. bei der Verwendung von Perchlorat als Eluent möglich war, nicht durchführbar. Die dort erreichte Trennung beruht ja gerade auf einer möglichst unvollständigen Elution des Mo (V). Der erwähnte Ansatz wurde aus diesen Gründen nicht weiter verfolgt.

I.3. Zusammenfassung

Für die Trennung von Mo (VI) und Mo (V) wurden diverse Eluenten untersucht, wobei eine Hamilton PRP X-100-Säule zur Trennung diente. Als Elutionsmittel kamen Ethylendiamintetraacetat, Citrat, 8-Hydroxychinolin, Nitrat, Perchlorat, Sulfat und Carbonat in Konzentrationen zwischen 1 und 100 mmol/L und einem pH-Wert zwischen 1 und 10 zum Einsatz. Mit Perchlorat konnte eine Trennung dergestalt durchgeführt werden, dass bei der Messung lediglich Mo (VI) ein Signal erzeugte, während Mo (V) auf der Säule verblieb und erst mit Hilfe eines Komplexbildners oder Methanol, die als Nacheluenten anstelle der nächsten Probe injiziert wurden, von der Säule eluierte. Da aber auch Mo (VI) bei der Nachelution ein Signal gleichförmiges Signal erzeugte, muß die Bestimmung des Mo (V)-Gehaltes mittels einer Differenzmethode erfolgen, bei der vom durch konventionelle, ungekoppelte Methoden ermittelten Gesamtgehalt der durch Ionenchromatographie bestimmte Mo (VI)-Gehalt subtrahiert wird. Nachteilig ist bei dieser Methode im Vergleich zur Differenzmethode in der HPLC (Kap. J.4.), dass sehr viele Nachelutionen notwendig sind, um die Säule vollständig vom bei der Messung zurückgebliebenen Mo zu befreien. Dies ist aber durch Gradientenelution vermeidbar. Unter Verwendung eines ICP-MS als Detektor ergeben

sich Nachweisgrenzen von 100 ng/L für Gesamt-Mo sowie 0,5 mg/L für Mo (VI) und 1,5 mg/L für Mo (V).

J. Molybdänspeziierung mittels Reversed-Phase-Chromatographie

In den Untersuchungen zum Verhalten von Molybdaten in der Ionenchromatographie fiel auf, dass die z.T. hohen Ladungen der Analyten oftmals eine große Retentionszeit nach sich ziehen, was den Einsatz der meisten Anionenaustauscher behindert. Aufgrund dieser Hindernisse mussten neue Wege innerhalb der chromatographischen Methoden gefunden werden, um deren Eigenschaften bezüglich der Trennung von Elementspezies auch für die hier behandelte Problemstellung zugänglich zu machen. Ein Ansatz könnte dabei die Verwendung von RP-Austauschermaterial sein. Dies erscheint auf den ersten Blick recht ungewöhnlich, da diese Technik normalerweise zur Trennung von un- oder wenig polaren organischen Analyten verwendet wird. Allerdings sind die meisten RP-Phasen an ein Silanol-Grundgerüst gebunden, welches meist nicht vollständig funktionalisiert ist; es ist durchaus möglich, dass an diesen Stellen ein normaler Ionenaustausch wie in der IC stattfinden kann. In diesem Fall wäre eine C18-Säule dann als eine sehr niederkapazitive Ionenaustauschsäule zu betrachten. Ein Analyt, welcher nur an diesen Stellen wechselwirken kann, müsste daher sehr schnell eine Überladung der Säule provozieren und durchbrechen. Weiterhin handelt es sich bei den hier untersuchten Stoffen um sehr gute Komplexbildner, die zwar für eine Komplexbildung O- oder N-substituierte Aliphate oder Aromaten benötigen, die aber eventuell aufgrund ihrer hohen Ladung in der Lage sein könnten, Van-der-Waals-Bindungen mit der stationären Phase auszubilden. Die ausgeprägte Neigung zur Komplexbildung kann als weiteres Argument für die Verwendung von RP-Material angeführt werden; beim Einsatz von organischen Lösungsmitteln in wässriger Lösung als Eluent könnten sich bereits beim Injizieren der Probe Komplexe und Assoziate zwischen diesen Molekülen und dem Analyten bilden. Diese können dann zwar immer noch Ladungen tragen, besitzen aber einen mehr oder weniger voluminösen organischen Rest, welcher seinerseits hervorragend in der Lage ist, mit dem RP-Austauschermaterial wechselzuwirken. Denkbar wäre auch, dass die Moleküle des Lösungsmittels in Wechselwirkung mit dem Austauschermaterial treten und dadurch dessen Eigenschaften wie z.B. die Polarisierbarkeit beeinflussen. Da Mo (V) als der stärkere Komplexbildner im Vergleich zu Mo (VI) gilt, sollte dieses eher in der Lage sein, entweder selber mit dem Austauschermaterial in Wechselwirkung zu treten oder entsprechende Komplexe mit dem Eluenten zu bilden, die dann ihrerseits mit dem Säulenmaterial wechselwirken können, so dass sich durchaus eine Trennung der beiden Mo-Spezies ergeben könnte.

Bei den hier durchgeführten Versuchen kamen mehrere Austauscher der Firma Varian zum Einsatz. Dies war zum einen eine Microsorb 100 BDS mit einer Partikelgröße von 5 μm und einer Größe von 150 x 4,6 mm, zum anderen eine OmniSphere C18 mit denselben Kenndaten. Beide benutzen Austauschermaterial auf Silicagelbasis und können mit einem Fluss von 1 mL/min betrieben werden, der maximale Staudruck liegt bei 300 kg/cm².

J.1. Eluenten für die RP-Chromatographie

Als Eluenten für die RP-Chromatographie sind vor allem wässrige Lösungen von organischen Lösungsmitteln gängig. Der Einsatz des Wasser hat dabei den Sinn, ein polares protisches Medium zu schaffen, das im Gegensatz zum unpolar aprotischen Bereich die Bedingungen für eine Verteilung der Analyten schafft. Der Zusatz an organischen Lösungsmitteln ermöglicht meist erst die Lösbarkeit von Analyten in der mobilen Phase, die ansonsten in einer rein wässrigen Phase nicht löslich wären. Da die hier untersuchten Analyten gut in Wasser löslich sind, ist ein Zusatz von organischen Verbindungen zu diesem Zweck nicht notwendig, was für die Detektion mittels eines ICP von Vorteil ist. Allerdings ist dann auch die Durchspülung des Austauschermaterials nicht mehr optimal; dieses besitzt, wie bereits in Kap. E.4. dargestellt, die Struktur einer Bürste. Bei Auslassung von organischen Verbindungen wäre das Wasser als Eluent nicht mehr in der Lage, in alle Lücken dieser „Bürstenphase“ einzudringen, da diese sich wie ein Kohlenwasserstoffmedium verhält; die Moleküle der organischen Lösungsmittel hätten dann eine Tensidfunktion. Darüber hinaus ist es durchaus vorstellbar, dass letztere auch mit den C18-Gruppen wechselwirken, und zwar derart, dass diese besser oder leichter polarisierbar und damit zugänglicher für den untersuchten Analyten werden. Ein geringer Zusatz eines organischen Lösungsmittels als Eluent ist daher sinnvoll, sollte aber wegen der Verwendung eines ICP (-AES oder -MS) als Detektor eine Konzentration von 1 % nicht überschreiten. Verwendet wurden in diesem Fall Methanol, Aceton, Acetonitril und Isopropanol. Die Flussrate betrug bei allen Untersuchungen 0,5 mL/min.

J.1.1. Durchführung der Trennung

Auch bei folgenden Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass während der Elution nicht der gesamte Analyt die Säule wieder verlassen hatte. Dies konnte durch das Injizieren von Komplexbildnern anstelle einer nächsten Probe festgestellt werden (s.g. Nachelution), bei

der wiederum ein Analytsignal zu verzeichnen war. Dass dies seine Ursache in auf der Säule verbliebenem Analyten hatte, kann mit zwei Tatsachen begründet werden. Erstens konnte eine Molybdänkontamination der verwendeten Komplexbildner durch Messungen am ICP-MS ausgeschlossen werden, zweitens war zu verzeichnen, dass die erwähnten Signale bei mehreren Nachelutionen stetig kleiner wurden. Dies deutet auf ein voranschreitendes Auswaschen des Analyten von der Säule durch den Komplexbildner hin. Als Komplexbildner wurden EDTA, Citronensäure, Oxin und Resorcin eingesetzt, teilweise wurde auch mit unverdünntem Methanol nacheluiert, um die Zugänglichkeit des Austauschermaterials für den Eluenten zu verbessern und eventuell für Wasser unzugänglich gebundenen Analyten freizuspülen. Die Konzentration der Komplexbildner betrug, wenn nicht anders erwähnt, jeweils 100 mmol/L, der pH-Wert wurde mit Ammoniak auf 7-8 eingestellt.

Für die Messung einer Probe wurde also zuerst die Probe selber injiziert, danach dann mittels eines Komplexbildners, der anstatt der nächsten Probe eingespritzt wurde, nachgespült (siehe auch Kap. I.1.1.). Die Zahl der Nachspülschritte bis zum vollständigen Verschwinden des Nachelutionssignals variierte je nach verwendetem Komplexbildner von eins bis drei. Im Folgenden sollen nun die Charakteristiken der verwendeten Säulen dargestellt werden.

J.2. Microsorb 100 BDS

Die RP-Säule Microsorb 100 BDS erwies sich als nicht tauglich für diese Aufgabenstellung. Bei ihrer Verwendung konnte weder bei der Probenelution noch bei der Nachelution mit allen untersuchten Komplexbildnern ein Mo-Signal verzeichnet werden, lediglich bei einer Nachelution mit reinem Methanol war eine leichte Untergrundanhebung erkennbar, welche allerdings aufgrund ihrer geringen Größe nicht zu einer Quantifizierung ausreichend war. Zwar ist dieser Peak nur bei der Nachelution von Mo (VI) und nicht bei Mo (V) sichtbar, aber da hier zuvor bereits ein Analytgehalt von 25 µg/mL injiziert wurde, wäre die erreichte Messempfindlichkeit zu gering, um über die interessierenden Probenarten Erkenntnisse zu erlangen. Auch bei der Verwendung eines ICP-MS als Detektor war das hier zu beobachtende Signal sehr klein. Dieses Verhalten war bei allen eingesetzten Eluenten zu verzeichnen. In Abb. J.1 ist dies exemplarisch dargestellt.

Fraglich ist, wo das injizierte Molybdän verbleibt, schließlich wurde es ja im Rahmen der Untersuchung diverse Male eingespritzt, so dass nicht unerhebliche Mengen in die Säule gelang sind. Für den Fall, dass die Assoziation an das Austauschermaterial sehr fest ist, somit also nur schwer vom Eluenten wieder gelöst werden kann, müsste es folglich vollständig auf

der Säule verbleiben. Dann müsste aber nach einer größeren Anzahl von Messung ein Durchbrechen des Analyten zu verzeichnen sein, da ja der Austauscher durch die große auf ihm verbliebene Analytmenge voll belegt ist und somit der Analyt nicht mehr wechselwirken kann. Dies konnte jedoch in der durchgeführten Messreihe nicht beobachtet werden.

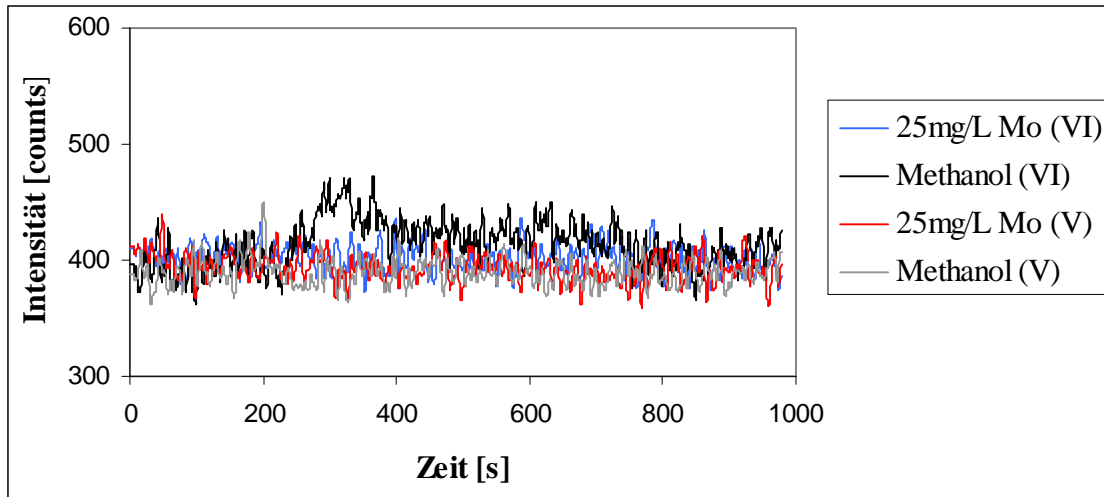


Abb. J.1: Elution von Mo (VI) und Mo(V) mit 1% Methanol, verwendete Säule: Microsorb 100 BDS

Außerdem hätte dann die Nachelution mit Methanol nach längerem Gebrauch der Säule ein größeres Signal liefern müssen, da sich ja nun eine größere Analytmenge auf der Säule befindet. Dieses Signal behielt jedoch während der gesamten Messreihe seine Größe kontinuierlich bei, so dass diese Erklärungsmöglichkeit ausscheidet. Eine zweite Deutung zielt daraufhin ab, dass der Analyt über die gesamte Elutionsdauer, also immer dann, wenn die Säule vom Eluenten durchströmt wurde, sich langsam vom Eluenten herunterwaschen ließ, damit also eine kontinuierliche, aber auch unbemerkte Untergrundanhebung hervorrief, ohne ein erkennbares Signal zu produzieren. Dazu müsste das jeweils neu injizierte Molybdän in der Säule zeitweilig festgehalten worden sein, um dann kontinuierlich wieder abgegeben zu werden. Dies könnte sich durch eine Sättigung der Säule ergeben, die dann langsam wieder ausgespült wird.

Der größte Unterschied zwischen dieser und der im nächsten Abschnitt untersuchten Säule ist der, dass das BDS-Material die Wechselwirkung von geladenen Analyten und den unfunktionalisierten Silanolgruppen zu unterbinden versucht, um so das breite Tailing, welches z.B. bei der Analyse von basischen Aminen entsteht, zu verhindern. Da eine vollständige Funktionalisierung aufgrund der räumlichen Größe der C18-Moleküle mit diesen nicht durchführbar ist, müssen die noch freien Silanolgruppen mit einem anderen, kleineren

Substituenten umgesetzt werden. Welcher Substituent dies ist, war leider nicht in Erfahrung zu bringen, es ist aber vorstellbar, dass dieser nun wiederum mit dem Molybdat in Wechselwirkung tritt und dieses retardierte. Zwar ist es ratsam, den Substituent möglichst so zu wählen, dass er nicht in die Trennung eingreift, aber da eine solche Säule normalerweise nicht für eine Aufgabenstellung wie diese konzipiert wurde, ist dies trotzdem nicht auszuschließen. Da hier keine Informationen bezüglich der Substitution der Silanolgruppen oder ihrer direkten Reaktion mit dem Analyten vorliegen, ist die Frage nach dem Verbleib des Molybdäns nicht zu klären.

Festzuhalten bleibt, dass die Verwendung der RP-Säule Microsorb 100 BDS für die Trennung der Mo-Spezies nicht geeignet ist.

J.3. OmniSphere C18

Die RP-Säule OmniSphere C18 der Firma Varian zeigte ein deutlich anderes Verhalten gegenüber den Analyten, hier war es möglich, eine Trennung der Mo-Spezies Mo (VI) und Mo (V) durchzuführen. Die Totzeit des Systems betrug 100 Sekunden, was durch die Injektion einer Kaliumlösung in eine vorher über mehrere Stunden mit Komplexbildner gespülte Säule ermittelt wurde. Dieser Analyt sollte in keinerlei Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial treten und somit die Säule ungehindert durchwandern. In Folge sollen die Eigenschaften aller untersuchten Eluenten diskutiert werden.

J.3.1. Aceton

Aceton verfügt über ein carbonylisch gebundenes Sauerstoffatom; die C=O-Gruppe ist sehr reaktionsfreudig, was auf der leichten Polarisierbarkeit der π -Elektronen der Doppelbindung beruht. Der Sauerstoff wird dadurch elektronenreicher, der Kohlenstoff dagegen elektronenärmer, dementsprechend ist die nucleophile Addition für Aldehyde und Ketone charakteristisch. Das Molybdation MoO_4^{2-} verfügt über zwei negativ geladene Sauerstoffatome, die eventuell in der Lage sind, an die Carbonylfunktion anzulagern und mit dem Aceton eine Art Assoziat zu bilden. Dieses kann dann aufgrund des lipophilen Rests mit dem Säulenmaterial in Wechselwirkung treten und so für die Retention des Analyten sorgen. Eingesetzt wurden hier Konzentrationen von 0,5; 1; 5 und 10 % Aceton in Reinstwasser, für die letzten beiden Konzentrationen war der Einsatz eines USN mit Desolvator/Kondensatorsystem notwendig, da die hohe Organikfracht ansonsten das Plasma des ICP

gelöscht hätte. Die Funktionsweise und Optimierung dieses USN wird in Kap H. dargestellt. Bei einer Flussrate von 0,5 mL/min ergibt sich für Mo (VI) das in Abb. J.2 dargestellte Bild. Es ist zu erkennen, dass das Analytsignal konzentrationsabhängig ist, d.h. dass das Aceton in der Lage ist, den Analyten zu eluieren. Eine Kalibration im Bereich zwischen 1 und 100 $\mu\text{g/mL}$ war linear (Regressionsfaktor 0,95). Weiterhin ist zu sehen, dass das Analytsignal erst nach der Totzeit erscheint, was bedeutet, dass der Analyt tatsächlich eine Retention erfährt, es

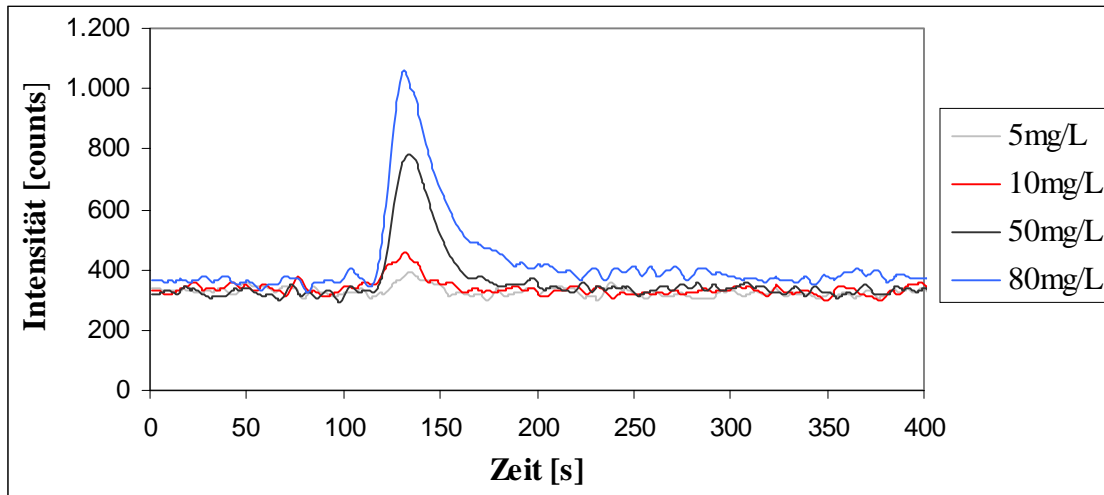


Abb. J.2: Signal von Mo (VI) für verschiedene Analytkonzentrationen

also zu Wechselwirkungen zwischen dem anionischen Analyten und dem Säulenmaterial kommt. Das Verhalten von Mo (V) ist in Abb. J.3 dargestellt.

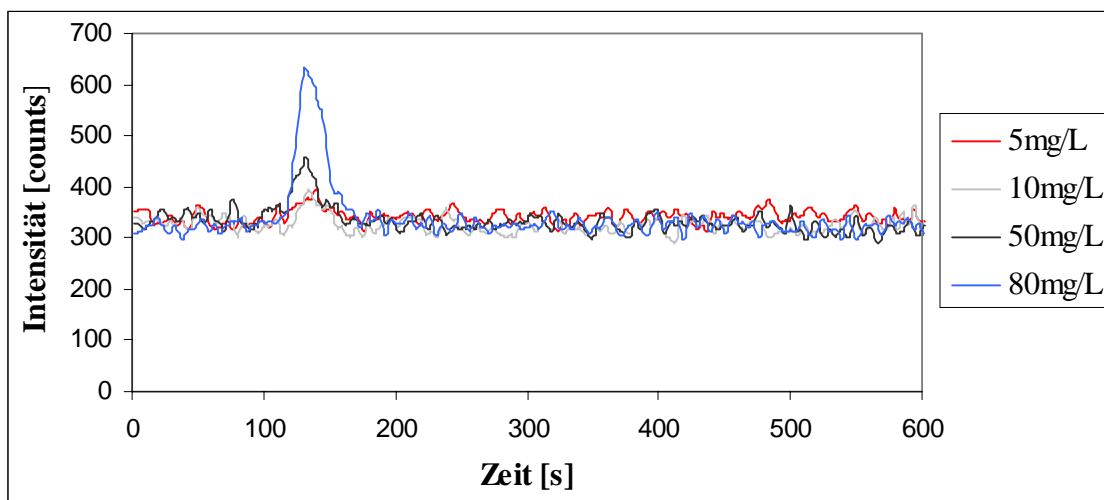


Abb. J.3: Signal von Mo (V) für verschiedene Analytkonzentrationen

Auch hier ist eine Konzentrationsabhängigkeit des Analytsignals zu verzeichnen, allerdings ist die Signalintensität bei gleicher Konzentration geringer als für Mo (VI). Die Retentionszeit ist für beide Spezies gleich, so dass hier keine Trennung erreicht werden kann.

Interessant ist noch der Einfluss der Acetonkonzentration auf die Elution. In der IC bewirkt eine Erhöhung der Eluentkonzentration die Verkürzung der Retentionszeit. Dies war hier nicht zu beobachten, hier konnte lediglich eine Veränderung der Signalintensität verzeichnet werden, was aus Abb. J.4 deutlich wird.

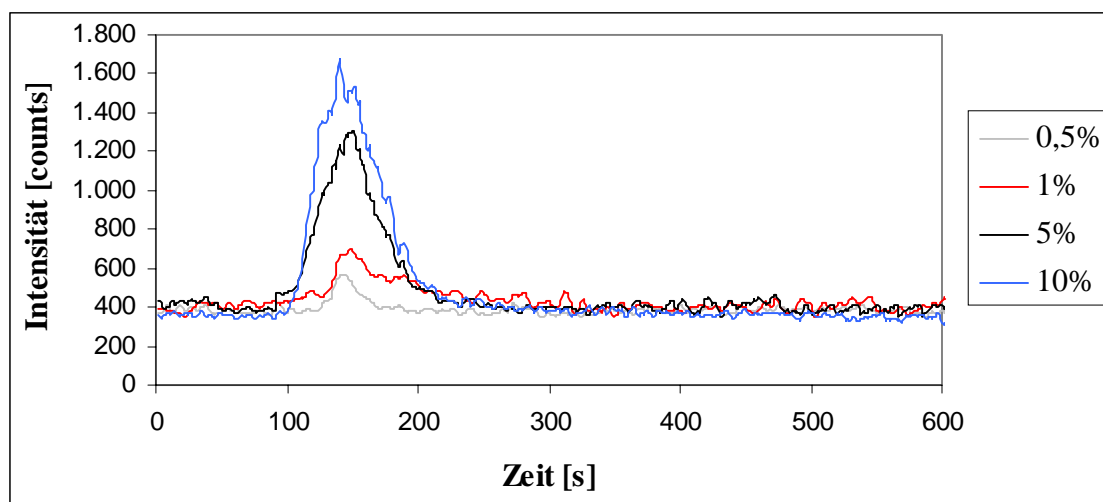


Abb. J.4: Signal für 25 µg/mL Mo (VI) bei variabler Eluentkonzentration

Mit steigender Acetonkonzentration ist eine vollständigere Elution zu erkennen. Allerdings ist dies für beide Mo-Spezies gleich, so dass aus diesem Effekt kein Nutzen gezogen werden kann. Fraglich ist allerdings, was mit dem bei niedrigerer Eluentkonzentration nicht eluierten Analyten passiert. Zur Beantwortung dieser Frage muss beachtet werden, dass die Signale für die 5- und 10 %ige Acetonlösung mittels eines USN erzeugt wurden. Dieser ist nicht nur in der Lage, den Organikanteil des Eluenten deutlich zu reduzieren, er vermag dies auch bezüglich der Wasserfracht. Somit gelang weniger Matrix in das Plasma, so dass dessen Energie zum größeren Teil in die Anregung des Analyten fließen kann. Dies begründet ein im Vergleich zum normalerweise verwendeten Cross-Flow-Zerstäuber höhere Signalintensität. Um diesen Effekt zu bereinigen, wurden auch die weniger konzentrierten Eluenten mit dem USN untersucht. Dabei fiel auf, dass bei den diesen Eluenten die Signalintensität ebenfalls höher ausfiel, so dass insgesamt gesagt werden kann, dass der Unterschied der Peakflächen in Abb. 4 zum großen Teil von diesem Effekt herrührt. Allerdings ist der Einfluss der Eluentkonzentration auf die Signalintensität auch bei einer Bereinigung der Messwerte noch

deutlich zu erkennen. Dies verwundert auch daher, weil eine höhere Organikfracht die Anregung des Analyten im Plasma behindert und somit bei höherem Acetonanteil das Signal eigentlich kleiner ausfallen müsste.

Zum Verbleib des nicht eluierten Molybdäns sollten sich über die Nachelution Aussagen treffen lassen. Diese wurde mit den oben aufgeführten Komplexbildnern durchgeführt. Dabei zeigte sich jedoch, dass die Analytmengen, die bei der Nachelution von der Säule gespült wurden, keine signifikanten Unterschiede aufweisen, sondern für jeden Komplexbildner in etwa gleich blieben. Ein Zusammenhang zwischen der Eluentkonzentration und der danach von der Säule entfernbaren Mo-Menge ist also nicht zu erkennen. Dies kann natürlich immer noch bedeuten, dass ein solcher Zusammenhang zwar besteht, aber nicht erkennbar ist, da bei der Nachelution immer nur die gleiche Menge Analyt eluiert wurde, was wiederum daran liegen kann, dass die geringe Menge Komplexbildner, die bei der Nachelution auf die Säule gelangt, nicht ausreicht, um das dort lagernde Molybdän vollständig zu eluieren. Dagegen spricht allerdings die Tatsache, dass bei der Variation der Konzentration und des pH-Wertes des Nacheluenten das nun generierte Signal jeweils die gleiche Intensität aufwies, was bei einer aufgrund der zu geringen Komplexbildnerkonzentration unvollständigen Nachelution nicht hätte passieren können. Somit kann an dieser Stelle noch keine Aussage über den Verbleib des nicht eluierten Analyten getroffen werden.

J.3.2. Acetonitril

Da das Aceton sich als zu unselektiv herausgestellt hat, um die beiden Mo-Spezies zu trennen, wurde danach Acetonitril als Eluent untersucht. Auch dieses verfügt über leicht polarisierbare π -Elektronen, und an das Kohlenstoffatom ist ebenfalls ein elektronegativerer Bindungspartner gebunden. Auch hier sollte also die Bildung von Assoziaten zwischen dem organischen Molekül und dem Analyten möglich sein, so dass letzterer wiederum mit dem lipophilen Austauschermaterial wechselwirken könnte. Das Acetonitril wurde in wässriger Lösung mit einer Konzentration von 1; 5 und 10 % eingesetzt. Das Verhalten von Mo (VI) ist in Abb. J.5 dargestellt.

Hier fällt auf, dass die Retentionszeit beim Injizieren des Nacheluenten deutlich kleiner ist als die des Analyten in der ersten Messung ($t_s = 70$ sek gegenüber 120 sek). Weiterhin ist zu verzeichnen, dass der Peak der Erstelution ein sehr starkes Tailing aufweist, so dass sich das Signal über eine Breite von 600 s ausdehnt, während dieser Wert bei der Elution mit Aceton nur 100 s betrug (Breite in 10 % der Peakhöhe). Außerdem ist zu erkennen, dass scheinbar ein

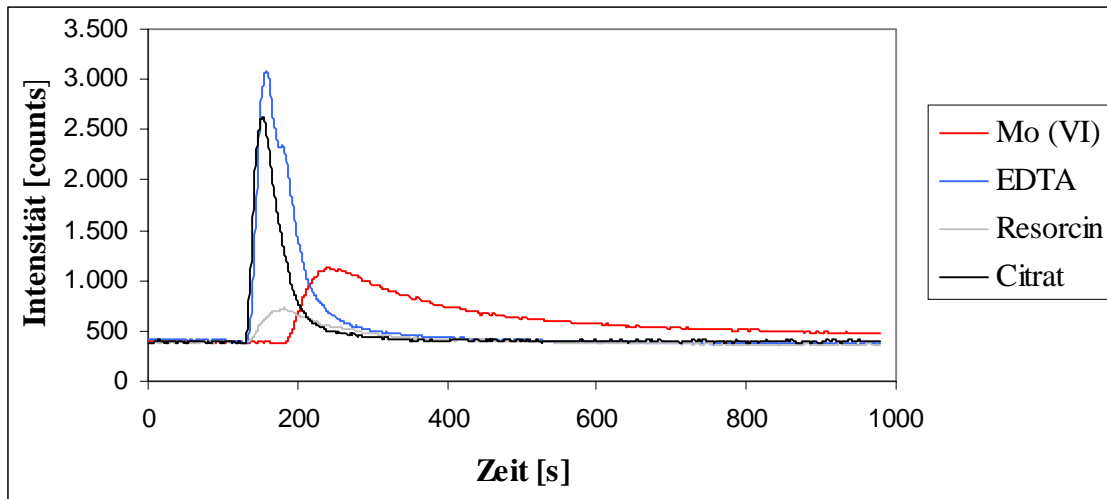


Abb. J.5: Signal von 25 µg/mL Mo (VI) und Nachelution mit Komplexbildnern

erheblicher Teil des Molybdäns bei der Messung nicht von der Säule entfernt wird, sondern erst bei der Nachelution zum Detektor gelangt. Bei der Verwendung von 100 mmol/L EDTA als Nacheluenten war das ursprüngliche Signal in etwa so groß wie das der Nachelution. Allerdings war nach einer Nachelution die Säule immer noch nicht vollständig vom Molybdän befreit, was bei Betrachtung der zweiten und dritten Nachelution deutlich wird (siehe Abb. J.6).

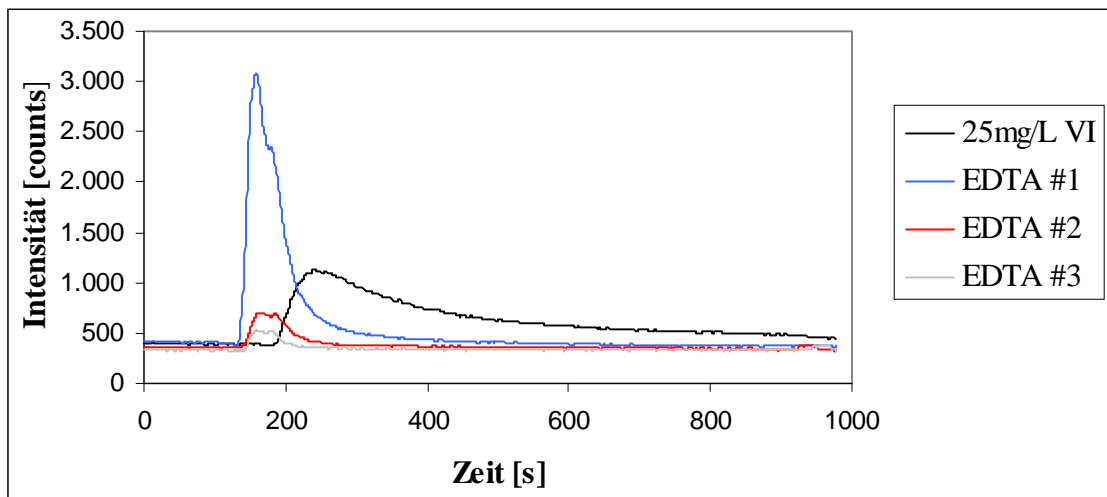


Abb. J.6: Signal von 25 µg/mL Mo (VI) und mehrfacher Nachelution mit EDTA

Die Peakfläche der zweiten Nachelution beträgt immer noch ca. 5 % von der der vorhergehenden, und erst nach der 3. Nachelution ist kein Signal mehr erkennbar, so dass die Säule als vom Analyten gereinigt betrachtet werden kann. Beim Aceton war dieser Effekt

deutlich geringer ausgeprägt, hier betrug die Peakfläche der ersten Nachelution lediglich 5 % der der Messelution, bei einer weiteren Nachelution war gar kein Signal mehr zu verzeichnen. Aceton eignet sich also besser als Eluent, wenn es darum geht, das Molybdän möglichst vollständig zu eluieren und dem Detektor zuzuführen. Allerdings wurde vom Aceton auch das Mo (V) mit gleicher Retentionszeit eluiert, was eine Speziierung verhindert. Das diesbezügliche Verhalten des Acetonitrils kann aus Abb. J.7 entnommen werden.

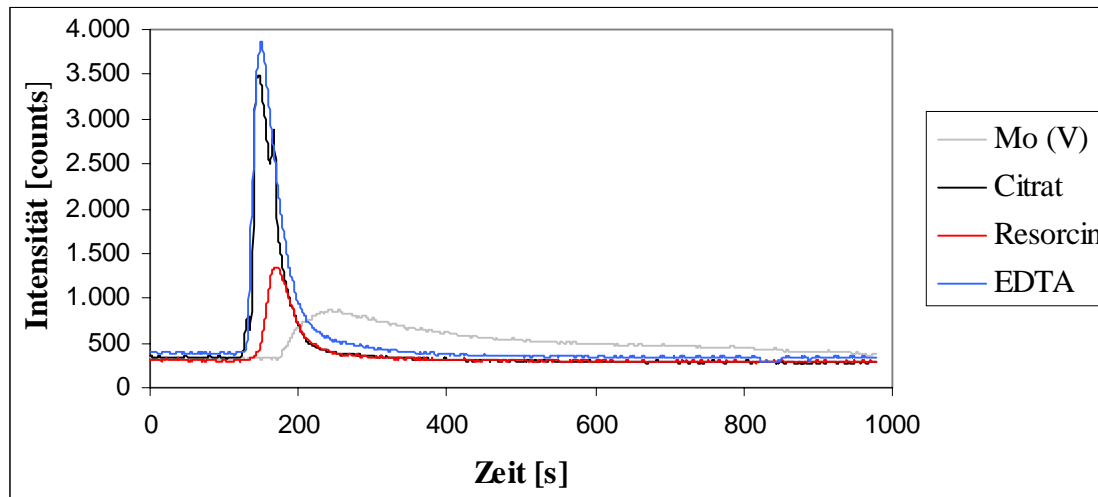


Abb. J.7: Signal von 25 $\mu\text{g/mL}$ Mo (V) und Nachelution mit diversen Komplexbildnern

Wie zu erkennen ist, zeigt Mo (V) das gleiche Verhalten wie Mo (VI); die Retentionszeit ist konstant, auch das starke Tailing taucht wieder auf. Die Signalintensität ist allerdings bei gleichem Analytgehalt gesunken, d.h. dass ein größerer Teil des Mo (V) auf der Säule verbleibt, als dies beim Mo (VI) der Fall war. Da ersteres als der bessere Komplexbildner bekannt ist, überrascht dies nicht, hier bildet sich scheinbar ein stabileres Assoziat mit dem Acetonitril, welches dann in die lipophile Phase des Säulenmaterials eindringen kann. Die Signalgröße der Nachelutionspeaks ist wie zu erwarten größer als beim Mo (VI), da ja bei der Messung mehr Mo auf der Säule verblieben ist. Die Wiederfindungsrate (wurde) bezogen auf die Nachelutionen beträgt für das Mo (V) lediglich 35 %; dies wurde durch den Vergleich der Peakfläche des Messsignals mit der Summe der Peakflächen aller Nachelutionssignale ermittelt. Die verschiedenen eingesetzten Komplexbildner zeigen in Bezug auf beide Oxidationsstufen das gleiche Verhalten, d.h. dass EDTA und Citrat den größten Peak bilden, während das Resorcin dagegen stark abfällt. Da allerdings bei allen die vierte Nachelution kein Mo-Signal mehr aufweist, also die Säule vom Analyten befreit zu sein scheint, ist fraglich, ob dieser Unterschied von den unterschiedlichen Komplexbildungskonstanten oder

anderen Einflüssen herrührt. Denkbar wäre z.B., dass EDTA und Citrat dem Plasma des Detektors weniger Energie entziehen als das Resorcin und dieses deshalb eine geringere Intensität generiert, aber auch, dass die Komplexstabilität des Resorcins nicht mehr ausreicht, um das immer noch auf der Säule lagernde Mo zu eluieren. Dies könnte durch eine weitere Elution mit EDTA oder Citrat nach der vierten Nachelution mit Resorcin überprüft werden. In der Tat ist dabei ein deutliches Signal zu erkennen, was darauf hindeutet, dass Resorcin als Nacheluent weniger geeignet ist die anderen beiden Verbindungen, ansonsten hätte nach der vierten Nachelution kein weiteres Mo mehr gefunden werden dürfen.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass sich Acetonitril für die vorliegende Aufgabenstellung noch weniger eignet als Aceton, da es wie dieses auch keine zeitliche Trennung der beiden Spezies hervorrufen kann, darüber hinaus aber auch noch schlechtere Wiederfindungsraten produziert.

J.3.3. Isopropanol

Die beiden bisher untersuchten organischen Verbindungen mit carbonyl- bzw. carbonylanalogenem Kohlenstoff waren für eine Trennung der beiden Mo-Spezies nicht geeignet. Die leichte Polarisierbarkeit der Mehrfachbindung hatte anscheinend zur Folge, dass Mo (VI) als der schwächere Komplexbildner in der Lage war, das selbe Verhalten an den Tag zu legen wie Mo (V). Auf der Suche nach einem geeigneten Eluenten scheint es also gegeben, weniger polarisierbare Verbindungen zu untersuchen. Hier bieten sich in erster Linie Alkohole an. Zuerst soll dabei das Isopropanol betrachtet werden, welches neben der OH-Gruppe noch über einen größeren aliphatischen Rest verfügt als Acetonitril oder Methanol. Über eine eventuelle Komplexierung von Molybdaten mit einfach substituierten Alkoholen ist wenig bekannt; dies liegt vermutlich daran, daß in den Zeiten, als die Komplexbildungskonstanten vieler Stoffe Bestandteil der Forschung war, vorrangig farbige Komplexe zur photometrischen Bestimmung untersucht wurden; für die Bildung eines farbigen Mo-Komplexes ist jedoch zumeist eine Chelatbildung Voraussetzung, welche bei diesen Alkoholen nicht gegeben ist. Die möglichen Wechselwirkungen der als Eluenten eingesetzten Alkohole mit Molybdat kann hier also nicht näher beleuchtet werden.

Das Verhalten von Mo (VI) bei einer Isopropanolkonzentration von 1 % ist in Abb. J.8 dargestellt.

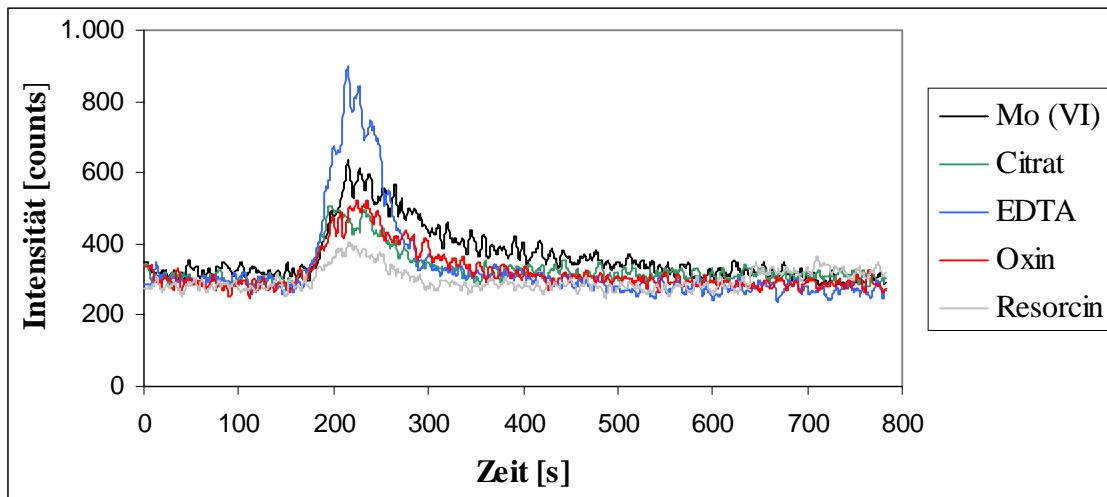


Abb. J.8: Signal für 25 µg/mL Mo (VI) und diverse Nacheluenten

Bei Betrachtung der Signalgröße für Mo (VI) fällt auf, dass diese im Vergleich zu den anderen verwendeten Eluenten eher gering ist. Dies deutet auf eine geringere Elutionskraft des Isopropanols hin. Dann müssten allerdings die Peaks der Nachelution dementsprechend größer werden, da nun das auf der Säule verbliebene Molybdän eluiert werden müsste. Aber auch diese Signale zeigen eine vergleichsweise geringe Peakfläche. Da auch in diesem Fall nach der dritten Nachelution kein Analytsignal mehr zu erkennen ist und damit folglich das restliche Molybdän die Säule verlassen haben sollte, stellt sich die Frage, weshalb die Signalgröße geringer ausfällt. Da die Elutionskraft von EDTA und Citrat schon in den vorherigen Untersuchungen unter Beweis gestellt wurde, bleibt hier nur noch die Erklärungsmöglichkeit, dass das Isopropanol dem ICP mehr Energie entzieht als die ansonsten verwendeten Eluenten, so dass weniger Plasmaenergie für die Anregung des Analyten verbleibt. Dies äußert sich in kleineren Signalen, welche natürlich die Nachweisgrenze des Verfahrens negativ beeinflussen, was durch die direkte Messung der Proben ohne vorhergeschaltete chromatographische Trennung bewiesen wurde.

Allerdings muss auch hier erst das Verhalten von Mo (V) begutachtet werden, bevor dieses Verfahren beurteilt werden kann. Siehe dazu Abb. J.9.

Hier fällt auf, dass Mo (V) in der ersten Elution kein oder nur ein sehr geringes Signal liefert; erst bei der Nachelution kann dieses von der Säule gewaschen werden. Dieser Befund lässt

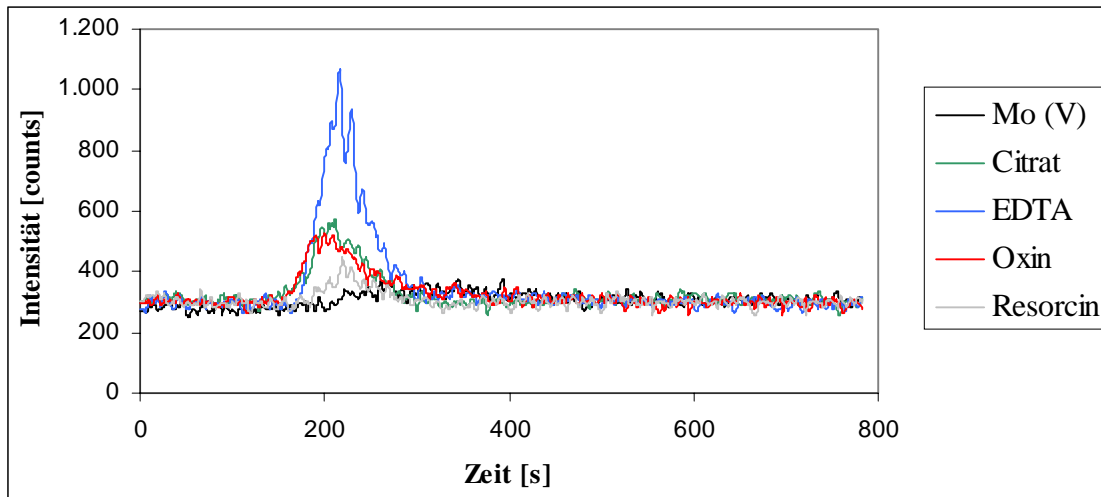


Abb. J.9: Signal für 25 µg/mL Mo (V) und diverse Nacheluenten

sich zur selektiven Bestimmung der beiden Mo-Spezies ausnutzen. Wenn bei der Messung einer Probe lediglich Mo (VI) ein Signal liefert, so kann dessen Gehalt bestimmt werden, ohne dass die andere Spezies stört. Dazu ist allerdings notwendig, dass Mo (V) bei der gleichen Retentionszeit gar kein Signal liefert, und dies auch bei Konzentrationen, welche die des Mo (VI) deutlich überschreiten. Aus Abb. J.9 lässt sich jedoch erkennen, dass selbst unter Verwendung des nachweisschwächeren ICP-AES bei einem Mo (V)-Gehalt von 25 µg/mL zumindest der Untergrund deutlich angehoben ist, also ein Signal erscheint, welches die Mo (VI)-Bestimmung stört, zumal dessen Signal ebenfalls relativ klein ausfällt. Erst bei einem Mo (V)-Gehalt von unter 15 µg/mL erscheint hier kein Signal mehr, so dass erst jetzt die Mo (VI)-Bestimmung ungestört erfolgen kann. Die Nachweisgrenze für Mo (VI) liegt bei diesem Verfahren bei ca. 3 µg/mL.

Betrachtet man die Signale der Nachelution, so fällt auf, dass wie bereits bei den vorhergehenden Versuchsreihen das EDTA die größte Elutionskraft besitzt. Allerdings fällt hier das Citrat, welches dem EDTA sonst kaum nachstand, deutlich zurück und ist nun nur noch mit dem Oxin vergleichbar. Auch hier liefert das Resorcin die schlechteste Ausbeute (ähnlich wie in Abb. J.9).

Vergleicht man die Nachelutionen von Mo (VI) und Mo (V), dann erkennt man, dass die Signale beim Mo (V) (vor allem für EDTA) um etwa 20 % größer ausfallen als bei Mo (VI). Dies war aufgrund des stärker zurückgehaltenen Analyten auch zu erwarten. Optimal für eine getrennte Detektion der beiden Spezies wäre es, wenn bei einer ersten Messung das Mo (VI) komplett eluiert würde, so dass bei der Nachelution nur noch das auf der Säule verbliebene Mo (V) zum Detektor gelangte. Ein erster Ansatz in diese Richtung ist die Variation der

Isopropanolkonzentration; allerdings war weder bei Absenkung noch bei Anhebung derer eine vollständige Elution zu erreichen, die Signalgröße des Mo (VI) war selbst bei einem Organikanteil von 10 % nur ein wenig gestiegen. Eine weitere Erhöhung ist selbst bei Verwendung eines Desolvator/Kondensator-Systems wenig praktikabel, da hier die Beeinflussung des Plasmas die Messung stört. Hier kann höchstens der Einsatz eines anderen Detektionssystems weiterhelfen, allerdings ist fraglich, ob auch bei einem nochmals stark erhöhten Isopropanolgehalt eine hundertprozentige Elution des Mo (VI) erreichbar wäre, da der Trend in diese Richtung zu schwach ausgeprägt ist.

Festzuhalten bleibt, dass hier der Ansatz für eine Möglichkeit zur Trennung der beiden Mo-Spezies gegeben ist, diese aber unter den untersuchten Bedingungen nicht vollständig erreicht werden konnte.

J.3.4. Methanol

Als weiterer Vertreter der Verbindungsklasse Alkohole soll das Methanol untersucht werden. Dieses weist einen kleineren aliphatischen Rest als das Isopropanol auf und besitzt einen niedrigeren Siedepunkt. Demzufolge sollte es in der Lage sein, die C18-Bürsten besser zu durchkämmen und auch weniger Störungen in Plasma des Detektors hervorzurufen.

Als erstes soll der Einfluss der Methanolkonzentration auf die Elution überprüft werden. Dabei wurde der Konzentrationsbereich zwischen 0,5 und 10 % Methanol in Reinstwasser untersucht. Das Resultat ist in Abb. J.10 dargestellt.

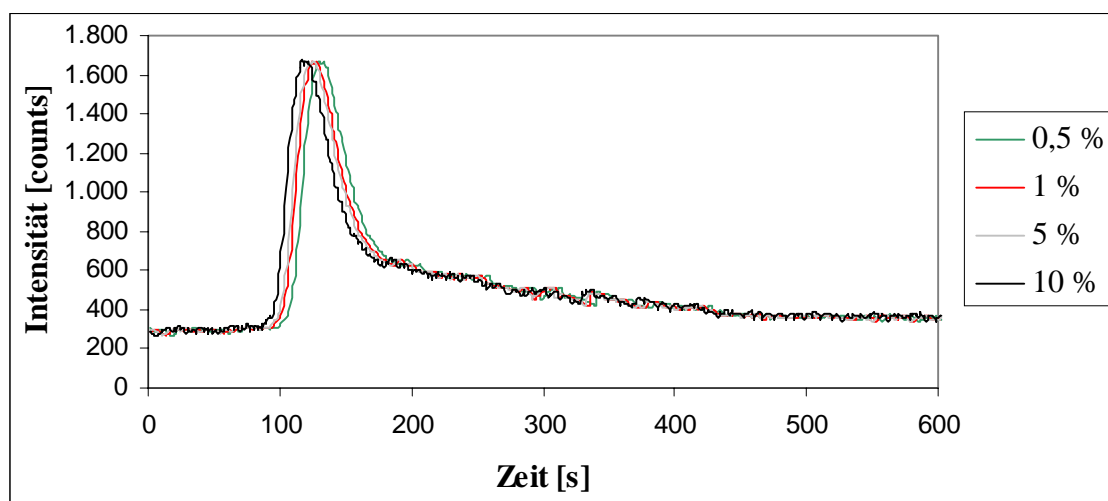


Abb. J.10: Einfluss der Methanolkonzentration auf die Elution von 10 µg/mL Mo (VI)

Hier ist erstmalig in dieser Untersuchungsreihe zu erkennen, dass die Erhöhung der Konzentration des Eluenten einen Einfluss auf die Retentionszeit hat, wie dies aus der IC bekannt ist. Gleichzeitig ist jedoch die Signalgröße für alle Eluenten konstant, d.h. dass keine Abhängigkeit der Elutionsausbeute von der Methanolkonzentration zu verzeichnen ist und das deren Variation auch keinerlei Einfluss auf das Plasma zu haben scheint. Möglich ist allerdings auch, dass diese Effekte zwar auftreten, sich aber gegenseitig aufheben.

Bevor nun die Vollständigkeit dieser Elutionen überprüft wird, muss erst einmal untersucht werden, ob Mo (V) unter diesen Bedingungen die gewünschte Eigenschaft mit sich bringt, nämlich kein oder nur ein möglichst geringes Signal bei variabler Konzentration zu erzeugen. Dies wurde für den Bereich bis 80 $\mu\text{g/mL}$ durchgeführt, und im Gegensatz zum Isopropanol war hier überhaupt kein Signal zu verzeichnen, wie aus Abb. J.11 zu entnehmen ist.

Damit ist also eine Voraussetzung für die avisierte Speziierung geschaffen. Die zweite, nämlich die Vollständigkeit der Elution des Mo (VI), soll nun im weiteren betrachtet werden. Dass die Konzentration des Methanols keinen Einfluss auf die Vollständigkeit der Elution hat,

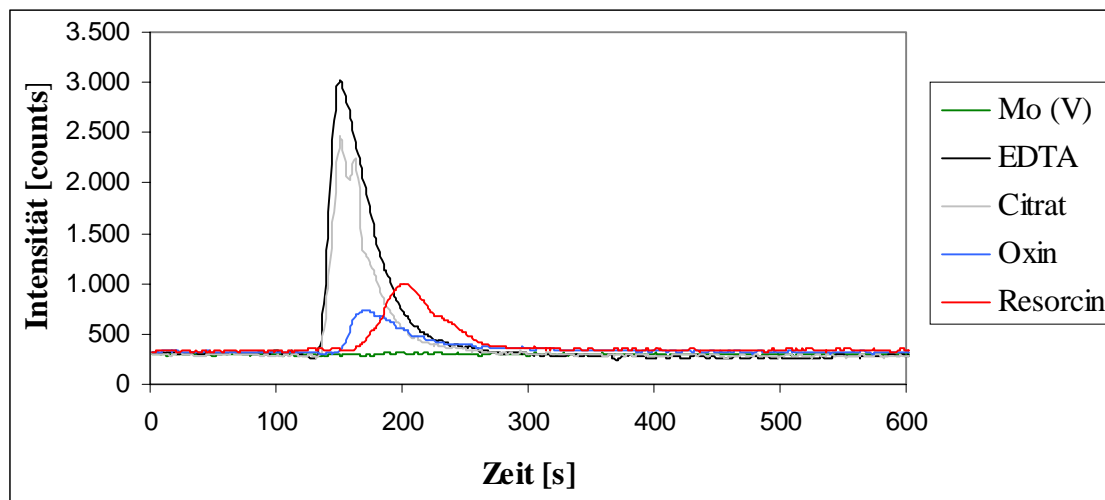


Abb. J.11: Signal für 50 $\mu\text{g/mL}$ Mo (V) und diverse Komplexbildner als Nacheluenten

kann bereits aus Abb. J.10 gefolgert werden. Allerdings ist noch ungeklärt, ob nicht doch eine verbesserte Elution bei höherem Methanolanteil vorlag, welche aber durch den höheren Organikanteil des Eluenten nicht in Signalintensität umgesetzt werden konnte, da dieser das Messsignal beeinflussen kann. Um dies zu überprüfen, ist die Betrachtung des Nachelutionssignals in Abhängigkeit von der MeOH-Konzentration erforderlich. Hier wurde

exemplarisch mit EDTA nacheluiert, da dieses die größte Elutionskraft besitzt. Dabei fiel auf, dass die entstehenden Peaks in etwa die gleiche Größe aufwiesen, und zwar unabhängig davon, ob der Cross-Flow- oder der Ultraschallzerstäuber eingesetzt wurde. Methanolkonzentrationen von bis zu 1 % beim Cross-Flow bzw. bis zu 10 % beim USN scheinen das ICP also nicht so sehr zu beeinflussen, dass sich gravierende Unterschiede in der Signalintensität ergeben, was sich natürlich bei höheren Flussraten anders auswirken kann. Auch scheint die Elutionskraft einer 0,5 %igen Methanollösung bereits auszureichen, um die maximal mögliche Molybdänmenge zu eluieren.

Nun soll jedoch die Nachelution mit den verschiedenen Komplexbildnern betrachtet werden. Die sich dabei ergebenden Netto-retentionszeiten sind in Tab. J.1 aufgeführt, die Peakflächen der Signale werden weiter unten behandelt.

Tabelle J.1: Netto-retentionszeiten der ersten Nachelution (diverse Komplexbildner)

	25 µg/mL Mo (VI)	EDTA	Citrat	Oxin	Resorcin
Netto-retentionszeit t_S [sek]	34	52	52	75	105

Wie in Abb. J.12 zu erkennen ist, wird auch durch das Methanol keine vollständige Elution des Mo (VI) erreicht. Wie bereits bei den anderen Eluenten zeigen EDTA und Citrat die größte Elutionskraft, während Oxin und Resorcin deutlich zurückfallen. Hier besteht noch Spielraum für eine Optimierung über die Variation der Konzentration und des pH-Wertes des Nacheluenten, um ein möglichst geringes Signal zu erhalten. Dabei soll zuerst das EDTA betrachtet werden.

Bei der Variation des pH-Wertes sind dabei enge Grenzen gesetzt; die obere von ca. pH 9-10 rührt von der Stabilität des Säulenmaterials her, die untere wird durch die Löslichkeit des EDTA bestimmt, welche bei etwa pH 6 für eine 50 millimolare Lösung liegt. Dabei fällt auf, dass bei steigendem pH-Wert die Elutionskraft des EDTA steigt. Somit wäre eine möglichst saure EDTA-Lösung für die Nachelution optimal, da dann ein relativ kleines, die Mo (V)-Bestimmung wenig störendes Signal entstünde. Bei der Applikation einer EDTA-Lösung mit pH 7,5 ist allerdings auch die Nachelution von Mo (V) nur sehr unvollständig, so dass diese Bedingungen nicht den gewünschten Effekt hervorrufen. Die Variation des pH-Wertes,

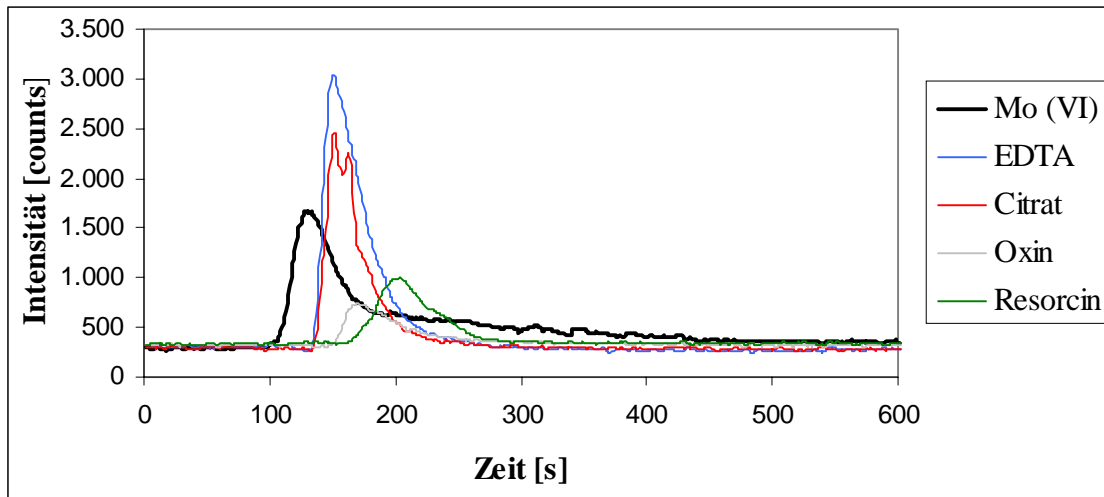


Abb. J.12: Signal für 25 $\mu\text{g/mL}$ Mo (VI) und diverse Nacheluenten (jeweils erste Nachelution nach einer Messelution von 25 $\mu\text{g/mL}$ Mo (VI))

welcher durch die Zugabe von Ammoniak eingestellt wurde, erbringt also keinen Fortschritt. Die Variation der Konzentration ist nicht solch engen Grenzen unterworfen, hier konnte zwischen 10 mmol/L und 0,4 mol/L EDTA variiert werden. In Abb. J.13 ist die Abhängigkeit des Signals von der EDTA-Konzentration bei vorheriger Messung einer 25 $\mu\text{g/mL}$ Mo (VI)-Lösung dargestellt.

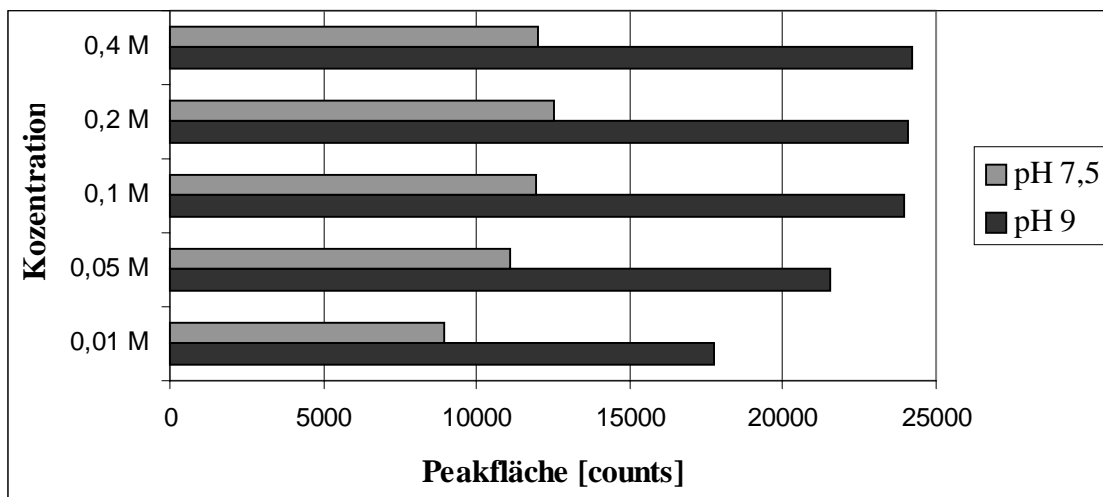


Abb. 13: Peakfläche der Nachelution mit variabler EDTA-Konzentration (Eluent: 1 % Methanol)

Die Elutionskraft bei der Messelution erreicht bei einer 0,1 M Lösung ihr Maximum, und zwar unabhängig vom pH-Wert. Unter den gleichen Bedingungen zeigt allerdings auch Mo (V) dieses Verhalten, was bedeutet, dass es nicht möglich ist, die EDTA-Konzentration so

weit zu senken, das zwar kein Mo (VI), wohl aber Mo (V) nacheluiert und somit abgetrennt wird.

Bei Verwendung von Citrat als Nacheluent (weiterhin 0,1 % Methanol als Eluent) ist der nutzbare pH-Bereich lediglich durch die Stabilität des Säulenmaterials eingegrenzt. Auch hier ist wieder der Trend zu erkennen, dass je alkalischer der Nacheluent ist, er um so mehr Mo von Säule entfernen kann. Allerdings ist dieser Effekt auch hier für beide Mo-Spezies zu beobachten, so dass eine pH-Variation keinen Beitrag zum gewünschten Trenneffekt leisten kann. Die Konzentration des Komplexbildners variierte im Bereich 0,05-1 mol/L, dabei entstanden die Abb. J.14 ersichtlichen Peakflächen.

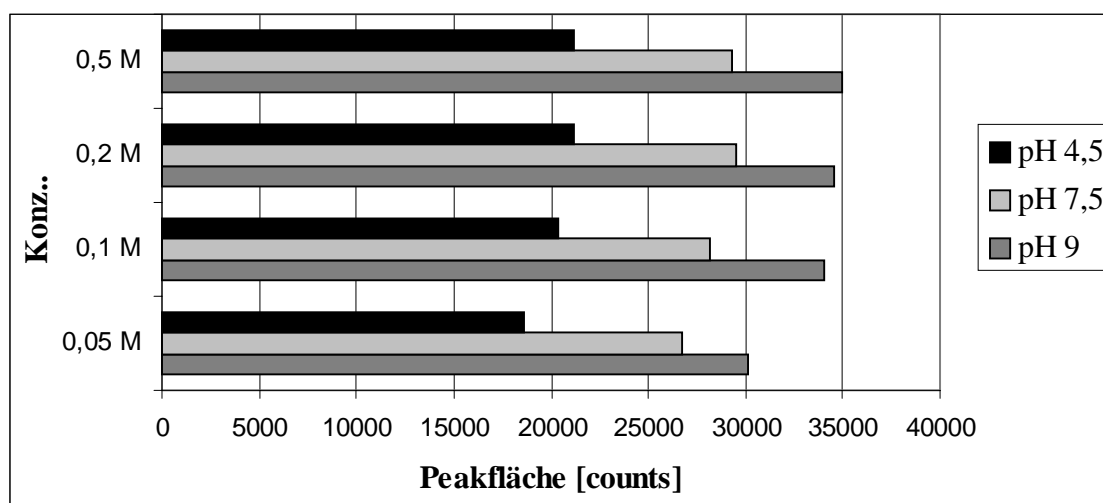


Abb. J.14: Peakfläche der Nachelution mit variabler Citrat-Konzentration (Eluent: 1 % Methanol), 25 µg/mL Mo (VI) als Messlösung

Wie in etwa bereits beim EDTA beobachtet, erreicht bei allen untersuchten pH-Werten eine ca. 0,1 molare Citrat-Lösung bereits die maximale Elutionskraft. Aber auch hier ist der gleiche Trend ebenfalls für Mo (V) zu verzeichnen, somit entfällt wiederum die Möglichkeit der Konzentrationssenkung, um eine Nachelution von Mo (VI) zu unterdrücken und Mo (V) selektiv zu detektieren. Auch mit Citrat ist also keine zeitliche Trennung der beiden Spezies durchführbar.

Als nächster Nacheluent wurde 1,3-Dihydroxybenzol eingesetzt. Wie schon in Abb. J.12 zu erkennen ist, weist das Resorcin eine geringere Fähigkeit auf, das verbliebene Mo (VI) von der Säule zu waschen. Da ein möglichst kleines Signal für Mo (VI) bei der Nachelution für die Trennung wünschenswert wäre, ist eine Untersuchung des Resorcins aussichtsreich.

Resorcin ist relativ gut in Wasser löslich, eine 0,1 M Lösung hat einen pH-Wert von etwa 7,5. Auch hier wurde für die pH-Variation Ammoniak hinzugegeben. Von einer Erniedrigung des pH-Wertes wurde abgesehen, da dies nur unter Zugabe von Säure und somit eines Säureanions möglich gewesen wäre. Dieses Anion hätte dann mit dem ebenfalls anionisch vorliegenden Molybdat um Bindungsplätze konkurriert und somit ins Gleichgewicht eingegriffen. Auch hier ist der Trend zu erkennen, dass je alkalischer die Nachelutionslösung ist, der entstehende Peak um so größer ausfällt. Allerdings ist dieser hier nicht so ausgeprägt wie bei den Vorgängern. Das diesbezügliche Verhalten von Mo (VI) und Mo (V) ist wiederum gleich, so dass sich auch hier durch pH-Variation keine Trennung der Spezies ergibt. Die Variation der Konzentration zeigt ein ähnliches Bild wie die bereits untersuchten Komplexbildner, auch hier sind keine Bedingungen erkennbar, bei denen beim Mo (VI) kein Nachelutionssignal mehr entsteht, dies aber gleichzeitig beim Mo (V) noch vorhanden ist. Auch Resorcin ist als Nacheluent für die erwünschte Trennung ungeeignet.

Als letzter Nacheluent wurde Oxin (8-Hydroxychinolin) eingesetzt. Diese Verbindung ist bei Raumtemperatur nicht in Wasser löslich, daher wurde zur Elution eine gesättigte Lösung in 1 % Tetrahydrofuran eingesetzt. Hier wurde dann lediglich der pH-Wert der Lösung variiert, und zwar in den Schritten 7, 8,5 und 10. In Abb. J.12 ist erkennbar, dass Oxin eine noch geringere Tendenz als Resorcin zeigt, das auf der Säule verbliebene Molybdän zu eluieren, also eventuell für die gesuchte Trennung nützlich sein könnte.

Bei der Nachelution einer Lösung mit 25 µg/mL Mo (VI) fiel ein im Vergleich zu den bisher untersuchten Komplexbildnern umgekehrter Trend bezüglich der pH-Abhängigkeit der Signalintensität auf. Wie aus Abb. J.15 ersichtlich, steigt die Peakfläche mit sinkendem pH-Wert, wobei weist das Signal für pH 8,5 ein deutlich stärkeres Tailing als die anderen beiden Signale aufweist.

Dies kann damit erklärt werden, dass Oxin im Gegensatz zum Citrat oder EDTA keine Säuregruppe enthält, welche bei steigendem pH-Wert deprotoniert wird und dann eine negative Ladung trägt, welche für die verbesserte Elution des Molybdäns verantwortlich sein könnte. Beim Oxin ist lediglich der Stickstoff im Heterozyklus und der Sauerstoff in der OH-Gruppe protonierbar. Allerdings sind beide Gruppen so schwach basisch, dass sie im

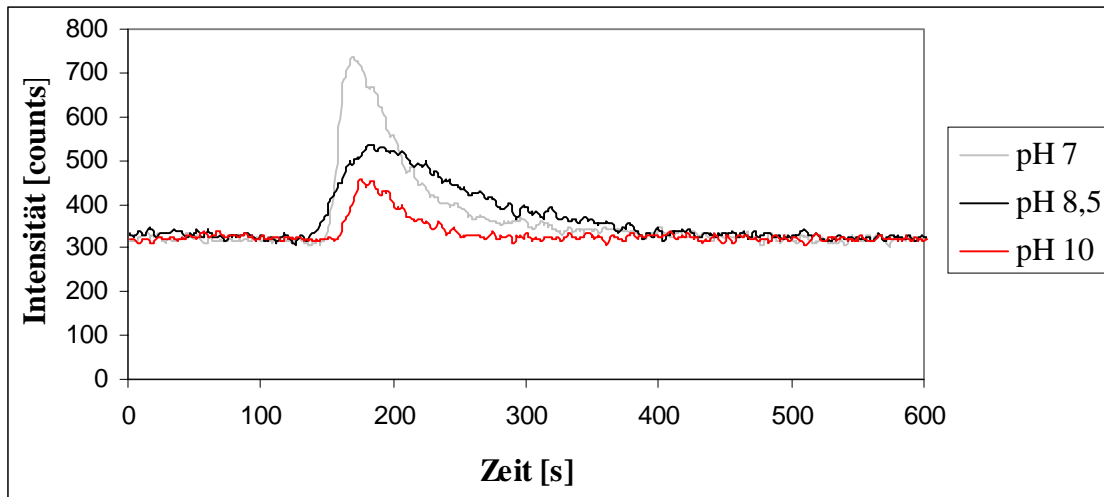


Abb. J.15: Peakfläche der Nachelution mit Oxin als Komplexbildner mit variablem pH-Wert (Eluent: 1 % Methanol), 25 $\mu\text{g/mL}$ Mo (VI) als Messlösung

neutralen Bereich unprotoniert vorliegen. Die Alkoholgruppe ist allerdings auch deprotonierbar, ihre Acidität liegt durch die Resonanzstabilisierung höher als die vergleichbarer aliphatischer Alkohole. Der pK_S -Wert von Phenol beträgt z.B. rund 10. Dies bedeutet, dass bei einem pH von 7 das Oxin noch nicht deprotoniert vorliegt, bei einem pH von 10 allerdings schon zu einem beträchtlichen Teil. Das Oxin ist also bei höherem pH-Wert ebenfalls negativ geladen, womit eigentlich, wie schon bei den untersuchten Komplexbildnern, eine verbesserte Elution einhergehen sollte. Dass die Alkoholat-Gruppe weniger als die Carboxylat-Gruppe in der Lage ist, Molybdate zu eluieren, lässt sich eventuell damit begründen, dass Erstere möglicherweise dergestalt mit dem Säulenmaterial in Wechselwirkung tritt, dass dieses das Molybdat stärker anhaften lässt, was bei nicht vorhandener Ladung am Oxin-Molekül nicht der Fall ist und somit der Analyt leichter wieder abgegeben wird und zum Detektor gelangt. Dann allerdings müssten diese Wechselwirkungen auch beim Resorcin auftauchen und dieses den selben Trend zeigen, was nicht der Fall ist. Allerdings besitzt letzteres auch eine zusätzliche OH-Gruppe, welche bei höheren pH-Werten ebenfalls deprotoniert und dieses Molekül damit doppelt negativ geladen vorliegt, was die Elutionsfähigkeit wiederum beeinflusst. Leider ist über die Wechselwirkung von anorganischen Anionen mit RP-Material und den Einfluss von organischen Komplexbildnern wenig bekannt, so dass hier nicht ermittelt werden kann, worauf dieser Effekt beruht. Festzuhalten bleibt allerdings, dass auch mit Oxin als Nacheluent der gewünschte Effekt nicht zu erzielen ist, da sich auch hier die beiden Mo-Spezies bezüglich der Nachelution gleich verhalten.

J.3.5. EDTA

Eine andere Möglichkeit, eine Trennung der beiden Spezies zu erreichen, ist die, die bisher als Nacheluenten eingesetzten Komplexbildner auch als Eluenten zu verwenden. Diese sind einerseits in der Lage, mit dem Molybdat Komplexe zu bilden, andererseits verfügen sie über einen hydrophoben Rest, mit dem sie wiederum mit dem Säulenmaterial wechselwirken können. Dadurch müsste es prinzipiell möglich sein, über die unterschiedlichen Komplexbildungseigenschaften der beiden Spezies eine Trennung durchzuführen. Als erstes wurde dies mit EDTA versucht. In Abb. J.16 ist das Signal einer 1 µg/mL Mo (VI)-Lösung mit den bereits untersuchten Nacheluenten dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass hier zur Detektion nicht mehr das vorher verwendete ICP-AES, sondern ein ICP-MS zum Einsatz kam, was die deutlich größeren Signal erklärt. Dieser Schritt war notwendig, um die im Vergleich zum Analytpeak recht kleinen Nachelutionssignale sicher aufnehmen zu können. Aufgetragen ist jeweils nur das häufigste Mo-Isotop ^{98}Mo .

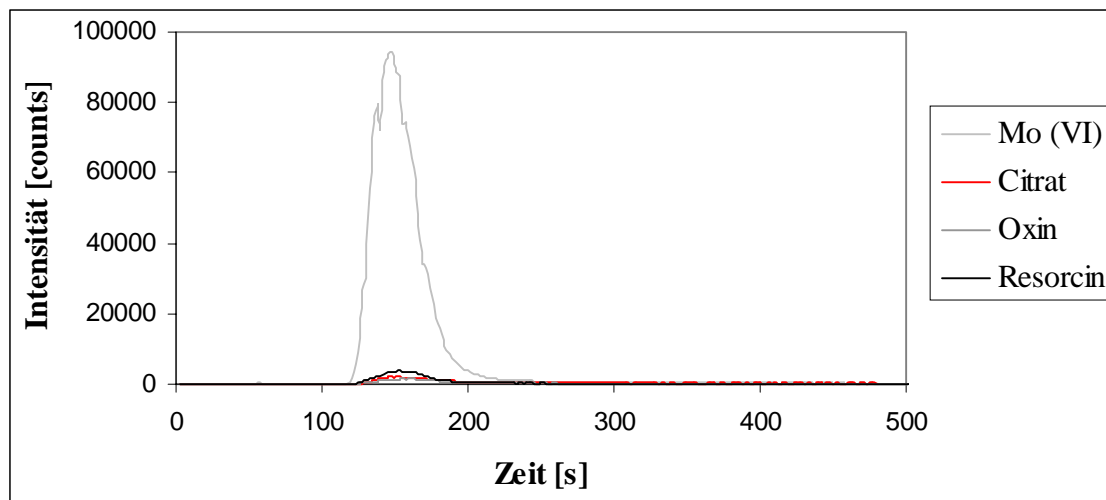


Abb. J.16: Signal von 1 µg/mL ^{98}Mo (VI) und diverse Nacheluenten, Eluent 10mmol/L EDTA, pH 8,5

Dabei ist zu erkennen, dass die Signale der Nachelution nur noch sehr klein im Vergleich zum Analytsignal sind; da EDTA bereits in vorhergehenden Untersuchungen als sehr guter Komplexbildner und (Nach-) Eluent für Mo erkannt wurde, ist dies nicht verwunderlich, vor allem da hier nun ein kontinuierlicher EDTA-Strom durch die Säule fließt, während dies vorher nur jeweils 100 µL Lösung, entsprechend dem Volumen der Probenschleife waren. Die oben geforderte Bedingung für eine Trennung der Spezies, nämlich ein möglichst kleines Nachelutionssignal des Mo (VI), ist damit gegeben. Allerdings kommt es auch noch darauf

an, dass Mo (V) an dieser Stelle kein Signal erzeugt, sondern auf der Säule verbleibt. Aus Abb. J.17 ist erkennbar, dass dies nicht so ist.

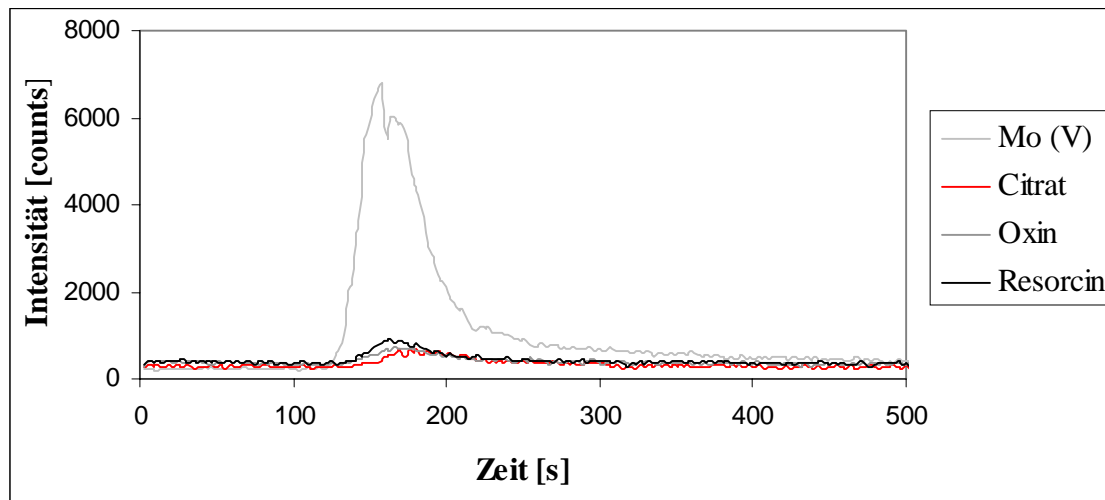


Abb. J.17: Signal von 1 $\mu\text{g/mL}$ Mo (VI) und diverse Nacheluenten, Eluent 10mmol/L EDTA, pH 8,5

Auch das Mo (V) wird vom EDTA sofort und fast vollständig eluiert, was nicht überrascht, da das EDTA ja bereits in den vorhergehenden Untersuchungen ein guter Nacheluent für Mo (V) war. Dieses Bild zeigte sich auch bei anderen pH-Werten und Konzentrationen. EDTA ist also für die geforderte differentielle Komplexbildung zu unspezifisch, auch wenn das Signal für Mo (V) bei gleicher Konzentration eindeutig kleiner ausfällt als für Mo (VI). Da dies auch für die Nachelution mit allen eingesetzten Komplexbildnern gilt, obwohl bei der Mo (V)-Messung noch mehr Analyt auf der Säule verblieben ist, steht zu erwarten, dass bei deren Einsatz als Eluenten anstelle von EDTA prinzipiell das gleich Ergebnis zu erwarten ist. Eine Überprüfung wurde durchgeführt und hat dies bestätigt, worauf hier allerdings nicht weiter eingegangen werden soll.

Festzuhalten bleibt, dass die vier untersuchten Komplexbildner als Eluenten in wässriger Lösung nicht für eine zeitliche Trennung der Mo-Spezies einsetzbar sind.

J.4. Bestimmung von Mo (V) und Mo (VI): Differenzmethode

Nichtsdestotrotz ist es mittels der dargestellten Methode möglich, die beiden Oxidationsstufen Mo (V) und Mo (VI) nebeneinander zu bestimmen, da bei der Messelution lediglich Mo (VI) ein Signal ergibt und Mo (V) auf der Säule verbleibt. Dabei wird vorausgesetzt, dass diese beiden Spezies in der Probe vorhanden sind.

1. Zunächst muss die Summe der beiden Spezies bestimmt werden, dafür eignen sich diverse konventionelle, nicht gekoppelte Methoden wie z.B. die ICP-OES. Hier wird eine Nachweisgrenze von 35 ng/mL Mo erreicht, bei einer Lösung von 25 µg/mL Mo ergab sich eine Standardabweichung von 1,05 %. Bei Verwendung eines ICP-MS wird eine NWG von 100 ng/L erreicht, bei einer Lösung von 10 ng/mL beträgt die relative Standardabweichung etwa 5 %.
2. Danach kann der Mo (VI)-Gehalt mittels der oben beschriebenen chromatographischen Trennmethode separat bestimmt werden. Als Eluent wird dazu 1 % Methanol in wässriger Lösung eingesetzt, da es sich zur Trennung der beiden Spezies am besten eignet.
3. Die Bestimmung des Mo (V) erfolgt dann über Differenzbildung zwischen diesen beiden Werten.

Die mit den verwendeten Detektoren erreichten Nachweisgrenzen und die Wiederfindungsraten können aus Tabelle J.2 und J.3 entnommen werden. Dabei wurden die WFR dergestalt ermittelt, dass die Peakfläche des Messsignals ins Verhältnis zu den aufsummierten Peakflächen von drei Nachelutionssignalen gesetzt wurde. Die als Eluenten ebenfalls untersuchten Lösungsmittel Aceton und Acetonitril sind hier nicht aufgeführt, da mit ihnen keine selektive und ungestörte Bestimmung des Mo (VI) möglich war.

Wie bereits ausgeführt, eignet sich Methanol als Eluent für diese Bestimmung besser als Isopropanol. Bei der Durchführung einer Messreihe mit mehreren Proben hintereinander muss beachtet werden, dass fast die Hälfte des Mo (VI) und das gesamte Mo (V) auf der Säule

Tabelle J.2: NWG für 1 % Methanol für die eingesetzten Detektoren, WFR und Standardabweichung (bei der Ermittlung der beiden letzten Werte kam eine Lösung mit 25 µg/mL Mo (VI) zum Einsatz)

	Mo (VI)		Mo (V)		WFR Mo (VI)
	NWG	rel. Stabw.	NWG	rel. Stabw.	50,3 %
ICP-AES	1 µg/mL	6,8 %	5 µg/mL	8 %	-
ICP-MS	200 ng/mL	4,8	800 ng/mL	6	-

Tabelle J.3: NWG für 1 % Isopropanol für die eingesetzten Detektoren, WFR und Standardabweichung (bei der Ermittlung der beiden letzten Werte kam eine Lösung mit 25 µg/mL Mo (VI) zum Einsatz)

	Mo (VI)		Mo (V)		WFR Mo (VI)
	NWG	rel. Stabw.	NWG	rel. Stabw.	17,2 %
ICP-AES	3 µg/mL	7,5 %	15 µg/mL	8,5 %	-
ICP-MS	600 ng/mL	5,4	2,5 µg/mL	6,5	-

verbleibt und somit nach einiger Zeit eine Überladung eintreten kann. Um ein Durchbrechen des Analyten zu vermeiden, ist die Säule nach jeder Messung durch dreimaliges Injizieren einer EDTA-Lösung (50 mmol/L, pH 8,5) oder durch Gradientenelution zu regenerieren.

J.5. Zusammenfassung

Für die Trennung von Mo (VI) und Mo (V) wurden zwei RP-Säulen der Firma Varian untersucht, wobei diverse organische Lösungsmittel in wässriger Lösung als Eluenten zum Einsatz kamen. Die Säule Microsorb 100 BDS erwies sich dabei für die Aufgabenstellung als untauglich. Mit der Säule OmniSphere C18 des gleichen Herstellers konnten bessere Ergebnisse erzielt werden. Als Eluenten fanden Aceton, Acetonitril, Isopropanol und Methanol in Konzentrationen zwischen 0,5 und 10 % in Reinstwasser Verwendung. Mit den beiden letzten konnte eine Trennung dergestalt durchgeführt werden, dass bei einer Messung lediglich Mo (VI) ein Signal erzeugte, während Mo (V) auf der Säule verblieb und erst mittels eines Komplexbildners, der als Nacheluent anstelle der nächsten Probe injiziert wurde, von der Säule eluiert werden konnte. Da auch Mo (IV) bei der Nachelution ein Signal erzeugte, muss die Bestimmung des Mo (V)-Gehaltes mittels einer Differenzmethode erfolgen, bei der vom durch konventionelle, ungekoppelte Methoden ermittelten Gesamtgehalt der durch RP-Chromatographie bestimmte Mo (VI)-Gehalt subtrahiert wird. Bei der Verwendung eines ICP-MS als Detektor ergeben sich Nachweisgrenzen von 100 ng/L für Gesamt-Mo sowie 200 ng/mL für Mo (VI) und 800 ng/mL für Mo (V).

K. Molybdänspeziierung mittels Size-Exclusion-Chromatographie

Wie bereits dargestellt, bildet Molybdän eine Reihe von Chelaten sowohl mit aliphatischen als auch mit aromatischen Komplexbildnern. Da diese Chelate aufgrund der Größe der organischen Komplexbildner im Vergleich zum unkomplexiert vorliegenden Molybdat ein beträchtliches Volumen erreichen können, erscheint der Einsatz der SEC zur Molybdänspeziierung sinnvoll. Dabei sollte sich eine Trennung von unkomplexierten Molybdaten von komplexierten durchführen lassen. Da Mo (V) im Vergleich zu Mo (VI) die stabileren Komplexe bildet, müssten also Bedingungen gefunden werden, unter denen ersteres noch in der Lage ist, Komplexe zu bilden, während das andere unkomplexiert, also quasi nackt und damit deutlich weniger voluminös vorliegt. Dies sollte für eine Trennung der beiden Oxidationsstufen ausreichen.

Bei den durchgeführten Versuchen wurde eine Shodex OHpak SB-HQ-Säule mit Polyhydroxymethacrylat-Austauscher verwendet; sie wurde aufgrund ihrer starken Hydrophilie ausgesucht, da diese auf den Analyten abgestimmt sein muss. Die verwendete Säule hatte >10000 theoretische Böden, die Partikelgröße betrug 8 μm , die Porengröße 20 Angström. Der Fluss sollte 1,2 mL/min und der Staudruck 60 kg/cm² nicht überschreiten. Der Massenbereich, für den die Säule Verwendung finden kann, liegt zwischen 50 und 4000 Da. [150].

K.1. Eluenten für die SEC

Als Eluenten für die SEC kommen diverse Stoffe in Betracht. Die Auswahl hängt von drei wesentlichen Faktoren ab: Zuerst sollte der Analyt bzw. die Probe im Eluenten gut löslich sein, da sonst eine Trennung sinnlos wird. Zweitens sollte der Eluent zur Säule kompatibel sein, d.h. die Polarität des Eluenten sollte zu der des Säulenmaterials passen, da ansonsten die laminare Umströmung der Austauscherteilchen verhindert würde. Drittens ist auch die Verträglichkeit des Eluenten mit dem Detektor wichtig, da sonst die Analysenergebnisse verfälscht oder sonstwie verschlechtert würden. So sollte z.B. bei der Verwendung eines Refraktometers als Detektor darauf geachtet werden, dass der Brechungsindex des Eluenten und des Analyten möglichst stark differieren. Das hier als Detektor verwendete ICP-OES stellt vor allem den Anspruch, den Eluenten möglichst organikfrei zu halten, da ansonsten die Plasmaleistung zur Anregung des Analyten oder sogar zum Betrieb des Plasmas nicht mehr ausreicht.

Da die SEC normalerweise für die Trennung von organischen Molekülen wie z.B. Eiweißen verwendet wird, kommen hier im wesentlichen auch organische Eluenten zum Einsatz. Für eine Trennung von geladenen Molybdänspezies erscheint der Einsatz von ionischen oder zumindest polaren Verbindungen in wässriger Lösung sinnvoller. Diese sollen schließlich die Komplexe mit den Analyten bilden, deren größenabhängige Trennung hier Ziel der Forschung ist. Vom Einsatz von organischen Eluenten kann hier also abgesehen werden. Im folgenden soll auf die einzelnen Eluenten näher eingegangen werden.

K.1.1. Wasser

Folgt man den eben dargestellten Anforderungen für den Eluenten in der SEC, dann erscheint Wasser als geeigneter Eluent. Allerdings bildet Wasser keine Komplexe mit Molybdaten, es kann hier somit als Referenz für die nackten, unkomplexierten Molybdate eingesetzt werden. Die Flussrate betrug 1 mL /min, der Signalverlauf kann in Abb. K.1 betrachtet werden.

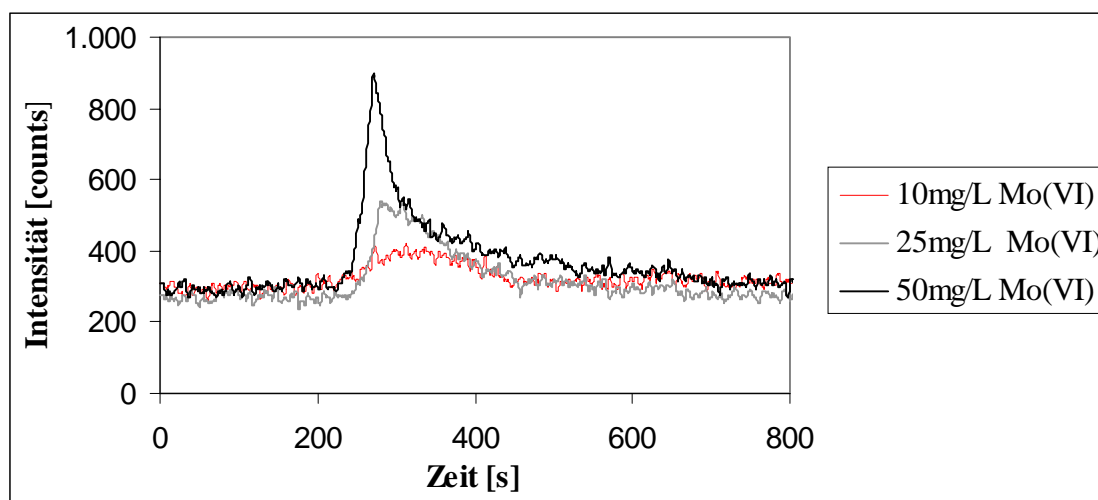


Abb. K.1: Mo (VI) in verschiedenen Konzentrationen

Dabei fällt auf, dass das Mo (VI)-Signal eine Konzentrationsabhängigkeit zeigt. Das Wasser scheint also in der Lage zu sein, den Analyten zu eluieren. Dass dies nicht vollständig erfolgt, läßt sich an der Nachelution mittels diverser Komplexbildner erkennen. Außerdem ist zu bemerken, dass die Reproduzierbarkeit dieser Signale sehr mangelhaft ist, und zwar nicht nur bezüglich der Peakflächen, sondern auch der Peakform und der Retentionszeit, wie aus Abb. K.2 zu entnehmen ist. Hier wurde die 50 mg/L-Lösung mehrmals analysiert.

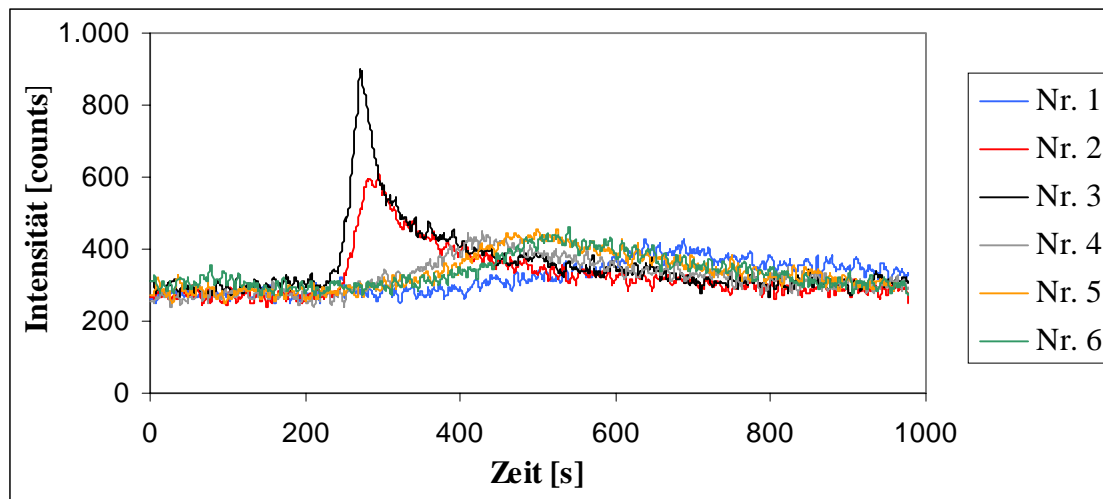


Abb. K.2: Reproduzierbarkeit der Peakform und -fläche einer 50 mg/L Mo (VI)-Lösung

Aus der sechsmaligen Messung derselben Lösung wird erkenntlich, dass aufgrund der mangelnden Reproduzierbarkeit, die ihrerseits jedoch reproduzierbar war, eine Quantifizierung des Analyten schwer möglich ist. Die Variation in der Peakform kann auch nicht auf den eventuell vorher auf die Säule gegebenen Zweiteluenten zurückgeführt werden, da diese Schwankungen sowohl nach dem Einspritzen von z.B. EDTA oder Citrat als auch bei direkt hintereinander erfolgender Messung der Standardlösung auftraten. Außerdem fällt auf, dass die absoluten Signalgrößen gering sind, der Peak für das 50 mg/L-Signal hat gerade eine Höhe von ca. 600 counts.

Die Signale von Mo (V)-Proben sind in Abb. K.3 dargestellt.

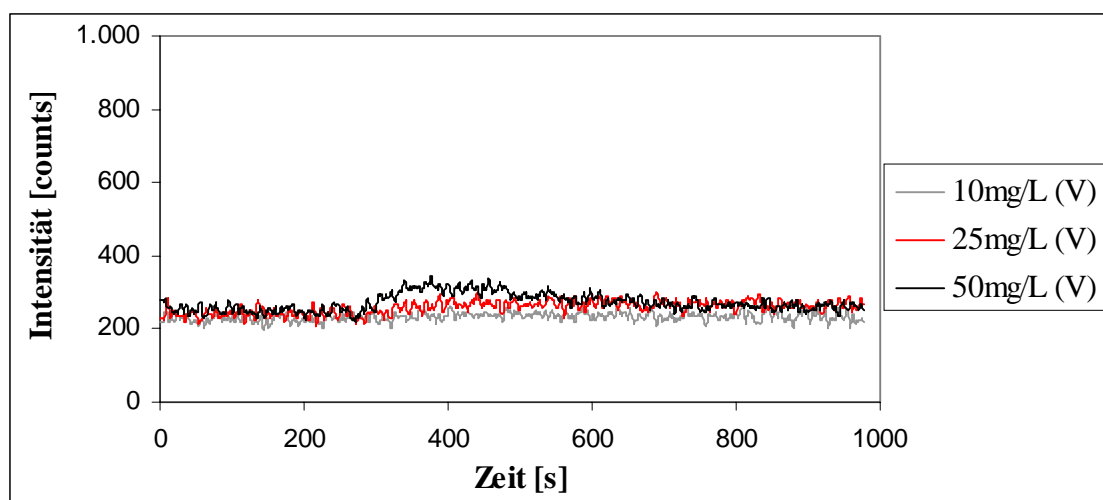


Abb. K.3: Mo (V) in verschiedenen Konzentrationen

Die Signale des Mo (V) erscheinen im selben Bereich wie die Signale des Mo (VI), was bedeutet, dass sich beide Spezies auf der Säule gleich verhalten und somit auch keine Trennung zu erreichen ist, was ohne den Einsatz eines Komplexbildners auch zu erwarten war. Allerdings fällt auf, dass wie schon bei der oben beschriebenen HPLC-Methode das Mo (V) fast vollständig auf der Säule verbleibt und nur ein sehr kleines Signal liefert. Dies könnte man sich wiederum zunutze machen, um mittels Differenzmethode den Gehalt der beiden Spezies nebeneinander zu bestimmen. Das Mo (V) zeigt hier aber doch ein Signal, welches die Mo (VI)-Quantifizierung stören würde, so dass hier die in Kap. J.4. beschriebene Differenzmethode nicht anwendbar ist. Das Signal der Nachelution mit einem Komplexbildner könnte nun aber einen Ansatzpunkt für weitere Forschungsarbeit geben. Dazu müssten die Signale der Nachelution für Mo (V) und Mo (VI) verschieden sein. Dies kann Abb. K.4 entnommen werden.

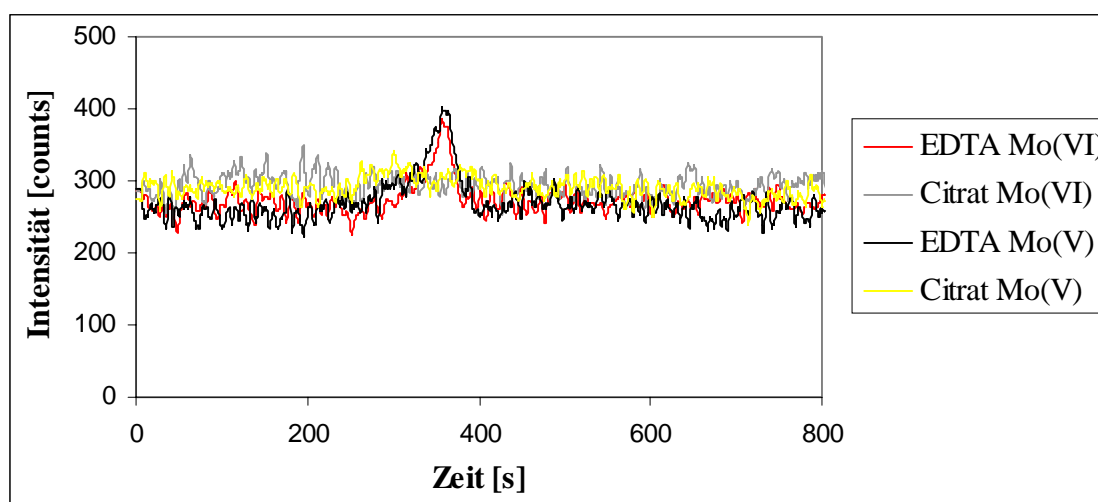


Abb. K.4: Nachelution von jeweils 25 mg/L Mo (VI) und Mo (V) mit EDTA und Citrat

Hier zeigt sich kein Unterschied im Verhalten der beiden Spezies, beide Oxidationsstufen werden von EDTA in der Nachelution eluiert, von Citrat jedoch nicht. Die Tatsache, dass die Peakflächen von Mo (VI) und Mo (V) gleich groß sind, kann man damit erklären, dass scheinbar ein gewisser Anteil des Mo (V) auf der Säule verbleibt oder langsam kontinuierlich von der Säule gespült wird, ohne ein explizites Signal hervorzurufen, also quasi im Untergrund verschwindet. Fraglich ist an dieser Stelle, warum ein Teil des jeweiligen Analyten auf der Säule verbleibt, wo doch die Eluentmoleküle deutlich kleiner sind als die Analytmoleküle und diese somit aus den Poren des Säulenmaterials verdrängen sollten.

Möglich ist an dieser Stelle, dass die Molybdate mit dem Säulenmaterial Wechselwirkungen eingehen und daher zurückgehalten werden.

Festzuhalten bleibt, dass zwar ein etwas unterschiedliches Verhalten der beiden Spezies bei der Elution mit reinem Wasser beobachtet werden kann, dies aber nicht zu einer Speziierung ausreicht.

K.1.2. Methanol

Die Verwendung einer 1%igen Methanollösung in Wasser war für die Speziestrennung bei der HPLC eine erfolgreiche Methode. Daher erscheint die Verwendung dieses Lösungsmittels auch in der SEC sinnvoll, zumal es polar genug ist, um einerseits den Analyten lösen zu können und andererseits auch auf das hydrophile Säulenmaterial abgestimmt zu sein. Um die Plasmabedingungen nicht zu sehr zu beeinflussen, wurden lediglich Konzentrationen von 1 bzw. 0,1 % Methanol in Wasser eingesetzt.

Ein Chromatogramm für verschiedene Mo (VI)-Konzentrationen ist in Abb. K.5 dargestellt.

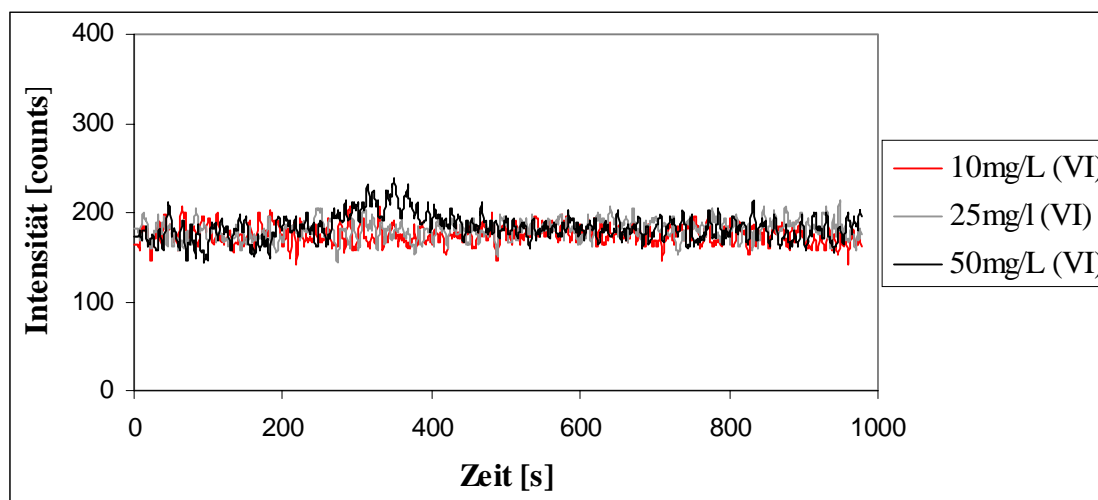


Abb. K.5: Mo (VI) in verschiedenen Konzentrationen, Methanolkonz. 0,1 %

Im Gegensatz zu reinem Wasser als Eluenten ist die Elutionskraft des Methanol deutlich geringer, sogar eine Mo-Konzentration von 50 mg/L erzeugt nur ein Signal mit einer Höhe von 50 counts. Bei einer Steigerung der Methanolkonzentration auf 1 % ist keine Veränderung der Signalgröße zu erkennen; falls Methanol hier eine geringere Elutionsstärke als Wasser aufwiese, hätte die Peakfläche weiter sinken müssen. Auffällig ist hier, dass obwohl die Signalintensität beim Einsatz von Methanol deutlich geringer ausfällt als bei der

reinen Wasserelution, bei einer Nachelution mit Komplexbildnern ebenfalls (fast) kein Signal auftritt. Es wäre zu erwarten gewesen, dass für den Fall, dass das Methanol die Eluierbarkeit des Mo (VI) verschlechtert, ein größerer Anteil der Analytmenge auf der Säule verbleibt; dieses müsste dann bei der Nachelution mit einem Komplexbildner von der Säule gewaschen werden, wie es beim Einsatz von reinem Wasser als Eluenten noch der Fall gewesen ist. Der Verbleib des Mo (VI) ist hier fraglich, da nichts auf eine Inhibition der Komplexbildung mit dem Nacheluenten (z.B. Citrat) durch Methanol hinweist. Auch ein Nacheluieren mit Reinstwasser liefert kein erkennbares Signal; dieses hätte das Methanol verdrängen und damit das Mo wieder lösen sollen. Als einzige Erklärungsmöglichkeit verbleibt die These, dass das Mo (VI) auf der Säule angereichert wird und irgendwann die Poren des Säulenmaterials verstopft. Von der Verwendung von Methanol für die Bestimmung von Mo (VI) ist daher abzusehen.

Ähnliches gilt auch für die Analyse von Mo (V), auch hier ist nur ein kleines Signal zu erkennen, die Retentionszeit ist dieselbe wie beim Mo (VI), und auch hier kann der Analyt nicht mittels Nachelution von der Säule eluiert werden, so dass sich kein Unterschied im Verhalten der beiden Oxidationsstufen bei der Verwendung von 1 bzw. 0,1 % Methanol in Wasser als Eluent für die SEC zeigt. Dieser Eluent ist daher sowohl für eine Bestimmung als auch für eine Speziierung der beiden Spezies ungeeignet.

K.1.3. Citrat

Die Citronensäure und ihre konjugierten Salze waren schon in der oben beschriebenen HPLC-Methode als guter Komplexbildner für Molybdate aufgefallen, da sie in der Lage waren, das auf der Säule verbliebene Molybdat zu eluieren. Somit kann zumindest erwartet werden, dass der Analyt vollständig eluiert und nicht auf der Säule angelagert wird, so dass die Gefahr des Verstopfens der Säule nicht besteht. Um die unterschiedliche Komplexbildungsstabilität der beiden Oxidationsstufen auszunutzen, wurde sowohl die Konzentration als auch der pH-Wert des Eluenten variiert, um Bedingungen zu schaffen, unter denen sich die beiden Spezies unterschiedlich verhalten. Tabelle K.1 gibt einen Überblick über die eingesetzten Eluenten. Die pH-Wert-Einstellung erfolgte mittels NH_3 -Lösung, ein noch niedrigerer pH-Wert konnte aufgrund der Säurestabilität der Säule nicht eingesetzt werden.

Bei Betrachtung der Chromatogramme fällt zuerst auf, dass die Konzentration des Komplexbildners im Eluenten zumindest im untersuchten Konzentrationsbereich weder einen

Tabelle K.1: Citratkonzentration und pH-Wert der eingesetzten Eluenten

Citratkonzentration	0,01 %	0,1 %	0,5 %
pH #1	3,5	3,5	3
pH #2	6	6	6

Einfluss auf die Retentionszeit noch auf die Größe des Signals hat. Dies gilt sowohl für Mo (VI) als auch für Mo (V). Da bei einer 0,01 %igen Citratlösung bereits für jedes Molybdation zwei Citratmoleküle vorliegen, ist dies verwunderlich, da letzteres damit ja bereits vollständig komplexiert sein müßte. Lediglich der pH-Wert beeinflusst die Retentionszeit, und zwar dergestalt, dass eine Verschiebung zu höheren pH-Werten eine schnellere Elution bewirkt, das Molybdat also im weniger sauren besser eluiert wird. Dies wird aus Abb. K.6 deutlich.

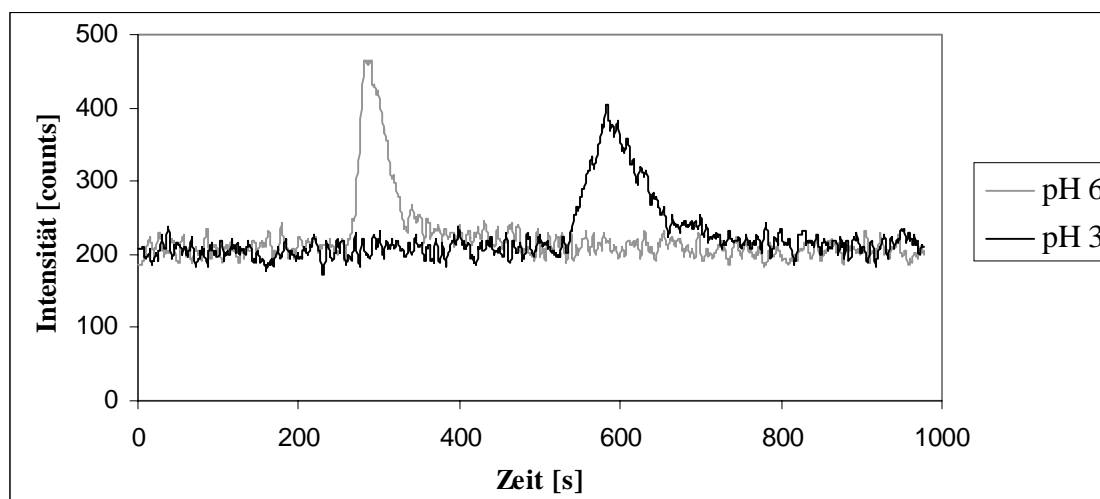


Abb. K.6: Signal von 25 mg/L Mo (VI) bei Citratkonzentration von 0,1 % und verschiedenen pH-Werten

Auch dieser Effekt ist gut zu erklären, nämlich mit der Tatsache, daß im alkalischen mehr Citratmoleküle deprotoniert vorliegen und somit bessere Komplexbildner darstellen als protonierte Moleküle, die im stark sauren nicht mal eine Ladung tragen. Beide Peaks weisen ein leichtes Tailing auf, wobei das Signal für pH 3 deutlich breiter und flacher verläuft als das für pH 6, auch wenn die Peakflächen gleich sind. Diese Effekte treten bei allen untersuchten Citrat-Konzentrationen auf.

Das Verhalten des Mo (V) unter den gegebenen Bedingungen wird aus Abb. K.7 ersichtlich. Auch hier ist zu erkennen, dass der pH-Wert des Eluenten einen Einfluss auf die

Retentionszeit hat, und dass bei einer späteren Elution breitere und flachere Peaks generiert werden.

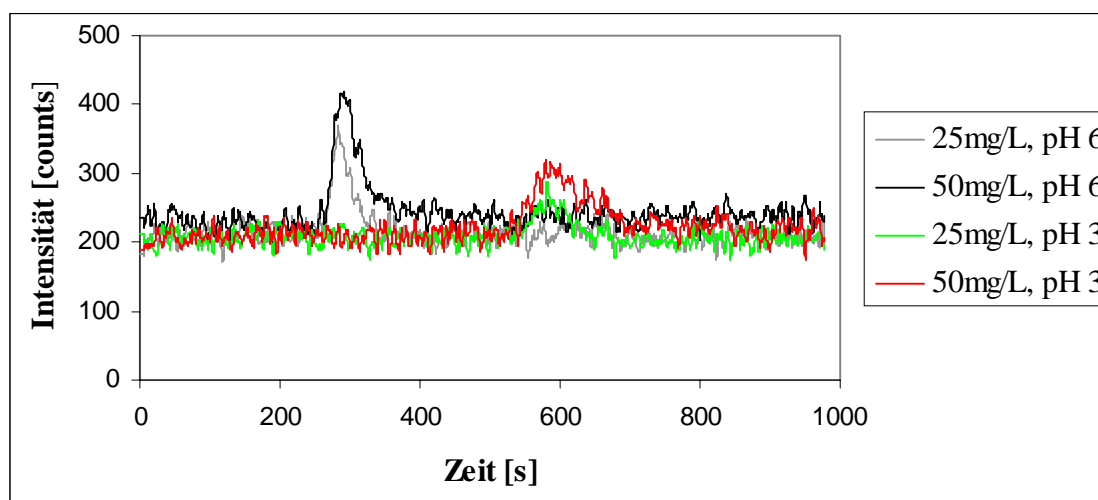


Abb. K.7: Signal von Mo (V) bei Citratkonzentration von 0,1 % und verschiedenen pH-Werten

Wie bereits bei der Verwendung von reinem Wasser zeigt sich auch hier, dass die Retentionszeiten des Mo (V) dieselben sind wie beim Mo (VI), und auch hier sind die Signale für dieselbe Analytkonzentration deutlich kleiner. Eine Differenzmethode zur selektiven Bestimmung der Spezieskonzentrationen ist damit nicht möglich, da Mo (V) lediglich bei einer Konzentration von 10 mg/L kein Signal zeigt, aber bei höheren Gehalten deutlich hervortritt und die Mo (VI)-Bestimmung stören würde.

Die geringeren Signalgrößen des Mo (V) bei gleicher Konzentration weisen darauf hin, dass ein gewisser Anteil dieser Spezies auf der Säule verbleibt, welcher mit einer Nachelution zugänglich wäre. Allerdings ergab die Nachelution mit anderen Komplexbildnern (EDTA, Oxin) bei beiden Spezies keinerlei Signal, so dass eine selektive Bestimmung von Mo (V) und eine anschließende Berechnung des Mo (VI)-Gehaltes nicht möglich ist. Fraglich bleibt dabei wiederum der Verbleib des nicht eluierten Mo (V). Es wäre zu erwarten, dass das kleinere der zu unterscheidenden Moleküle das Innere der Poren nicht mehr verlässt, vor allem, wenn das Analytmolekül kleiner ist als das eluierende Molekül. Da sich die untersuchten Spezies in ihrer Größe nur bei differierender Komplexbildnerunterscheidung unterscheiden, müsste also eher die Spezies mit den schlechteren Komplexbildungseigenschaften die geringere Größe aufweisen und damit schlechter eluierbar sein. Das wäre für das Mo (VI) zu erwarten gewesen. Ein Erklärungsansatz dafür könnte eine eventuelle Oxidation des Mo (V) auf der Säule sein; dies ist jedoch wenig realistisch, da zum einen durch das Entgasen des

Eluenten kein oder nur sehr wenig Sauerstoff im Wasser gelöst sein sollte, und zum anderen die Redoxstabilität des Mo (V) in jedem Fall über einen Zeitraum von ein bis zwei Tagen gewährleistet ist und somit in der kurzen Aufenthaltsdauer auf der Säule keine Oxidation auftreten sollte, zumal auch ansonsten keine oxidierend wirkenden Substanzen in der Lösung vorliegen.

K.1.4. EDTA

Ein guter Komplexbildner ähnlich dem Citrat ist das EDTA, welches wiederum als Nacheluent in der HPLC-Methode in der Lage ist, auf der Säule verbliebenes Molybdat zu eluieren (siehe Kap. J.). Auch in dieser Versuchsreihe wurde die Konzentration des Eluenten variiert, um die Bedingungen für eine Trennung zu eruieren. Die eingesetzten Konzentrationen waren: 0,01 %, 0,1 % und 0,4 %. Eine Variation des pH-Wertes war hier schlecht möglich, da EDTA in diesen Konzentrationen nur in alkalischen Lösungen löslich ist; in sauren Lösungen wird das Molekül protoniert und liegt ungeladen vor, was die Löslichkeit stark herabsetzt. Andererseits darf der pH-Wert des Eluenten aber einen Wert von 9 nicht überschreiten, da ansonsten die Säule Schaden davongetragen hätte. Somit wurden alle Versuche mit einem pH-Wert von 8,5 durchgeführt, welcher wiederum mit NH_3 eingestellt wurde.

Bei allen Messungen zeigt sich eine von der Konzentration des Eluenten unabhängige Elutionszeit von ca. 300 sek, allerdings ist die Fläche des Messpeaks von dieser Konzentration abhängig. Dies wird aus Abb. K.8 ersichtlich. Der Sprung in der Peakgröße

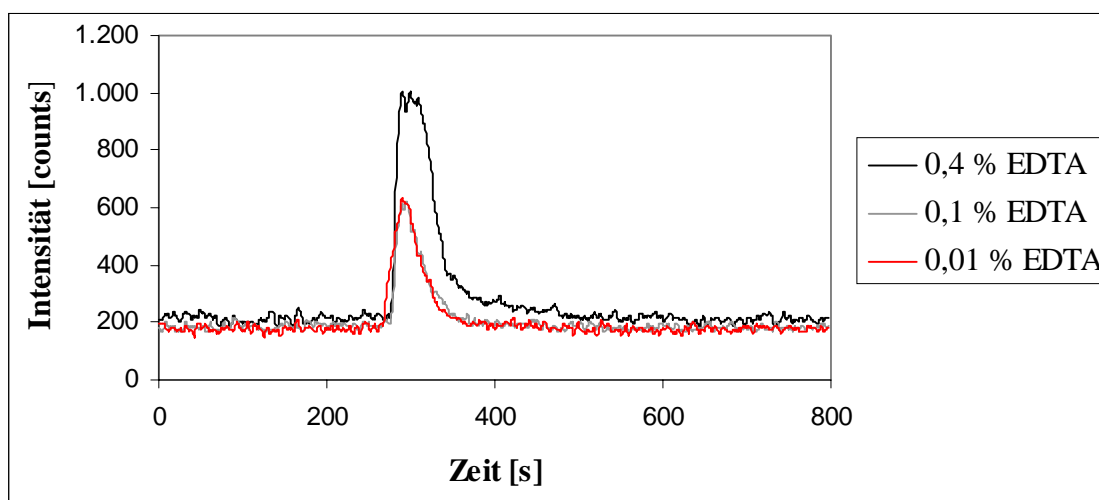


Abb. K.8: Signal für 25 mg/L Mo (VI) bei verschiedenen EDTA-Konzentrationen

tritt zwischen der 0,1 und 0,4 %igen Lösung auf, der sich ergebende Peak ist um den Faktor 3 größer. Ein solcher Effekt konnte beim Citrat nicht beobachtet werden, wurde aber durch Wiederholmessungen bestätigt. Er überrascht vor allem deswegen, da eine höhere Eluentkonzentration auch eine höhere Salzfracht bedeutet, welche wiederum vom Plasma verdampft werden muss, ihm also Energie entzieht, welche dann nicht mehr für die Anregung des Analyten zur Verfügung steht. Eine höhere Salzfracht sollte also ein kleineres Signal erwarten lassen. Das Gegenteil ist hier der Fall.

Das Verhalten von Mo (V) wird aus Abb. K.9 erkenntlich. Bei Verwendung von EDTA als Eluent zeigt Mo (V), wie schon beim Citrat beobachtet, ein kleineres Signal als Mo (VI), allerdings ist hier bereits bei einer Konzentration von 10 mg/L ein Peak zu erkennen.

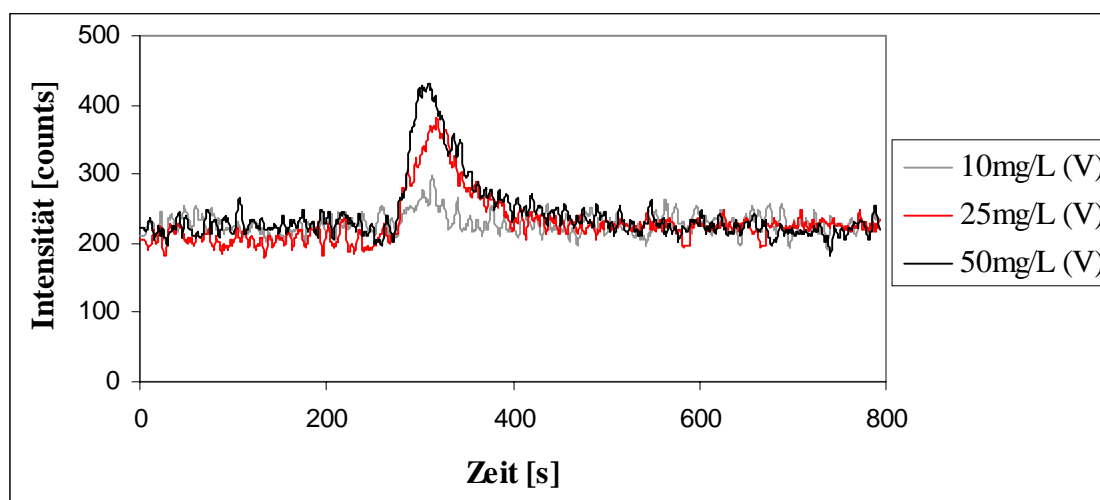


Abb. K.9: Signal für unterschiedliche Konzentrationen Mo (V)

Aufgrund der gleichen Retentionszeit wie für Mo (VI) scheidet auch hier die Anwendung der Differenzmethode aus. Interessant ist es, ob auch beim Mo (V) eine Abhängigkeit zwischen der Eluentkonzentration und der Peakgröße besteht. Dies kann anhand von Abb. K. 10 untersucht werden.

Wie schon beim Mo (VI) ist hier eine Abhängigkeit der Signalintensität von der Konzentration des Eluenten zu erkennen. Bei steigender EDTA-Konzentration wird das Mo (V)-Signal proportional größer. Dieser bei beiden Spezies auftretende Effekt lässt sich damit erklären, dass erst bei höheren EDTA-Mengen alle Molybdationen komplexiert werden, so dass bei einer niedrigeren Eluentkonzentration die Elution nicht vollständig ist. Bei der

Nachelution mit anderen Komplexbildnern (Citrat, Oxin) war allerdings kein Signal erkennbar.

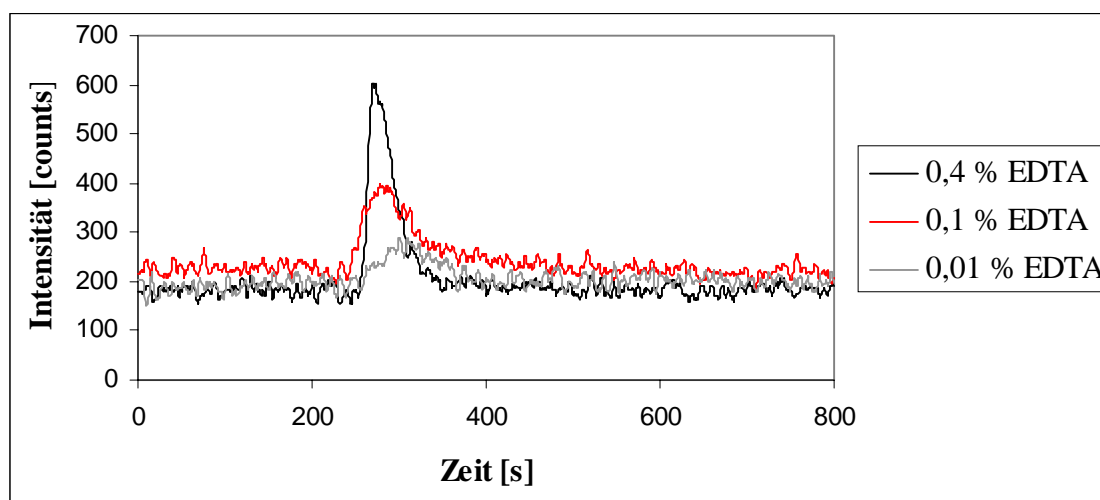


Abb. K.10: Signal für 25 mg/L Mo (V) bei verschiedenen EDTA-Konzentrationen

Insgesamt muss auch hier festgestellt werden, dass bei der Verwendung von EDTA in wässriger Lösung als Eluent keine Trennung der beiden Spezies möglich war.

K.1.5. Resorcin

Aufgrund seiner beiden meta-positionierten OH-Gruppen ist Resorcin ein guter Komplexbildner für Molybdate. In seiner Fähigkeit, zurückgebliebene Molybdate von der HPLC-Säule zu spülen, kommt es nicht an die beiden vorher behandelten Komplexbildner heran, aber da ja ein Reagenz gesucht wird, welches die beiden Mo-Spezies unterschiedlich behandelt, ist ein etwas schwächerer Komplexbildner eventuell sogar besser geeignet.

Als Eluent untersucht wurden zwei wässrige Lösungen von Resorcin, beide mit einer Konzentration von 0,1%, und mit einem pH-Wert von 5 bzw. 8. Letzterer wurde durch die Zugabe von NH_3 eingestellt.

Bei beiden pH-Werten zeigt sich lediglich eine sehr geringe Elutionskraft des Resorcins, die Peaks waren klein, breit und außerdem schlecht reproduzierbar. In Abb. K.11 ist ein Beispiel dafür dargestellt.

Ogleich seiner im Vergleich zum Citrat und EDTA schwächeren Elutionskraft vermag das Resorcin hier nicht zwischen den beiden Oxidationsstufen zu unterscheiden. Auffällig ist auch, dass zwar scheinbar nur ein geringerer Anteil des Analyten überhaupt von der Säule

gewaschen wird, die Retentionszeit aber trotzdem der der beiden erstgenannten

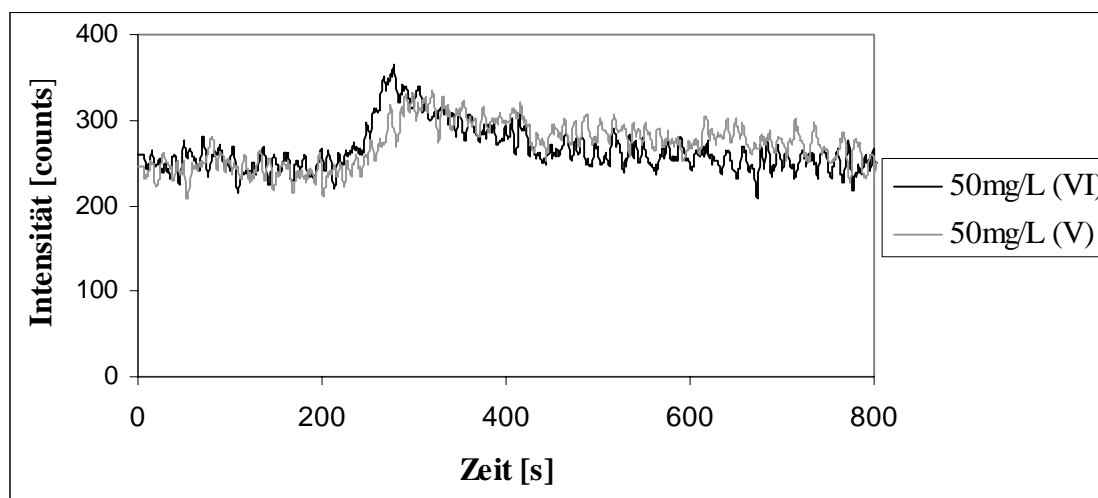


Abb. K.11: Elution von Mo (VI) und Mo (V) mit 0,1 % Resorcin, pH 5

Komplexbildner entspricht. Dies kann entweder dadurch erklärt werden, dass das Resorcin dem Plasma des Detektors soviel Energie entzieht, dass die Signale an Intensität verlieren, oder dass ein Teil des Analyten auf der Säule verbleibt. Gegen die erste These spricht, dass ein solcher Effekt bei einer Konzentration von 0,1 % noch nicht eintreten dürfte, vor allem da der Gewichtsanteil der Organikfraktion ja genauso groß oder sogar kleiner als bei der Elution mit EDTA oder Citrat ist, bei denen größere Peaks auftraten. Gegen These zwei lässt sich argumentieren, dass der nicht eluierte Anteil ja mit einem stärkeren Elutionsmittel in der Nachelution wiedergefunden werden müsste. Aber auch hier war bei der Nachelution nur eine Grundlinie zu beobachten. Möglich ist allerdings, dass die Molybdate aufgrund ihrer geringen Größe im Vergleich zu den Poren des Austauschers so tief in diese eingedrungen sind, dass sie auch von einem starken und noch dazu größeren Komplexbildner nicht mehr erreicht werden können. In diesem Fall besteht wiederum die Gefahr der Überladung und Verstopfung der Säule. Es existiert eventuell die Möglichkeit, dass durch eine Erhöhung der Eluentenkonzentration die Elutionskraft gesteigert wird, allerdings lassen die Signale wenig Hoffnung, dass dadurch auch eine Trennung der beiden Spezies zu erreichen ist.

K.1.6. Oxin

Auch 8-Hydroxychinolin war als Mo-Eluent in der HPLC verwendbar. Seine Elutionskraft lag dabei in etwa im Bereich des Resorcins, also unter der von Citrat und EDTA. Da Oxin in

Wasser nicht löslich ist, wurde eine gesättigte Oxin-Lösung in 1 %iger THF-Lösung in Wasser als Eluent benutzt, der pH-Wert dieser Lösung betrug etwa 6.

In Abb. K.12 ist das Ergebnis der Elution mit Oxin dargestellt.

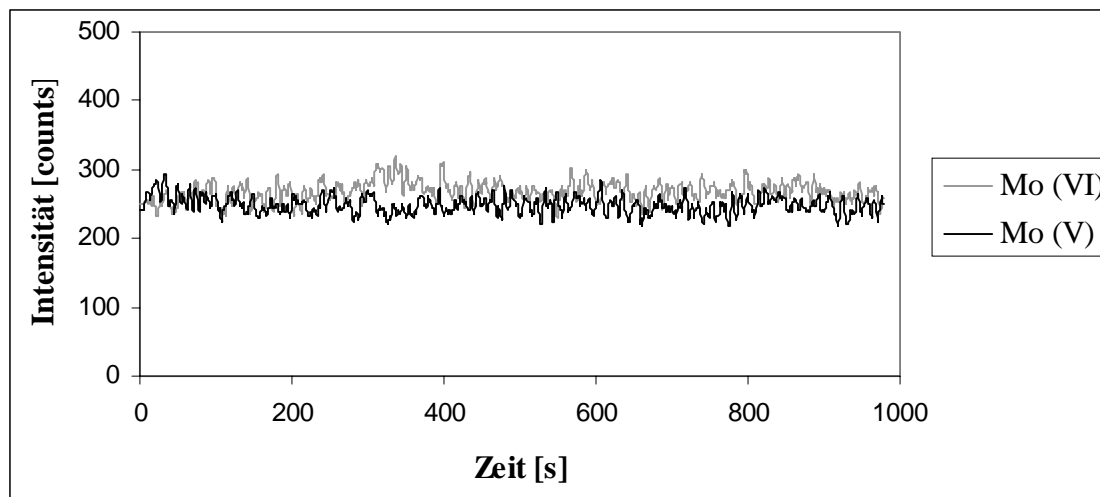


Abb. K.12: Chromatogramm von 50 mg/L Mo (VI) und Mo (V) mit Oxin-Eluent

Wie zu erkennen ist, kann lediglich für Mo (VI) eine geringe Erhöhung des Untergrundes bei ca. 330 sek verzeichnet werden, allerdings ist dieses Signal für eine Analytkonzentration von 50 mg/L sehr klein. Eine weitere Untersuchung dieses Systems mit noch höheren Analytkonzentrationen erscheint wenig sinnvoll, da solche Gehalte in Umweltproben nicht vorkommen und somit für die zugrunde liegende Fragestellung nicht relevant sind. Auch hier kann bei der Nachelution kein Signal beobachtet werden. Es bleibt festzuhalten, dass Hydroxychinolin als Eluent in der SEC für diese Aufgabenstellung ungeeignet ist.

K.1.7. Weinsäure

Die Weinsäure mit ihren nebeneinander stehenden OH-Gruppen ist in der Lage, eine Reihe von Komplexen zu bilden. Da sie in ihrer Struktur der Citronensäure recht nah kommt, sollte auch sie in der Lage sein, Molybdate zu komplexieren. In dieser Versuchsreihe wurden zwei verschiedene Eluenten verwendet, und zwar mit einem Gewichtsanteil von 0,1 bzw. 0,5 % Weinsäure in Wasser. Der pH-Wert dieser Lösungen wurde mit NH_3 auf 4 bzw. auf 7 angehoben.

Zuerst ist interessant zu wissen, inwiefern die Änderung der Konzentration des Komplexbildners die Elution beeinflusst. In Analogie zum Citrat fällt hier bei beiden Spezies

auf, dass zwischen den beiden Eluenten keine Unterschiede zu erkennen sind, sowohl die Retentionszeit als auch die Signalgröße sind konstant. Allerdings wären solche Differenzen schwer zu erkennen, da die Signalgröße sehr gering ist. Beim Citrat konnte eine Veränderung der Retentionszeit bei Erhöhung des pH-Wertes des Eluenten festgestellt werden. Ein solcher Effekt ist hier nicht auszumachen, die Retentionszeiten für die Spezies bleiben gleich.

In Abb. K.13 sind die Signale für jeweils 50 mg/L der beiden Oxidationsstufen erkennbar.

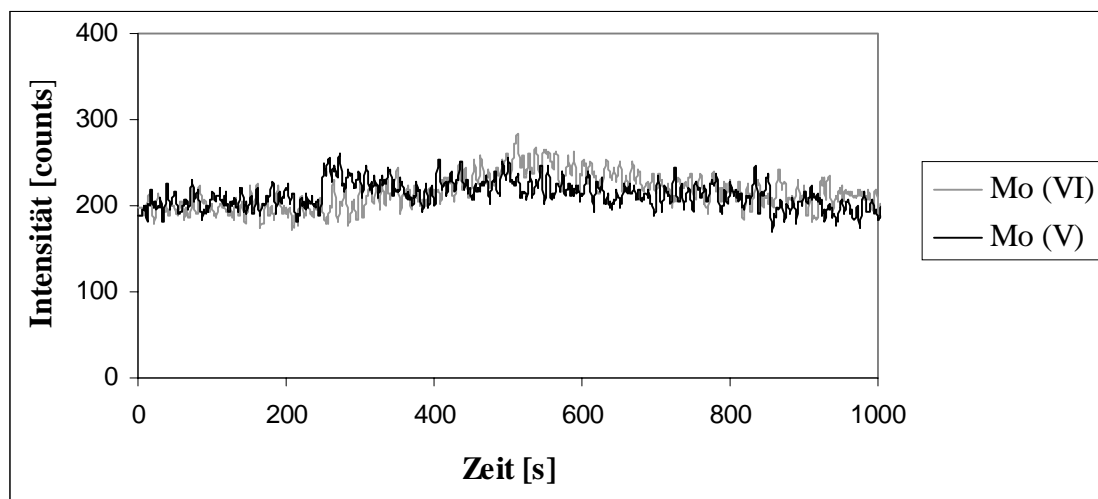


Abb. K.13: Chromatogramm für 50 mg/L Mo (VI) und Mo (V)

Wie bereits erwähnt erzeugen die schon relativ hohen Konzentrationen des Analyten nur ein recht schwaches Signal. Auffällig ist hier jedoch, dass sich die Retentionszeiten für die beiden Spezies unterscheiden. Das Peakmaximum für Mo (V) liegt bei rund 270 sek, während das Mo (VI) erst nach ca. 500 sek eluiert. Dies lässt eine Trennung der Oxidationsstufen möglich erscheinen. Allerdings muss einschränkend erwähnt werden, dass der Mo (V)-Peak ein großes Tailing aufweist, das zu einer Untergrundanhebung im Bereich des Mo (VI)-Signals führt und dieses somit nur noch schwer auswertbar ist. Dies wird durch die geringe Intensität der Signale noch erschwert, da eine Untergrundkorrektur durch das kleine Signal/Rauschverhältnis sehr fehlerbelastet werden dürfte.

Darüber hinaus erscheint durch die geringe Signalintensität auch fraglich, ob diese Methode sinnvoll zur Analyse von Umweltproben einsetzbar ist, da hier die Analytgehalte zumeist deutlich niedriger liegen. Beim Einsatz eines ICP-MS als Detektor waren ebenfalls nur kleine Signale zu erkennen, die Peaks wiesen auch hier ein sehr breites Tailing auf, so dass unter dem Maximum des einen noch die Flanke des anderen lag, was eine getrennte Bestimmung verhindert. Weinsäure ist also nicht als Eluent für diese Aufgabenstellung geeignet.

K.1.8. Ammoniumchlorid

Da der Einsatz von organischen Komplexbildnern für die Trennung der Mo-Spezies wenig erfolgreich war, soll nun untersucht werden, wie sich das Molybdat bei der Verwendung von anorganischen Anionen als Eluent verhält. Diese unterscheiden sich vor allem dadurch von erstgenannten, dass ihre räumlich Ausdehnung geringer ist als die des Analyten; was dafür sorgen sollte, dass dieser vollständig aus den Austauscherporen entfernt wird. Als erstes soll dabei das Ammoniumchlorid näher betrachtet werden.

Eingesetzt wurde NH_4Cl in wässriger Lösung in Konzentrationen von 0,01, 0,1 bzw. 0,5 %, der pH-Wert wurde mittels NH_3 -Lösung auf 5 bzw. auf 8 eingestellt.

Zuerst soll der Einfluss des pH-Wert des Eluenten betrachtet werden. Dabei dient der jeweils 0,1%ige Eluent als Beispiel, in Abb. K.14 ist ein Beispiel aufgeführt.

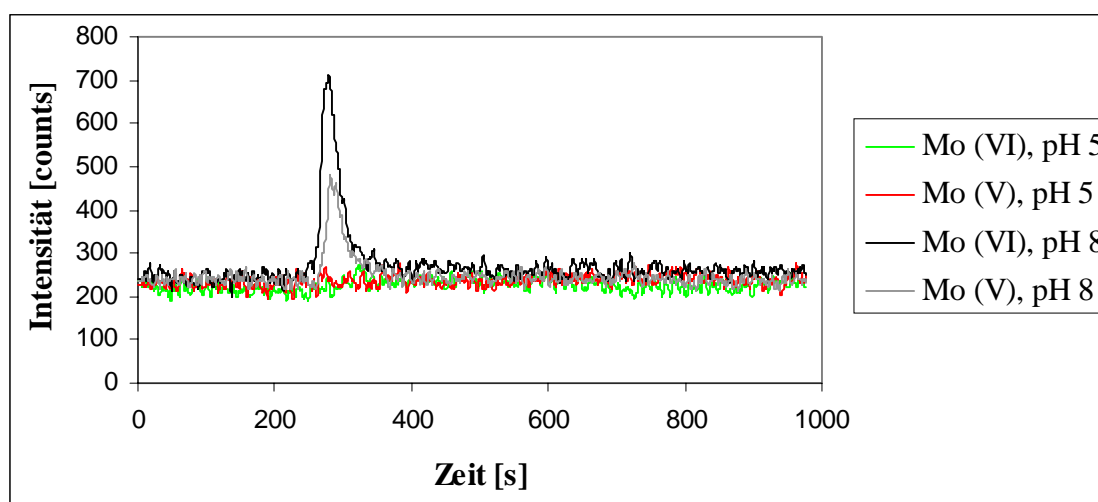


Abb. K.14: Abhängigkeit des Mo (VI)-Signals vom pH-Wert des Eluenten (0,1 %ige NH_4Cl -Lösung)

Wie zu erkennen ist, hat der pH-Wert des Eluenten einen entscheidenden Einfluss auf das Signal. Beim einem pH-Wert von 5 ist kein Peak zu erkennen, wohingegen bei pH 8 ein deutliches Signal erscheint. Hier fällt auf, dass das Mo (V)-Signal bei gleicher Konzentration um etwa die Hälfte kleiner ist als das des Mo (VI). Eine Trennung der beiden Spezies konnte hier nicht erreicht werden, da beide zur gleichen Zeit eluieren.

Fraglich ist, was mit dem Analyten bei pH 5 passiert. Wenn er aufgrund des unpassenden Eluenten auf der Säule verbleibt, so sollte er mittels eines anderen Komplexbildners in der Nachelution herunter gewaschen werden können. Dies wurde hier mit EDTA versucht, das Ergebnis ist in Abb. K.15 zu sehen.

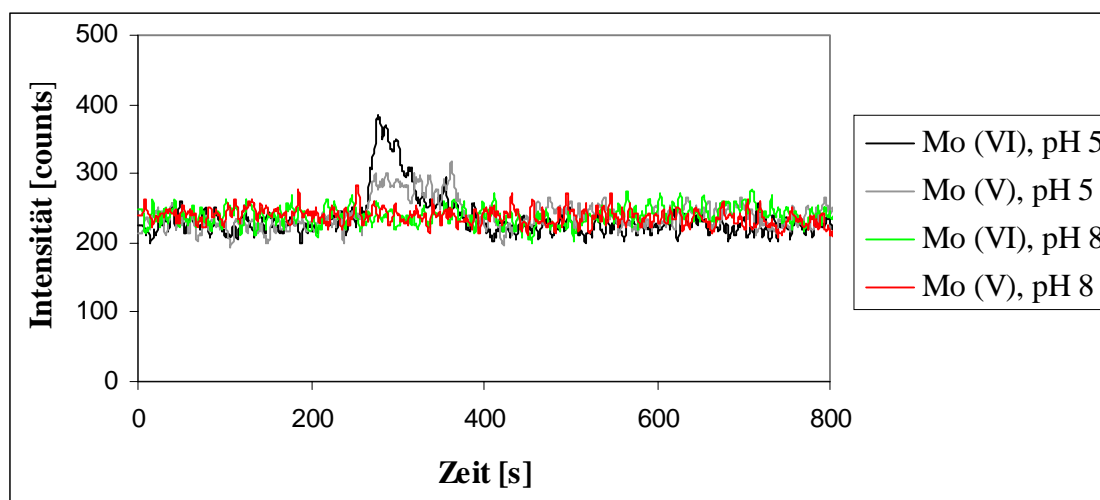


Abb. K.15: Nachelution mit 0,1 % EDTA

Es zeigt sich das erwartete Bild. Da bei der Elution mit pH 8 schon der gesamte Analyt eluiert wurde, ist bei der Nachelution kein weiteres Mo mehr auffindbar. Dagegen ist bei der Elution mit pH 5 der Analyt auf der Säule zurückgeblieben und wird nun vom EDTA komplexiert und von der Säule entfernt. Auch hier besteht der Unterschied zwischen den beiden Oxidationsstufen lediglich darin, dass das Mo (V) ein kleineres Signal produziert als das Mo (VI). Fraglich ist hier, wieso dies der Fall ist und wo eventuell nicht eluiertes Mo (V) verbleibt; dieses hätte ja bei der Nachelution auch bei pH 8 erscheinen müssen, bzw. der Nachelutionspeak bei pH 5 hätte dieselbe Größe haben müssen wie der von Mo (VI). Möglich ist, dass das Mo (V) aufgrund seiner etwas besseren Komplexbildungseigenschaften Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial eingeht und daher nicht vollständig in einem Schritt eluiert. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf, auch wenn dies für den Trennung der Spezies wenig Relevanz besitzt und daher hier nicht weiter verfolgt wurde.

Der Einfluss der Eluentkonzentration wurde jeweils mit den Lösungen mit dem höherem pH-Wert von 8 untersucht, da auch bei Einsatz von 0,01 und 0,5 %iger NH_4Cl -Lösung bei pH 5 kein Signal generiert wurde. Das Ergebnis ist in Abb. K.16 dargestellt.

Wie zu erkennen ist, hat die Eluentkonzentration einen Einfluss auf die Größe des Messsignals, und zwar steigt die Signalgröße mit steigender Eluentkonzentration. Dieser Anstieg ist allerdings nicht proportional zur Konzentration. Die leichte Verschiebung der Elutionszeit ist nicht mit der Konzentration korreliert.

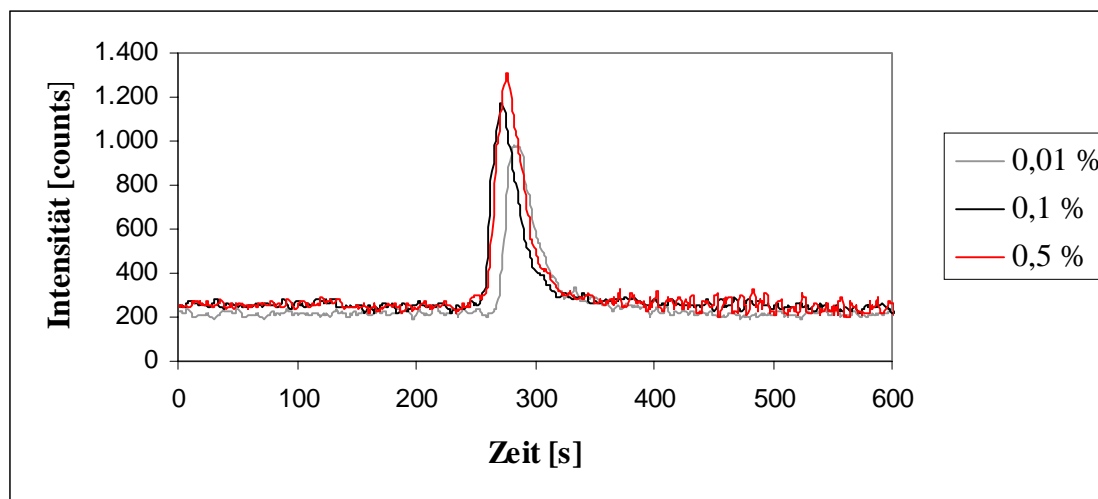


Abb. K.16: Einfluss der NH_4Cl -Konzentration auf das Elutionsverhalten von 50 mg/L Mo (VI)

Insgesamt lässt sich feststellen, dass obwohl weder Chlorid noch Ammonium Chelate bilden können, dieses Salz doch in der Lage ist, Molybdate zu eluieren. Die stark unterschiedlichen Eigenschaften dieses Eluenten bei verschiedenen pH-Werten lassen darauf schließen, dass im wesentlichen das Ammonium oder die OH^- -Ionen für die Elution verantwortlich ist. Da Chlorid im gesamten pH-Bereich als Anion, also deprotoniert vorliegt, kann eine pH-Wert-Erhöhung keinen Einfluss auf seine Elutionskraft haben. Dies lässt sich wiederum anhand von Abb. K.16 belegen, dort ist zu erkennen, dass selbst eine um Faktor fünfzig höhere Cl^- -Konzentration die Peakgröße lediglich verdoppelt. Dagegen wird bei der pH-Wert-Einstellung auf 8 durch die NH_3 -Zugabe die Ammoniummenge in der Lösung stark erhöht, was mit der deutlich stärkeren Elutionskraft dieses Eluenten korreliert. Fraglich ist natürlich, ob das Ammonium selber für die Elution verantwortlich ist, oder ob es lediglich eine vermittelnde Wirkung besitzt. Das positiv geladene Ammonium könnte sich zwar an die negativ geladenen Molybdate anlagern, aber ob diese dadurch so sehr an Volumen gewinnen, dass sie dadurch nicht mehr in die Poren des Säulenmaterials eindringen können, ist nicht anzunehmen. Eventuell ist es aber in der Lage, die Ladung des Molybdats ein wenig auszugleichen, so dass dieses seine Affinität zum Austauschermaterial verliert und eluiert werden kann. In diesem Fall wäre das Ammonium gleichsam als Ionenpaarreagenz aufgetreten, es bleibt aber fraglich, ob die möglicherweise hohe Ladung der Molybdationen dadurch vollständig ausgeglichen wurde.

Insgesamt ergibt sich auch hier keine Möglichkeit, die beiden zu trennenden Mo-Spezies selektiv zu detektieren.

K.1.9. Ammoniumnitrat

Um die These über den Effekt des Ammoniums bezüglich der Elutionskraft weiter zu beleuchten, soll nun auch Ammoniumnitrat als Eluent zum Einsatz kommen. Auch hier liegt das Anion über den gesamten pH-Bereich deprotoniert vor, so dass eine Veränderung des pH-Wertes spurlos an ihm vorübergeht und der Einfluss der Ammoniumkonzentration auf die Elution studiert werden kann. Eingesetzt wurde eine 0,1 und 1 %ige Lösung von NH_4NO_3 in Wasser mit den pH-Werten 5 und 8,5, letzterer wurde mit NH_3 -Lösung eingestellt. In Abb. K.17 ist das Ergebnis der Messreihe dargestellt.

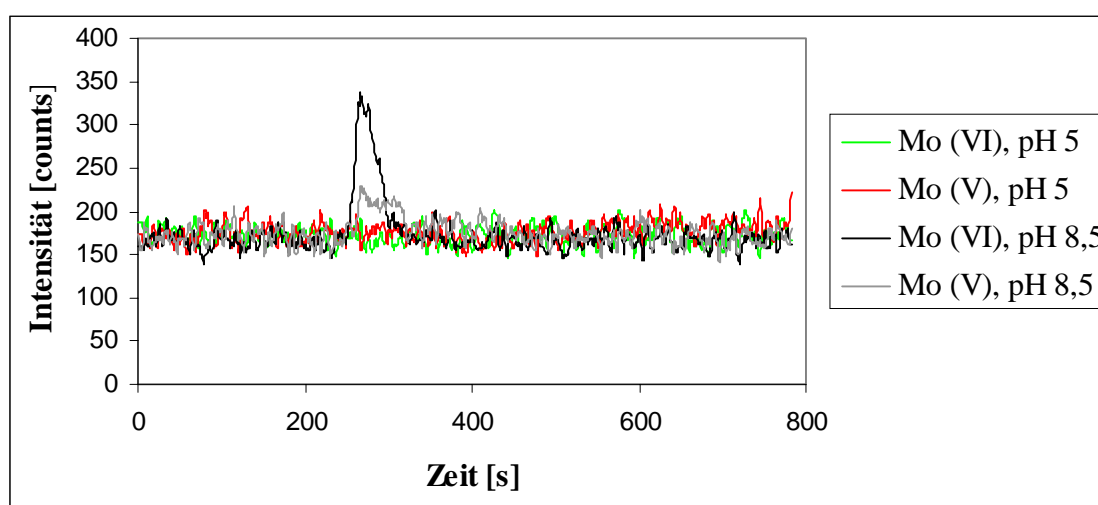


Abb. K.17: Abhängigkeit des Mo (VI)/(V)-Signals (50 mg/L) vom pH-Wert des Eluenten (1 %ige NH_4NO_3 -Lösung)

Wie schon beim Ammoniumchlorid ist erkennbar, dass die Erhöhung der Ammoniumkonzentration die Elution verbessert bzw. erst ermöglicht. Bei pH 5 ist weder ein Signal für Mo (VI) noch für Mo (V) zu erkennen, während bei pH 8,5 beide Spezies eluieren. Auch hier ist das Mo (VI)-Signal deutlich intensiver als das für Mo (V). Das selbe Ergebnis erhält man bei der Verwendung der 0,1 %igen Lösung. Die Retentionszeit der beiden Spezies ist, wie schon beim NH_4Cl , gleich.

Im Gegensatz zur letzten Messreihe ergeben sich keine Abhängigkeiten des Messsignals von der Eluentkonzentration. Die maximal mit Ammoniumnitrat erreichbare Elutionskraft ist also schon bei einer 0,1 %igen Lösung gegeben.

Auch bei der Verwendung von Ammoniumnitrat als Eluent zeigt sich die Abgängigkeit der Elutionskraft von der Konzentration des Ammoniums in der Lösung, obwohl auch diese Verbindung nicht in der Lage ist, die gewünschte Trennung der beiden Spezies zu realisieren.

K.1.10. Ammoniumcarbonat

Als weiterer Eluent wurde Ammoniumcarbonat eingesetzt; das Säureanion ist nun nicht mehr über den gesamten pH-Bereich deprotoniert, sondern nur bei höheren pH-Werten. Bei Zugabe von Säure bildet sich Kohlensäure, die dann zu Wasser und Kohlenstoffdioxid zerfällt und somit der Lösung entzogen wird. Aus diesem Grund konnte in dieser Messreihe keine pH-Abhängigkeit untersucht werden, da der pH-Wert beim Lösen in Wasser bereits über 8 lag und somit nicht weiter erhöht werden konnte, ohne die Säule zu zerstören. Eine Erniedrigung des pH-Wertes wäre lediglich über Säurezugabe möglich gewesen, was ein Ausgasen von CO_2 zur Folge gehabt hätte. Dies wäre nicht nur wegen der Erniedrigung der Konzentration des zu untersuchenden Anions problematisch, sondern auch wegen der Störung der Chromatographieanlage, die kein gelöstes Gas im Eluenten verträgt. Somit konnte nur die Konzentration des $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ variiert werden, zum Einsatz kamen eine 0,1- und eine 1 %ige Lösung. Das Verhalten der Analyten bei diesem Eluenten kann aus Abb. K.18 entnommen werden.

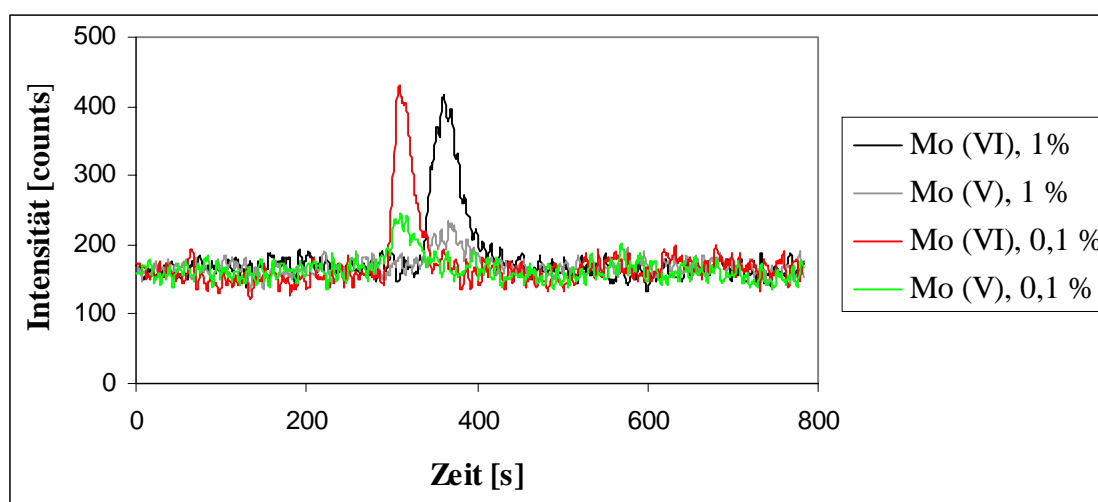


Abb. K.18: Abhängigkeit des Messsignals von der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Konzentration des Eluenten

Wie zu erkennen ist, zeigt die Signalgröße keine Abhängigkeit von der Eluentkonzentration, wohl aber die Retentionszeit, und zwar dergestalt, dass die Retentionszeit mit steigender

Eluentkonzentration steigt, die Elution also langsamer vonstatten geht. Ein solcher Effekt ist bei den vorherigen Messreihen nicht aufgetreten. Aus der Ionenchromatographie ist dieser Vorgang genau umgekehrt bekannt und dabei noch deutlich stärker ausgeprägt. Diese Methode basiert allerdings auf der Konkurrenz zwischen Eluent und Analyt um die Austauscherplätze, also um chemische Gleichgewichte; dies ist hier nicht der Fall. Eine Erhöhung der Eluentkonzentration sollte hier lediglich die Vollständigkeit der Elution erhöhen, da der Eluent nicht verdrängend wirkt, sondern eher einen Mitnahmeeffekt durch Komplexbildung ausübt. Dieses Phänomen kann dadurch erklärt werden, dass sich das Carbonat auf der Oberfläche des Säulenmaterials festgesetzt hat und nun in der Lage ist, das Molybdat durch Austausch der Sauerstoffliganden an sich zu binden. Dieser Effekt tritt natürlich um so stärker auf, je mehr Carbonat auf der Oberfläche bindet, was eine stärkere Verzögerung des Molybdats bei höherer Eluentkonzentration erklären könnte.

K.2. Zusammenfassung und analytische Kenndaten

Untersucht wurde das Verhalten von Mo (VI) und Mo (V) in der Größenausschlusschromatographie unter Verwendung diverser Elutionsmittel. Dabei kamen als organische Komplexbildner Methanol, Ethylendiamintetraacetat, Resorcin, 8-Hydroxychinolin, Weinsäure und Citronensäure zum Einsatz, dazu noch Reinstwasser sowie Ammoniumchlorid, -nitrat und -carbonat als anorganische Verbindungen. Die Konzentrationen dieser Stoffe in wässriger Lösung lagen zwischen 0,01 und 1 Gewichtsprozent, der pH-Wert variierte zwischen 3 und 9, dessen Einstellung erfolgte mit NH_3 . Unter keiner der untersuchten Bedingungen war eine Trennung der beiden Oxidationsspezies zu verzeichnen; diese unterschieden sich in ihrem Verhalten zumeist dadurch, dass Mo (V) bei gleicher Konzentration ein schwächeres Signal erzeugte als Mo (VI). Die verwendete Shodex OHpak SB-HQ-Säule ist also für diese Aufgabenstellung nicht geeignet, obwohl sie als stark hydrophile Säule an den Analyten angepasst ist. Die obere Grenze ihres Größenbereichs ist mit 4000 Da wohl noch zu hoch, um eine Differenzierung zwischen den verschiedenen Komplexen mit deutlich kleinerem Volumen und Masse durchführen zu können. Hier wäre der Einsatz einer im noch kleineren Volumenbereich arbeitenden Säule sicherlich hilfreich. Ein weiterer Ansatz könnte sich aus der Verwendung von voluminösen Ionenpaarreagenzien wie z.B. Tetrabutylammonium ergeben, welche dann eventuell das Volumen des Analyten durch Anlagerung so stark vergrößern, daß die Trennungseigenschaften der hier eingesetzten Säule zum Tragen kämen. Nichtsdestotrotz ist

eine Quantifizierung des Molybdänsgesamtgehaltes oder der separiert vorliegenden Spezies möglich, die analytischen Kenndaten können aus Tabelle K.2. entnommen werden. Als Detektor diente hier ein ICP-AES, ein empfindlicherer Detektor kam aufgrund der nicht durchführbaren Speziestrennung nicht zum Einsatz.

Tabelle K.2: NWG und RSD (bei 25 mg/L Analytgehalt)

Eluent	Mo (VI)		Mo (V)	
	NWG [mg/L]	RSD [%]	NWG [mg/L]	RSD [%]
0,5 % NH ₄ Cl	1	10	5	20
0,4 % EDTA	3	12	5	20

L. Untersuchung von Realproben

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss eines Molybdän emittierenden Betriebes auf die Molybdängehalte diverser Umweltkompartimente in dessen Umgebung zu untersuchen. Außerdem soll ermittelt werden, ob eine in solchen Proben gefundene Molybdänbelastung von diesem Betrieb stammt. Zu diesem Zweck ist es notwendig, sich einen Überblick über die Mo-Belastung in der näheren Umgebung der potentiellen Quelle zu verschaffen und diese Informationen mit Klimadaten, vor allem aber der vorherrschenden Windrichtung zu vergleichen. Dies soll hier durch die Untersuchung der Umweltkompartimente Oberflächengewässer, Boden und Pflanze geschehen. Darüber hinaus ist es von Interesse, etwas über die Pflanzenverfügbarkeit des Molybdäns zu erfahren, da nur das Pflanzen verfügbare Mo letztendlich in die Nahrungskette gelangt und dort seine für Wiederkäuer schädliche Wirkung ausüben kann. Für diesen funktionellen Ansatz der Speziesanalyse ist eine sequentielle Extraktion des Analyten aus dem Boden gut anwendbar.

In der Umgebung des Metallwerks Plansee AG in Reutte / Österreich wurden am 31.8.2001 von den genannten Kompartimenten Proben entnommen. Die Standorte und deren Namen können aus Abb. L.1 entnommen werden (Wasserproben: quadratische Legende, Boden-/Pflanzenproben: abgerundete Legende). Die Analyse sämtlicher Proben erfolgte mittels eines VG Elemental PQ 2 ICP-MS.

L.1 Wasserproben

Die Probenahme erfolgte durch Abschöpfen der Gewässer mittels Glasflaschen in einer Tiefe von etwa 15 cm und einem Uferabstand von ca. 0,5 m. Die insgesamt 12 Proben wurden in 1000 ml Glasflaschen aufbewahrt. Diese wurden vorher mehrmals mit Reinstwasser gespült und bei der Probenahme nach mehrmaligem Spülen mit der Probe vollständig, also luftfrei gefüllt. Die Lagerung der Wasserproben bis zur Messung erfolgte bei ca. 6°C.

Durch die starken Regenfälle in der Zeit vor und während der Probenahme wurden grössere Mengen Sediment aus den umliegenden Bergen in die beprobten fließenden Gewässer gespült. Außerdem hatte die durch den Niederschlag erhöhte Wassermenge eine deutlich höhere Fließgeschwindigkeit der Gewässer zur Folge. Diese wiederum war für das Aufwirbeln von Sand aus dem Flussbett verantwortlich, so dass sich eine deutliche Trübung der fließenden Gewässer ergab. Allerdings war diese Trübung nach einigen Tagen Lagerzeit wieder verschwunden. Trotzdem wurden die Wasserproben zum Vergleich unfiltriert und

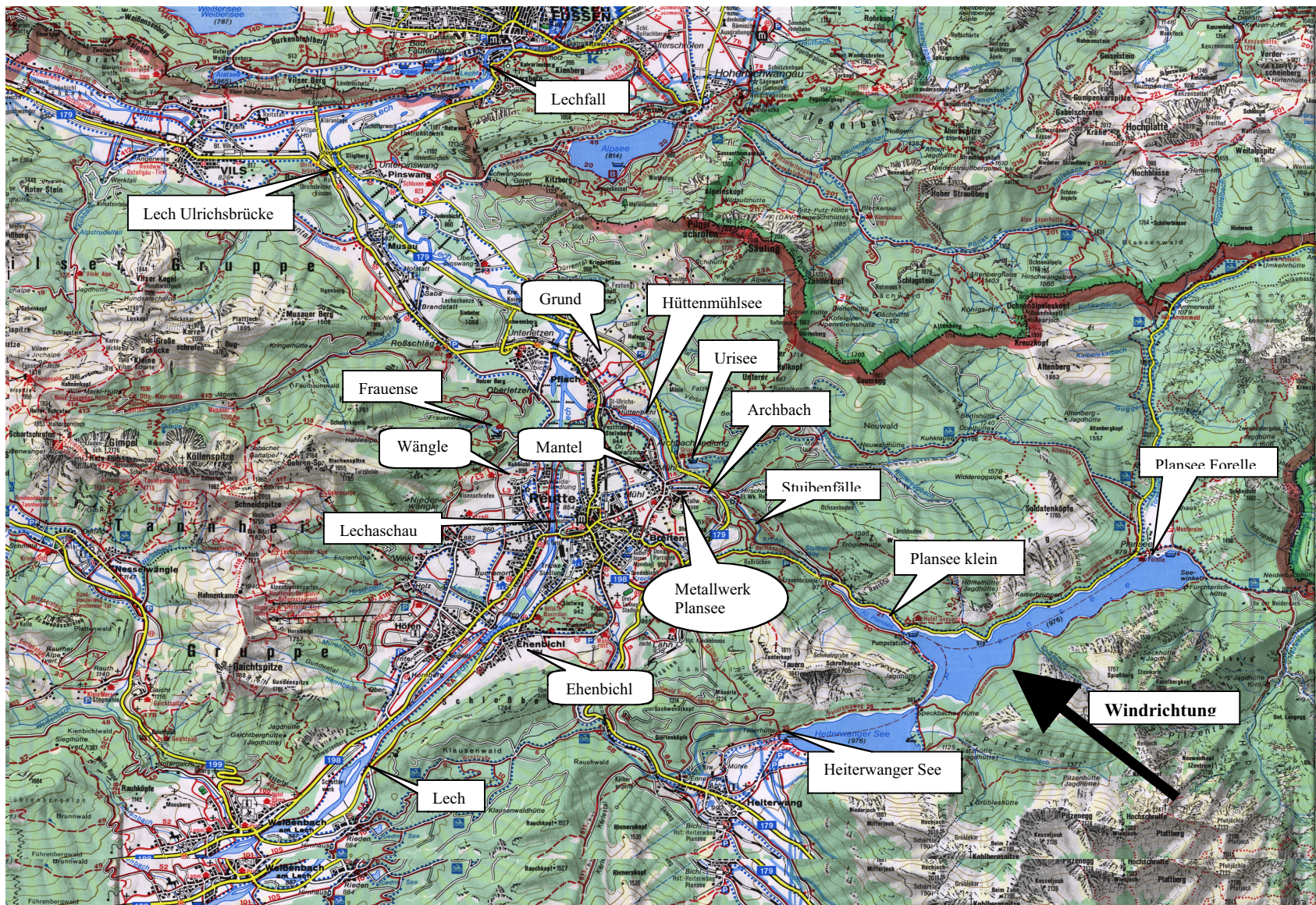


Abb. L.1: Metallwerk Plansee in Reutte / Österreich und Umgebung [162]

filtriert analysiert. Dabei ergaben sich allerdings keine Unterschiede zwischen den beiden Fraktionen, das Auftreten eines Filterrückstand konnte nicht beobachtet werden.

L.1.2. Nachweisgrenzen

Die Bestimmung der Nachweisgrenzen für das verwendete ICP-MS erfolgte durch die Leerwert-Methode (n=10), für die Umrechnung in Konzentrationen wurde eine Dreipunktkalibration durchgeführt (n=5). Dabei fällt auf, dass die Isotope ^{92}Mo , ^{94}Mo und ^{96}Mo deutlich höhere Werte anzeigen als die übrigen. Eine Erklärung dieses Phänomens wird im nächsten Kapitel gegeben. Der Vollständigkeit halber werden hier die NWG für alle Isotope aufgeführt. Die mittlere relative Standardabweichung beträgt 4 %.

Tabelle L.1: Nachweisgrenzen in fg/g für Molybdän, RSD ca. 4 %

	92	94	95	96	97	98	100
NWG[fg/g]	132,3	226,5	29,0	164,5	66,4	43,2	98,4

L.1.3. pH-Werte der Wasserproben

Die pH-Werte der einzelnen Wasserproben wurden mittels eines „Knick 765 Calimatic“-pH-Meters bestimmt. Bei der dreifachen Messung jeder Probe wurden im wesentlichen Werte um pH 8,4 festgestellt, lediglich 2 Proben wichen etwas davon ab. Die pH-Werte der einzelnen Wasserproben sind in Tab. L.2 aufgeführt, die absolute Standardabweichung betrug 0,02 pH-Einheiten. Die dazugehörigen Temperaturwerte wurden während der Messung der pH-Werte aufgenommen.

L.1.4. Molybdängehalte der Wasserproben

Zur Bestimmung des Mo-Gehaltes wurden die ungefilterten und die gefilterten Fraktionen 1:10 verdünnt und mit einem internen Standard von 10 ng/g Nb versetzt. Die Blindwertbestimmung wurde mit Reinstwasser durchgeführt. Zur Kalibration wurden mehrere Standards von Mo in wässriger Lösung hergestellt; eine Kalibration per Standardaddition

erscheint aufgrund der geringen Matrixbelastung der Gewässer nicht notwendig. Die Analyse

Tabelle L.2: pH-Werte der einzelnen Wasserproben, Standardabweichung etwa 0,02 pH-Einheiten

	pH-Wert	Temperatur [°C]
Frauensee	8,32	16,0
Urisee	8,62	16,0
Heiterwanger See	8,30	15,8
Plansee Forelle	8,48	15,8
Stuibenfälle	8,40	16,2
Hüttenmühlsee	8,45	15,8
Lechaschau	8,32	16,0
Lech	8,45	16,3
Archbach	8,47	16,5
Lech Ulrichsbrücke	8,12	16,4
Lechfall	8,27	16,3
Plansee klein	8,48	16,0

erfolgte über alle sieben Isotope des Molybdäns, um bei eventuellen Störungen durch Matrixelemente oder Plasmareaktionsprodukte auf ungestörte Massen ausweichen zu können. Besonders das in Umweltproben allgegenwärtige Chlor kann mit seinen beiden Isotopen ^{35}Cl und ^{37}Cl Störungen provozieren, in dem es z.B. mit ^{57}Fe oder ^{59}Co Molekülonen bildet. So kann abgeschätzt werden, welche Molybdänmasse im jeweiligen Fall ungestört und somit zur Analyse verwendbar ist. Daher sind in der nachfolgenden Tabelle, in der die Mo-Gehalte der Wasserproben aufgeführt sind, auch alle Isotopen sowie der Mittelwert und das Minimum der einzelnen Proben dargestellt. Alle Proben wurden dreimal analysiert.

Da die isobaren Störungen der ICP-MS fast ausschließlich zu einer Erhöhung der ermittelten Messwerte führen, sollen zur Betrachtung der Ergebnisse lediglich die jeweiligen Minima (in der Tabelle kursiv dargestellt) einbezogen werden, so dass auch nur hier die relativen Standardabweichungen angegeben sind. Die Minimalwerte traten zumeist bei ^{96}Mo auf, dieses Isotop scheint also am wenigsten gestört zu sein. Die größten Abweichungen zeigen sich dagegen bei ^{97}Mo , welches meist den höchsten Analytgehalt anzeigt (Mehrfund um bis zu 160 %).

Fraglich ist allerdings, wie aussagekräftig diese Werte sind. Speziell die Molybdängehalte der fließenden Gewässer dürften durch die starken Regenfälle doch deutlich

Tabelle L.3: Molybdängehalte der Wasserproben in ng/g, rel. Standardabweichung nur für Minimalwert aufgeführt

	Mo 92	Mo 94	Mo 95	Mo 96	Mo 97	Mo 98	Mo 100	Mittel	Minimum rel. SAW
Frauensee	2,8	2,7	2,7	1,7	3,7	2,3	2,8	2,7	1,7 (4,5%)
Urisee	5,7	5,9	6,7	5,3	5,6	5,9	5,6	5,8	5,3 (5,5%)
Heiterwang. S.	2,5	3,3	3,4	2,3	4,1	2,6	2,7	3,0	2,3 (5,0%)
Plansee Forelle	2,8	4,8	4,9	2,6	3,8	3,9	3,8	3,8	2,6 (3,5%)
Stuibenfälle	9,4	10,5	9,7	8,1	12,2	8,1	9,5	9,6	8,1 (6%)
Hüttenmühlsee	6,5	8,0	8,0	7,4	6,8	6,6	7,6	7,3	6,5 (5,5%)
Lechaschau	3,5	4,3	4,5	3,7	5,8	3,8	3,8	4,2	3,5 (4,4%)
Lech UB	4,7	5,4	4,8	4,8	6,8	4,2	4,1	5,0	4,1 (4,7%)
Plansee klein	2,4	2,9	4,1	2,6	5,2	2,1	3,1	3,2	2,1 (5%)
Lechfall	4,0	6,0	7,8	4,3	8,0	6,0	5,2	5,9	4,0 (2,5%)
Archbach	2,4	4,0	3,2	2,7	4,4	2,3	3,0	3,1	2,3 (5%)
Lech	5,2	3,6	6,3	4,0	9,6	5,8	5,6	5,7	3,6 (6,5%)

verdünnt worden sein. Zwar wurde durch die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit Sediment aufgewühlt und Boden in die Gewässer erodiert, so dass dadurch noch mehr Molybdän in diese gelangt sein könnte, aber die Verdünnung durch das unbelastete Regenwasser dürfte diesen Effekt mehr als ausgeglichen haben. Hinzu kommt, dass das Molybdän aus dem in das Gewässer erodiertem Boden durch Wasser nur zu einem geringen Anteil herausgelöst wird, wie später bei der Analyse der Bodenproben noch dargestellt werden wird. Dieser Effekt kann also schwerlich einen Ausgleich für die Regenwasserverdünnung liefern. Es ist anzunehmen, dass aufgrund der Witterungsbedingungen ein Minderbefund an Molybdän in den Gewässerproben vorliegt. Allerdings ist nicht anzunehmen, dass dieser Minderbefund einen entscheidenden Einfluss besitzt, schließlich ist davon auszugehen, dass gerade das Wasser in den fließenden Gewässern aufgrund der nur kurzen Aufenthaltsdauer in der Umgebung des Metallwerks Plansee lediglich geringe Mengen an Molybdän aus der Luft oder ihrem Flussbett aufnimmt und somit sowieso geringere Belastungen durch die Emission dieses

Werks erfährt als die stehenden Gewässer der Umgebung. Ein in fließenden Gewässern eventuell festgestellter erhöhter Molybdänspiegel gegenüber den stationären Gewässern kann ja auch andere, weiter entfernte und damit in dieser Untersuchung nicht beobachtete Ursachen haben. Dieser wäre nur aussagekräftig, falls die untersuchten Gewässer aus der selben Quelle gespeist würden und dann aufgrund ihrer unterschiedlichen geographischen Lage unterschiedliche Belastungen erfahren hätten.

Repräsentativer für die Verteilung der Emission von Molybdän durch das Metallwerk Plansee sollten daher die Gehalte der stehenden Gewässer, also der untersuchten Seen sein. Diese erfahren keine so raschen Wasseraustausch wie fließende Gewässer, ausserdem ist auch durch Regen keine starke Verdünnung der Analyten zu erwarten, da nur der geringe Anteil des an der Oberfläche liegenden Wassers mit dem Regenwasser in Berührung kommt, während das Tiefenwasser keine Verdünnung erfährt.

Aus der Karte in Abb. L.1 ist die Lage der Probeorte zu erkennen. Die vorherrschende Windrichtung ist Südost, von daher sollten an den Standorten Plansee klein/Forelle, Heiterwanger See sowie Lech die geringsten Mo-Gehalte zu finden sein, wenn das Metallwerk die Emissionsquelle darstellt (die Windrichtung bezeichnet die Richtung, aus der der Wind kommt). In der Tat weisen diese die (mit Ausnahme des Frauensees) geringsten Mo-Gehalte aller untersuchten Gewässer auf (2,3 bis 3,6 ng/g), was bereits als Hinweis auf einen diesbezüglichen Einfluss des Metallwerks zu sehen ist. Dies wird durch die weiter unten beschriebene geringe Extraktionsfähigkeit von Wasser bezüglich des Molybdäns im Boden noch unterstützt, da damit die Erhöhung der Analytgehalte aus natürlichen Quellen unrealistisch erscheint. Die höchsten Werte ergeben sich für die Stuibenfälle, den Hüttenmühlsee und den Urisee (bis zu 8 ng/g). Diese sind sämtlich in unmittelbarer Nähe des Metallwerks zu finden. Allerdings befinden sich lediglich der Hüttenmühlsee und Urisee in Windrichtung der Emission; die Stuibenfälle dagegen befinden sich windtechnisch vor dem Metallwerk, und auch die Fließrichtung des Gewässers ist auf dieses ausgerichtet. Die sehr geringe räumliche Entfernung lässt eine Einwirkung des Metallwerks allerdings realistisch erscheinen, vor allem, da sich letzteres und die Stuibenfälle in einem engen Tal befinden und sich somit durchaus ein Mikroklima ausgebildet haben könnte. Die Belastung der weiter entfernten, aber in direkter Windrichtung liegenden Gewässer Lech / Ulrichsbrücke und Lechfall (5 bis 6 ng/g) sind als gering bis mittel einzustufen und deuten an, dass die Emissionen nicht sehr weittragend sind. Allerdings war hier eine hohe Fließgeschwindigkeit zu verzeichnen, so dass diese Werte aufgrund der geringen Einwirkzeit der Emissionen eventuell weniger Aussagekraft haben könnten. Unerwartet gering ist der Befund des

Frauensees; dieser liegt fast unmittelbar in der Emissionsfahne des Metallwerks und erfährt auch keinen raschen Wasseraustausch, so dass die Regenfälle das Messergebnis nur unwesentlich beeinflussen dürften. Allerdings liegt dieser See relativ versteckt hinter der Anhöhe „Auf den Koppen“ und zwischen Feuerkopf und Holzer Berg, so dass er dadurch abgeschirmt sein könnte. Darüber hinaus kann sich zwischen den vielen Bergen und Hügeln und begünstigt durch die vielen größeren Seen an vielen Stellen ein Mikroklima ausbilden, welches deutlich von der Großwetterlage abweicht. Dazu zählt auch eine veränderte vorherrschende Windrichtung oder Windgeschwindigkeit, welche dann eine Differenz zwischen erwarteter und tatsächlicher Immission bewirkt.

L.1.5. Zusammenfassung

Insgesamt ist festzustellen, dass unter Berücksichtigung der vorherrschenden Windrichtung durchaus eine Abhängigkeit der Mo-Belastung der untersuchten Gewässer von der Entfernung und der Richtung bezüglich des potentiellen Emittenten Metallwerk Plansee zu erkennen ist. Es sind dabei zwar Abweichungen der Mo-Konzentration zwischen den Proben um den Faktor vier zu verzeichnen, aber der höchste festgestellte Betrag von ca. 8 ng/mL Mo ist doch als gering zu bezeichnen. Dies kann allerdings durch die anhaltenden Regenfälle und die damit einhergehende Verdünnung begründet sein.

Bedauerlicherweise waren die in den Wasserproben gefundenen Molybdängehalte zu gering, um mit der im Rahmen der Kooperation erarbeiteten Speziierungsmethode mittels HPLC-ICP-MS Kopplung eine Untersuchung der Oxidationsstufen des Analyten vorzunehmen.

L.2. Bodenproben

In der Umgebung des Metallwerks Plansee AG wurden an vier Standorten Bodenproben entnommen. Es handelte sich dabei um Felder in den Gemeinden Ehenbichl und Wängle sowie um die Felder der Bauern Grund und Mantel in Pflach bzw. Reutte (siehe Abb. L.1, abgerundete Legende).

L.2.1. Probenahme

Die Bodenproben wurden mittels eines ca. 30 cm langen Stahlrohres, welches mit einer Metallstange durchstoßen werden kann, entnommen. Das Stahlrohr hatte einen

Innendurchmesser von ca. 20 mm und eine Wandstärke von etwa 3 mm. Dieses Rohr wurde mittels eines Hammers in den zu beprobenden Boden getrieben. Nach Herausziehen desselben wurde das entnommene Probenmaterial durch Durchstecken des Metallstabes herausgeschoben und in ein PE-Gefäß überführt. Vor der erneuten Probenahme wurde das Metallrohr mit einigen Papiertüchern gereinigt. Pro Probe wurden dabei 20-40 ml Boden entnommen. Der Molybdängehalt des Stahlrohres ist zwar nicht bekannt, kann aber vernachlässigt werden, da eine Extraktion durch den entnommenen Boden aufgrund der Kürze des Kontaktes und des elementaren Vorliegens des Molybdäns im Stahl unrealistisch erscheint. Auch der Abrieb in die Probe hinein ist nur als gering einzustufen.

Um an den vier Standorten repräsentative Ergebnisse zu erhalten, wurden auf jedem Standort vier Punkte festgelegt, an denen jeweils Proben entnommen werden sollten. Diese Punkte hatten einen Abstand von ca. 10 m. An jedem dieser Punkte wurden wiederum 4 Bodenproben entnommen, so dass an jedem Standort insgesamt 16 Proben an vier verschiedenen Punkten entnommen wurden.

L.2.2. Probenvorbereitung

Die Bodenproben wurden in den Aufbewahrungsgefäßen im Trockenschrank bei ca. 70°C zwei Tage lang getrocknet. Anschließend erfolgte die Zerkleinerung und Homogenisierung mittels einer Achat-Kugelmühle. Hierbei wurden ca. 2 g Probe 10 min bei mittlerer Amplitude zerkleinert.

L.2.3. Molybdänextraktion

Eine Fragestellung des Projektes ist die Bindungsform des Molybdäns in den Umweltkompartimenten, über den dann auf die Pflanzenverfügbarkeit geschlossen werden kann. Um dieser Frage näher zu kommen, wurde versucht, das Molybdän sequentiell zu extrahieren, um festzustellen, welcher Anteil wie stark an die Probenmatrix gebunden ist. Da im Boden häufig Komplexbildner und Huminstoffe vorkommen, welche Mo aus mineralischen Bestandteilen extrahieren können, sollen solche auch hier zum Einsatz kommen, um die Pflanzenverfügbarkeit zu simulieren. Dies entspricht dem funktionellen Ansatz der Speziesanalytik. [26-29]

Als Extraktionsmittel wurden Reinstwasser, Citronensäure, Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und Königswasser/Wasserstoffperoxid verwendet. Die Extraktion mit Reinstwasser,

Citronensäure und EDTA erfolgte dergestalt, dass jeweils ca. 2 g getrocknete Probe exakt eingewogen, mit 20 ml Extraktionsmittel versetzt und in einem PE-Gefäß ca. 24 h geschüttelt wurden. Die Citronensäure war dabei 0,1 molar (pH 3), die Konzentration der EDTA-Lösung betrug 50 mmol/L (pH 9, mit Ammoniak eingestellt). Nach dieser Zeit wurden die Lösungen dann abfiltriert und der Messung zugeführt.

Der Aufschluss mit Königswasser lief folgendermaßen ab: Hier wurden ca. 1 g Probe in einen Erlenmeyerkolben eingefüllt und mit 20 ml konzentrierter Salpetersäure und 7 ml konz. Salzsäure versetzt und dann 24 h stehen gelassen. Danach kam noch 1 ml 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung hinzu, diese Lösung wurde dann ca. 4 h gekocht, wobei nach 2 h nochmals 1 ml H₂O₂ hinzugegeben wurden. Nach dem Abkühlen wurde mit 5 ml konz. Salpetersäure aufgenommen. Nach dem Aufschluss befand sich noch eine geringe Menge eines weißen Feststoffs im Gefäß, dieser ist auf nicht gelöste Silikate zurückzuführen. Die Lösung wurde durch ein Filter in einen 100 ml Glaskolben überführt, auf 100 ml aufgefüllt und der Messung zugeführt.

L.2.4. Isobare Störungen der Messsignale

Bei der Verwendung eines ICP-MS als Detektor ist es möglich, bei polyisotopischen Elementen mit jedem Isotop die Konzentration des Analyten festzustellen; Voraussetzung dafür ist lediglich, dass die Isotopenverteilung stabil ist und sich nicht zwischen Kalibrationsstandard und Probe unterscheidet. Allerdings ist bei Verwendung eines ICP-MS als Detektor auch immer damit zu rechnen, dass die untersuchten Massen von anderen Elementen oder im Plasma gebildeten Molekülen gestört werden. Dies äußert sich normalerweise in einem Mehrbefund, da besagte Störungen von den Analytionen nicht unterschieden werden können und dazugezählt werden.

Bei der Auswertung der Boden- und Pflanzenproben fällt auf, dass die Isotope ⁹²Mo, ⁹⁴Mo und ⁹⁶Mo z.T. deutliche Mehrbefunde gegenüber den restlichen Isotopen aufweisen. Fraglich ist nun, wodurch diese verursacht werden.

Einen Überblick über mögliche Störungen gibt Tabelle L.4.

L.2.5. Störung durch einzelne Elemente

Die Störung der Masse 96 ließe sich z.B. durch Ruthenium erklären, allerdings ist dieses Element sehr selten, so dass diese Möglichkeit zu verwerfen ist.

Eine Störung der Massen 92, 94 und 96 könnte von Zirkonium herrühren. Zwar ist auch dieses Element sehr selten, allerdings konnte es bei der Untersuchung der für den Aufschluss verwendeten Salzsäure gefunden werden. Der in Abb. L.2 dargestellte Massenscan der Salzsäure verdeutlicht dies.

Die Auswertung der Peakflächen ergibt für die Peaks genau die Isotopenverteilung des Zirkoniums. Allerdings wurden daraufhin Salzsäuren verschiedener Hersteller untersucht, die meisten davon in Suprapur-Qualität, und auch sie zeigten dieses Isotopenmuster. Da eine gleichmäßige Verunreinigung über alle verwendeten Säuren unrealistisch ist und sich mit dem Gütesiegel Suprapur auch nicht verträgt, muss eher angenommen werden, dass dieses Zr aus

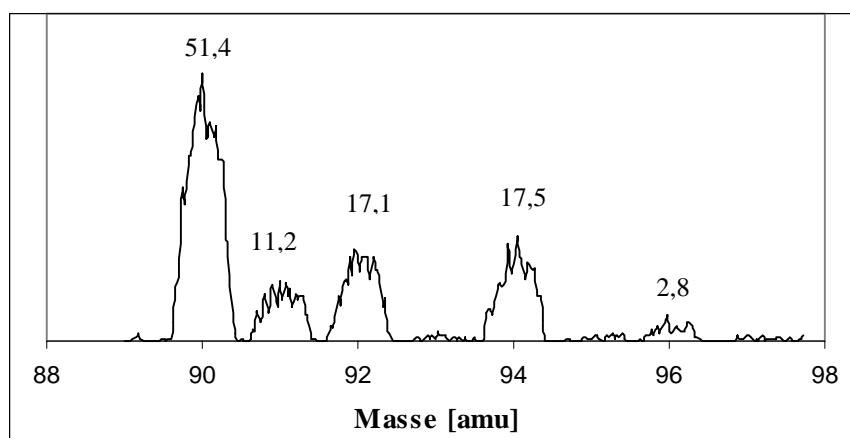


Abb. L.2: Massenscan der verwendeten Salzsäure, dazu Anteil der Isotopenmasse am Gesamt-Zirkonium in [%]

anderen Quellen stammt. Dies könnten Verunreinigungen im Gerät selber sein, so z.B. in der Zerstäuberkammer oder im Schlauchmaterial, die dann von der Salzsäure herausgelöst und in das Plasma gespült werden. Da das Schlauchmaterial erst kurz vor den Messungen ausgetauscht wurde, scheidet diese Kontaminationsquelle aus. Es ist also durchaus möglich, dass Verunreinigungen in der Zerstäuberkammer den Mehrbefund an den genannten Isotopen verursacht haben. Für diese These spricht, dass diese positiven Abweichungen bei der Untersuchung der Pflanzenproben, welche ja nicht mit Königswasser aufgeschlossen wurden, nicht so stark in Erscheinung traten. Bei einer diesbezüglichen Untersuchung mit Reinstwasser waren diese Signale ebenfalls nicht zu beobachten. Dagegen spricht allerdings, dass bei den Extraktionsversuchen des Bodens mit Citrat und EDTA ja auch keine Salzsäure verwendet wurde, aber hier trotzdem die genannten Fehler auftraten. Möglich ist natürlich auch, dass diese Komplexbildner genau wie die Salzsäure in der Lage sind, Zr aus den Ablagerungen in der Zerstäuberkammer herauszuwaschen. Da die hineingespülten Mengen

sehr klein sind, kann das Zirkonium aber nicht alleine für die Abweichungen verantwortlich sein, darf aber auch nicht vernachlässigt werden.

L.2.6. Molekülionen

Isobare Interferenzen können auch durch Molekülionen und Plasmaspezies aufgrund der hohen Temperaturen im Plasma entstehen. Bekannt sind solche Störungen z.B. beim Eisen, das durch die Bildung von $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ gestört wird. Die Identifizierung und die Überprüfung des Einflusses einer jeweiligen Störung ist durch den Einsatz von Standards möglich; dies soll hier jedoch nicht durchgeführt werden, da bei allen Messungen ungestörte Massen zur Verfügung standen. Für die Massen 92, 94 und 96 bieten sich folgende Erklärungsmöglichkeiten an.

Eine Störung der Masse 96 durch $^{59}\text{Co}^{37}\text{Cl}$ und von Masse 94 durch $^{59}\text{Co}^{35}\text{Cl}$ erscheint denkbar, da Chloride in größerer Masse in Böden gefunden werden können. Hinzu kommt, dass Co ein monoisotopisches Element ist, also jedes Co-Atom auch zur Bildung dieses Störmoleküls beitragen kann. Dies gleicht die geringe Co-Konzentration im Boden ein wenig aus. Allerdings fällt auf, dass die angeführten Interferenzen bei den Pflanzenproben kaum ins Gewicht fielen. Da es nur wenige Störungsmöglichkeiten auf diesen Massen gibt, ergeben sich drei Varianten, wie dies zu begründen ist. Einerseits könnte dies darauf zurückzuführen sein, dass in Pflanzen weniger Chlor als im Boden zu finden ist, andererseits könnte auch die Cobaltkonzentration in diesem Umweltkompartiment geringer ist. Die dritte Möglichkeit ergibt sich aus der Kombination dieser Thesen.

Der Anteil des Chlors an der Erdkruste beträgt ca. 0,19 Gew.%, der des Cobalts ca. 0,004 Gew.%. Chlor ist also durchaus als häufigeres Element zu bezeichnen, so dass eine Störung der Massen 92 und 94 in Verbindung mit dem etwas selteneren Cobalt als möglich zu bezeichnen ist. [69] In der Pflanze jedoch sind Chlor und Cobalt lediglich Spurenelemente, was zwar die Rolle des Cobalts nicht sehr stark beeinträchtigen dürfte, aber das nun nicht mehr im Prozentbereich zur Verfügung stehende Chlor drängt die Bildung solcher störenden Molekülionen im Plasma zurück. Gegen diese These spricht allerdings erstens die Tatsache, dass die hier besprochenen Störungen beim Königswasseraufschluss der Bodenproben nicht stärker in Erscheinung getreten sind als bei den anderen Messreihen; dies hätte aufgrund der hohen Salzsäurekonzentration der Messlösung geschehen müssen. Zweitens muss bei der Erwägung einer solchen Störung auch die Bildungsrate eines in Frage kommenden Moleküls berücksichtigt werden, und die ist hier relativ klein. Auch in der einschlägigen

Literatur ist eine solche Interferenz nicht bekannt und kann daher hier als unrealistisch ausgeschlossen werden. [161]

Tabelle L.4: Mögliche isobare Störungen bei der Mo-Bestimmung [161]

	Störung		Kommentar
	elementar	Molekülion	
Mo 92	Zr	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$	Ar-Spezies realistisch v.a. in Bodenproben
Mo 94	Zr	$^{59}\text{Co}^{35}\text{Cl}$	Zr nur bei saurer Lösung problematisch
		$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$	Ar-Spezies realistisch v.a. in Bodenproben
Mo 95	-	$^{79}\text{Br}^{16}\text{O}$, $^{81}\text{Br}^{14}\text{N}$	
Mo 96	Ru, Zr	$^{59}\text{Co}^{37}\text{Cl}$,	bei Wasserproben ungestörteste Masse, Zr wegen Isotopenhäufigkeit (2,8%) unbedenklich
		$^{40}\text{Ar}^{56}\text{Fe}$	problematisch bei Bodenproben
Mo 97	-	$^{81}\text{Br}^{16}\text{O}$, $^{79}\text{Br}^{17}\text{O}^1\text{H}$	bei Wasserproben am stärksten gestörte Masse
Mo 98	-	$^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{40}\text{Ar}^{58}\text{Ni}$	Ni aus Sampler/Skimmer
Mo 100	-	$^{40}\text{Ar}^{60}\text{Ni}$	Ni aus Sampler/Skimmer

Die Störung von Masse 92 und 94 lässt sich durch die Bildung eines $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$ bzw. $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$ -Molekülions erklären. Dies erscheint realistisch, da sowohl Argon, Wasserstoff und auch Sauerstoff in hoher Konzentration im Plasma vorliegen und die Bildung solcher Plasmaspezies mit anderen Massen häufig beobachtet wurde. Das Chlor könnte dabei wiederum aus den Proben stammen, was auch erklären könnte, warum die angesprochenen Interferenzen bei den Pflanzenproben weniger zum Tragen kommen, denn diese enthalten ja deutlich weniger Cl als der Boden. Die Tatsache, dass beim Bodenaufschlussverfahren diese Störungen aufgrund der hohen Cl-Konzentration nicht noch stärker auftreten, bleibt allerdings rätselhaft; hier ist eventuell eine Sättigung eingetreten. Insgesamt ist eine Störung der Massen 92 und 94 durch letztgenannten Effekt aber als durchaus realistisch einzuschätzen, vor allem da diese beiden Massen in den meisten Fällen stärker gestört sind als Masse 96. Für die Störung von Masse 97 bei der Wasserproben ist lediglich der Einfluss von Bromspezies realistisch, während die Massen 98 und 100 auch durch Argon-Nickel-Spezies erfolgen kann, wobei das Nickel im wesentlichen aus Sampler oder Skimmer des Messgerätes stammt. [161]

L.2.7. Molybdängehalte der Bodenproben

Zur Ermittlung der Molybdängehalte wurden die Extraktionslösungen 1:10, die Aufschlusslösung 1:100 verdünnt. Jeder Lösung wurde ein interner Standard von 10 ng/g Nb beigelegt, die Ermittlung der Analytgehalte erfolgte durch Standardaddition (n=3).

Die Streuungen der Analytmenge der vier an einem Punkt entnommenen Proben war gering, so dass hier nur der Mittelwert eines jeden Messpunktes aufgeführt wird. Wie auch schon bei der Analyse der Wasserproben ergaben sich z.T. deutliche Unterschiede im Analytgehalt, wenn man die einzelnen Isotope des Mo betrachtet.

L.2.8. Nachweisgrenzen

Bei den einzelnen Messreihen ergaben sich unterschiedliche Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Mo in den verschiedenen Kompartimenten nach Extraktion mit bestimmten Extraktionsmitteln. In Tabelle L.5 sind diese nach der Leerwertmethode ermittelten Werte aufgeführt.

Die erreichten Nachweisgrenzen waren im allgemeinen für die Bestimmung der Molybdängehalte in den Proben ausreichend, lediglich bei der Reinstwasserextraktion lagen die Analytgehalte einige Male darunter.

Tabelle L.5: Nachweisgrenzen der einzelnen Extraktionsverfahren in ng/g, bezogen auf 1 g Boden

	Reinstwasser	Citrat	EDTA	Säureaufschluss
NWG [ng/g]	12	10	10	10
RSD [%]	5	4	4	5

L.2.9. Extraktion mit Reinstwasser

Die erste Extraktion soll anhand von Reinstwasser durchgeführt werden; Ziel ist es, den Anteil des Mo im Boden zu bestimmen, welcher sehr leicht, z.B. nur durch Regenwasser aus der Matrix gelöst wird und damit den Pflanzen zur Verfügung steht.

Wie erwartet ergibt die Extraktion mit Reinstwasser die kleinste Analytfraktion, das Wasser ist also allein nicht in der Lage, das Molybdän vollständig aus der Probenmatrix herauszulösen. Als Vergleichswerte wurden hier die jeweiligen Mittelwerte der betrachteten

Isotope herangezogen. Dies geschieht unter Auslassung der Isotope ^{92}Mo und ^{94}Mo , da diese sehr wahrscheinlich durch isobare Störungen beeinträchtigt sind. Man kann dies an den durch sie angezeigten Mo-Gehalte erkennen, die durchweg die höchsten Gehalte der jeweiligen Messreihe darstellen. Die anderen Isotope weichen nicht so stark vom Schwerpunkt der Messergebnisse ab, so dass angenommen werden kann, dass diese nicht gestört sind. Es ergeben sich Extraktionsausbeuten für die Extraktion mit Reinstwasser zwischen 0,2 und 9,9 %, wobei auffällt, dass die niedrigsten Ausbeuten am Standort Wängle (0,1-2,5 %) und die höchsten am Standort Mantel (0,5-9,9 %) gefunden worden. Scheinbar hat also der vorliegende Bodentyp einen Einfluss auf die Extrahierbarkeit von Molybdän. Dies ist z.B. durch einen unterschiedlichen Boden-pH-Wert zu erklären oder durch die Anwesenheit von diversen Komplexbildnern. Die an den einzelnen Standorten erzielten Wiederfindungsraten sind in Tab. L.6, die sich durch die Extraktion mit Reinstwasser ergebenden Mo-Gehalte in

Tabelle L.6: Wiederfindungsraten Mo in %, bezogen auf Königswasseraufschluss, in Klammern die relativen Standardabweichungen in %

Ort\Isotop	95	96	97	98	100
e1	0,8 (3,5)	0,6 (4,2)	0,9 (4,4)	0,5 (4,3)	0,5 (4,7)
e2	2,6 (5,2)	2,1 (5,2)	2,4 (7,0)	1,8 (5,1)	1,8 (5,9)
e3	1,0 (4,6)	0,6 (4,9)	1,0 (3,6)	0,6 (5,6)	0,5 (4,3)
e4	0,6 (4,9)	0,5 (6,1)	1,0 (5,4)	0,4 (5,2)	0,4 (3,5)
g1	1,6 (3,4)	1,0 (3,6)	1,4 (5,0)	1,0 (6,1)	1,0 (3,1)
g2	0,7 (6,0)	0,3 (4,3)	0,8 (3,5)	0,3 (3,5)	0,3 (5,0)
g3	1,7 (5,1)	1,4 (4,9)	1,3 (4,0)	1,3 (4,1)	1,2 (5,0)
g4	5,6 (5,6)	3,9 (5,3)	7,2 (3,7)	3,9 (4,7)	3,7 (4,5)
m1	1,5 (4,2)	1,3 (2,3)	1,6 (5,7)	1,1 (5,0)	1,1 (5,8)
m2	0,8 (5,2)	0,7 (4,0)	1,3 (1,2)	0,6 (4,8)	0,5 (5,2)
m3	9,9 (8,0)	5,3 (3,6)	7,3 (4,6)	5,6 (6,0)	6,0 (5,1)
m4	4,7 (6,3)	3,3 (5,1)	4,9 (3,9)	3,4 (3,5)	3,2 (3,5)
w1	1,3 (4,7)	2,1 (5,0)	2,5 (4,5)	0,3 (4,6)	0,4 (3,2)
w2	0,3 (4,1)	1,2 (6,3)	0,3 (5,1)	0,2 (4,7)	0,2 (5,2)
w3	0,4 (5,0)	0,7 (4,5)	0,3 (5,4)	0,3 (5,0)	0,3 (3,8)
w4	0,2 (7,3)	0,6 (3,1)	0,1 (6,5)	0,2 (3,2)	0,1 (4,6)

Tab. L.7 dargestellt (hier sind nur noch die beiden Isotope mit dem geringsten Analytgehalt aufgeführt, da diese potentiell ungestört sein sollten oder zumindest die geringsten Störungen aufweisen).

Wie bereits erwähnt, ergeben die Isotope ^{92}Mo und ^{94}Mo die höchsten löslichen Molybdängehalte, was sicherlich auf isobare Störungen zurückzuführen ist. Aber auch andere

Isotope zeigen diverse Auffälligkeiten. So erkennt man am Standort Wängle, dass das ^{96}Mo einen um etwa Faktor 4-5 höheren Mo-Gehalt vortäuscht, als die anderen Isotope vorgeben. Diese Abweichung ist bei den anderen Standorten nicht so gravierend, auch wenn hier

Tabelle L.7: Mit Wasser extrahierbare Mo-Gehalte der einzelnen Standorte und Probenahmepunkte in ng/g, RSD in %

Ort\Isotop	98	<i>RSD</i>	100	<i>RSD</i>
e1	39,4	5,5	38,3	4,9
e2	155,6	4,8	149,2	6,2
e3	55,1	5,8	53,7	3,5
e4	31,5	4,3	36,1	3,9
g1	94,8	7,2	89,7	6,0
g2	31,0	5,6	30,8	5,7
g3	96,3	5,5	85,5	7,1
g4	358,2	4,9	336,9	4,2
m1	151,5	6,3	150,8	6,1
m2	55,6	6,9	49,8	2,5
m3	468,8	3,2	458,1	3,4
m4	331,5	5,0	325,8	5,0
w1	20,4	4,5	23,5	4,4
w2	15,2	5,5	15,9	4,8
w3	20,7	4,8	22,3	5,1
w4	n.n.	-	n.n.	-

dieses Isotop ebenfalls einen leicht erhöhten Analytgehalt anzeigt. Die beiden als ungestört angenommenen Isotope zeigen nur geringe Abweichungen auf, welche z.T. kleiner sind als die relativen Standardabweichungen der einzelnen Messungen. Aus diesem Grund soll ab sofort lediglich das Isotop ^{98}Mo aufgeführt werden.

Beim Vergleich der vier verschiedenen Probeorte innerhalb eines Standpunktes fällt auf, dass sich durchaus starke Schwankungen zeigen, dass also (unter Berücksichtigung der WRF) die Belastung eines Standortes nicht gleichmäßig ist. Dies wäre durch eine inkongruente Bodenbeschaffenheit zu erklären, z.B. durch einen variablen Sandanteil, was allerdings zumindest bei Betrachtung der entnommenen Proben nicht erkennbar war (die Proben der einzelnen Standorte wiesen die gleiche Färbung auf). Am stärksten tritt dieser Effekt am Standort Mantel zutage, hier zeigen sich Schwankungen des Analytgehaltes von 50 bis 460 ng/g Mo. Auch beim Standort Grund fällt der Wert des vierten Probeortes stark aus der Reihe der anderen Messwerte. Dagegen tritt dieser Effekt am Standort Wängle unter Berücksichtigung der Messungenauigkeiten nur wenig zutage. Für den Standort Grund ist das

Auftreten eines erhöhten Messwertes dadurch zu erklären, dass der Probeort 4 Standort eines Misthaufens war. Diese Ansammlung vor allem von Exkrementen von Kühen ist sicherlich eine Quelle für die Molybdänbelastung des darunter liegenden Bodens; Kühe reichern mit der Nahrung aufgenommenes Molybdän in ihrem Verdauungstrakt an und scheiden dieses dann wieder aus. Dies und die lange Einwirkzeit des gut durchfeuchteten Dungs lässt einen Übergang des Molybdäns in den Boden plausibel erscheinen, was hier ebenfalls untersucht werden sollte.

Eine solch offensichtliche Erklärung für die unterschiedliche Belastung mit Mo ist aber für den Standort Mantel nicht auszumachen; eine unterschiedliche Nutzung und Vorgeschichte des Bodens ist per Augenschein nicht erkennbar. Auch eine unterschiedliche Einwirkung des molybdänhaltigen Staubes, etwa durch schützende Bäume, was eine unterschiedliche Mo-Immission bewirken könnte, scheidet aus. Denkbar ist lediglich eine große Inhomogenität des Bodens an diesem Standort, was eine unterschiedliche Absorptionsfähigkeit für Molybdän begründen könnte. Dies war nicht durch Augenschein zu erkennen, bleibt aber durchaus realistisch. Da eine genauere Untersuchung des Bodentyps nicht durchgeführt wurde, bleibt offen, warum es solchen Abweichungen innerhalb eines Standortes kommen kann.

Vergleicht man die löslichen Analytgehalte unter Berücksichtigung der WFR der Standorte untereinander, so ist deutlich zu erkennen, dass Wängle der am geringstens kontaminierte Standort ist, hier ist Mo oft nicht nachweisbar. Dagegen weist Mantel durchweg die höchsten Mo-Konzentrationen aller beprobten Standorte auf. Die Standorte Grund und Ehenbichl sind, wenn man von einigen Ausreißern absieht, auch als weniger belastet einzustufen, wobei ersterer die etwas höheren Analytgehalte aufweist.

L.2.10. Extraktion mit Citronensäure

Das Citratmolekül sollte als guter Komplexbildner in der Lage sein, eine größere Wiederfindungsrate zu erzielen, als bei einer Extraktion mit Reinstwasser erreicht werden kann. Es wird häufig zur Bodenextraktion eingesetzt. [26-29] Darüber hinaus kann es die Verhältnisse im Boden simulieren, da es hier repräsentativ für die in diesem vorhandenen Komplexbildner und Huminstoffe wirken soll. Es zeigt sich, dass auch das Citrat nicht in der Lage ist, den Analyten vollständig aus der Matrix herauszulösen, was bedeutet, dass nicht das gesamte im Boden vorliegende Mo auch für Pflanzen verfügbar ist. Dies wird durch Tabelle 8 verdeutlicht.

Es ergeben sich Extraktionsausbeuten von 0,9 bis 26,9 %. Dabei fällt auf, dass die Extraktionsausbeuten unter Auslassung von ^{92}Mo und ^{94}Mo (Mehrfund aufgrund isobarer Störungen) am Standort Wängle (0,9 bis 7,2 %) am geringsten und am Standort Mantel (3,8 bis 10,6 %) am höchsten sind. Dies stimmt mit den Beobachtungen bei der Extraktion mit Reinstwasser überein. Auch die Trends der Ausbeuten an den einzelnen Standorten lassen sich in dieser Untersuchung wiederfinden. Beispielsweise weist der Probeort g 4 eine deutliche höhere Wiederfindungsrate auf als g 2-3; ein ähnlicher Effekt findet sich auch bei m 3 im Gegensatz zu m 1,2 und 4 sowie bei w 1 und w 2-4. Dies bedeutet, dass der Analyt in den untersuchten Böden verhältnismäßig gleich gut für diese beiden Extraktionsmittel verfügbar ist (siehe Abb. L.3).

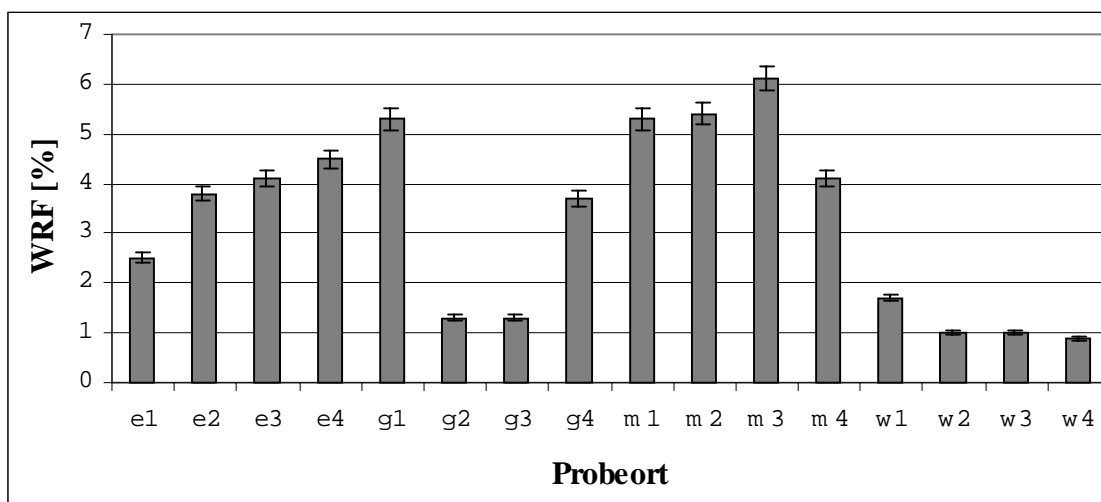


Abb. L.3: Wiederfindungsraten Mo in %, bezogen auf Königswasseraufschluss

Die sich bei der Citratextraktion ergebende Mengen des extrahierbaren Molybdäns der Böden sind in Abb. L.4 aufgeführt.

Auch hier ist erkennbar, dass die Isotope ^{92}Mo und ^{94}Mo durch isobare Störungen einen höheren Analytgehalt vortäuschen. Ebenfalls auffällig sind die durch ^{96}Mo vorgetäuschten höheren Gehalte, die wie im vorhergehenden Beispiel bei Wängle am stärksten ins Auge stechen, während sie bei den anderen Standorten zwar auch auftreten, aber weniger gravierend sind. Am geringsten ist dieser Effekt bei Standort Mantel auszumachen.

Betrachtet man die sich ergebenden löslichen Mo-Gehalte der Böden, so ist erkennbar, dass wie schon bei der Extraktion mit Reinstwasser der Standort Mantel die größte und der Standort Wängle die geringste Belastung mit Molybdän aufweist. Die Reihenfolge der dazwischen liegenden Standorte Ehenbichl und Grund ist aufgrund der starken

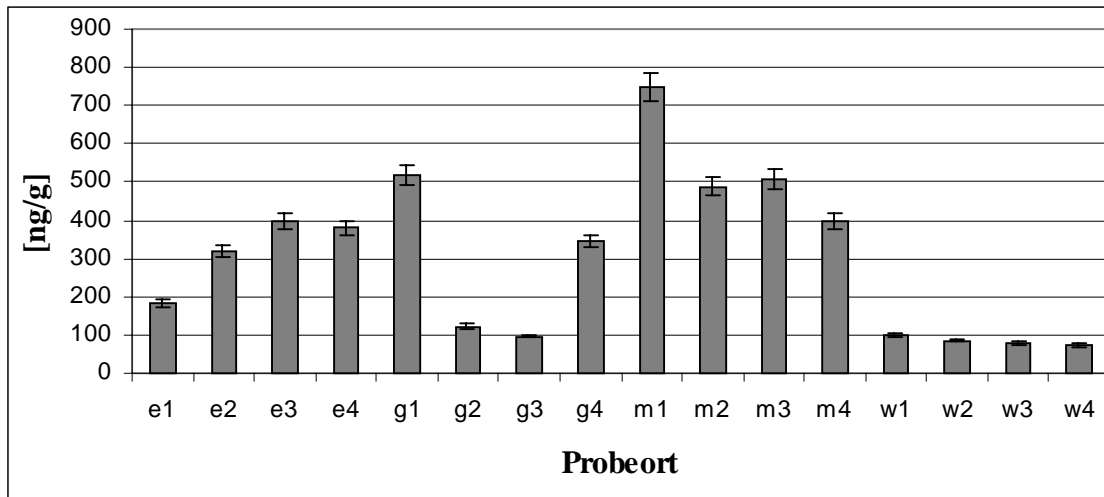


Abb. L.4: Mit Citrat extrahierbare Mo-Gehalte der einzelnen Standorte und Probenahmepunkte in ng/g

Schwankungen der Messwerte innerhalb des Standortes schwer auszumachen. So findet man am Probeort g 3 lediglich ca. 100 ng/g Mo, während Probeort g 1 Konzentrationen von über 500 ng/g Mo aufweist. Eine Mittelwertbildung erscheint hier wenig sinnvoll. Dies ist ein bei der Bodenanalytik gängiges Phänomen, da eine Durchmischung des Bodens nur sehr langsam oder gar nicht stattfindet, so dass sich durch Emissionen lokale Differenzen ergeben können. [28,29] Betrachtet man jedoch die Spitzenwerte, so ist auch hier Standort Grund der höher belastete.

Auffällig sind manche Trends, die sich innerhalb eines Standortes ergeben; so kann z.B. kein erhöhter Mo-Gehalt am Probeort g 4, dem Standort des Misthaufens, im Vergleich zu den anderen Probepunkten dieses Standortes mehr ausgemacht werden, wie dies noch bei der Wasserextraktion der Fall war. Eine Erklärung für diesen Effekt wird weiter unten gegeben. Ein anderer Effekt, der bei der Citratextraktion nicht mehr auftrat, ist der deutlich geringere Befund bei Probeort m 2; dieser wies noch bei der Wasserextraktion einen deutlichen geringeren Mo-Gehalt auf, was nun bei der Extraktion mit Citrat nicht mehr zu beobachten ist. Hier war also der wasserlösliche Anteil des Analyten sehr gering.

L.2.11. Extraktion mit Ethylendiamintetraacetat

Auch das EDTA ist als guter Komplexbildner bekannt und sollte in der Lage sein, einen Großteil des absorbierten Molybdäns aus dem Boden zu extrahieren. [26-29]. In Abb. L.5 ist ersichtlich, dass EDTA in etwa die gleichen Werte wie das Citrat erreicht.

Es ergeben sich Wiederfindungsraten von 0,8 bis 21,8 %, wenn die beiden potentiell gestörten Isotope ^{92}Mo und ^{94}Mo einbezogen werden. Dies soll bei den folgenden Werte nicht geschehen. Auch für EDTA weist der Standort Mantel im Schnitt die höchsten Quoten (2,5 bis 12,3 %) auf, dies scheint also ein für alle Extraktionsmittel gut zugänglicher Boden zu sein. Die niedrigsten Ausbeuten finden sich bei der EDTA-Extraktion allerdings nicht in Wängle, sondern in Ehenbichl (0,8 bis 3,1 %), obwohl die Werte für Wängle kaum darüber liegen (1,4 bis 3,7 %). Allerdings fällt wiederum bei Wängle auf, dass am Probenort w 1 eine

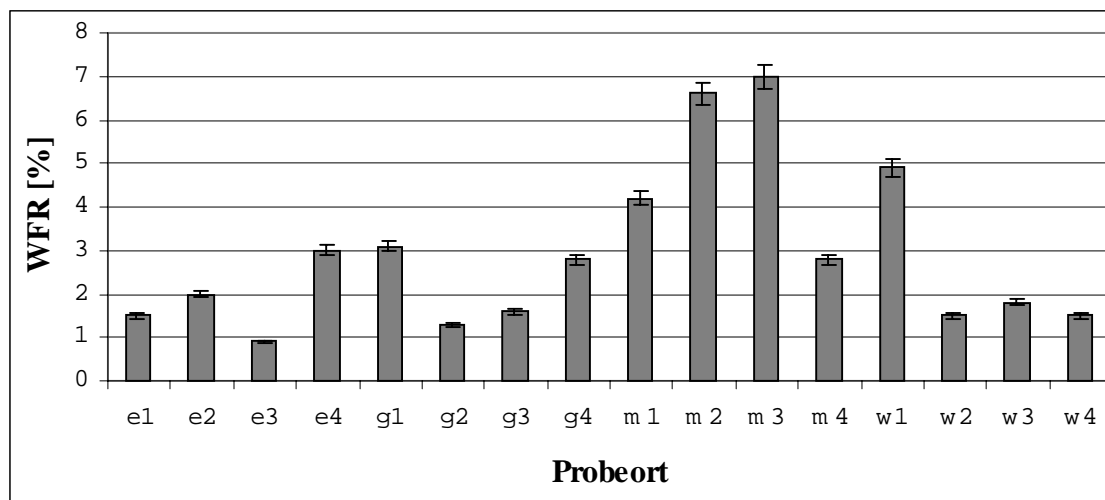


Abb. L.5: Wiederfindungsraten Mo in %, bezogen auf Königswasseraufschluss (jeweils Mittelwerte der einzelnen Standorte)

deutlich erhöhte Extraktionsausbeute erreicht wird als bei w 2-4. Dies war ebenfalls bei den vorherigen Messwerten zu beobachten. Weiterhin ist auffällig, dass am Standort Mantel der Probeort m 2 die höchsten WFR aufweist, während dies bei der Extraktion mit Wasser noch der Ort der schlechtesten Extraktion war. Offensichtlich hat man es hier mit einer Matrix zu tun, die für die verschiedenen Extraktionsmittel unterschiedlich gut zugänglich ist. Auch eine Inhomogenität der Böden an den einzelnen Standorten erscheint damit realistisch.

Die mit EDTA extrahierbaren Molybdängehalte sind in Abb. L.6 erkenntlich.

Wie schon bei den vorherigen Messreihen weist der Standort Mantel die größten extrahierbaren Analytmengen auf. Der Standort mit der geringsten Mo-Extrahierbarkeit war bisher Wängle gewesen. Dies setzt sich bei der Extraktion mit EDTA nicht fort, hier ist Ehenbichl der Ort mit dem wenigsten löslichem Molybdän. Insgesamt fällt auf, dass die

Schwankungen innerhalb eines Standortes oft größer sind als die Unterschiede zwischen

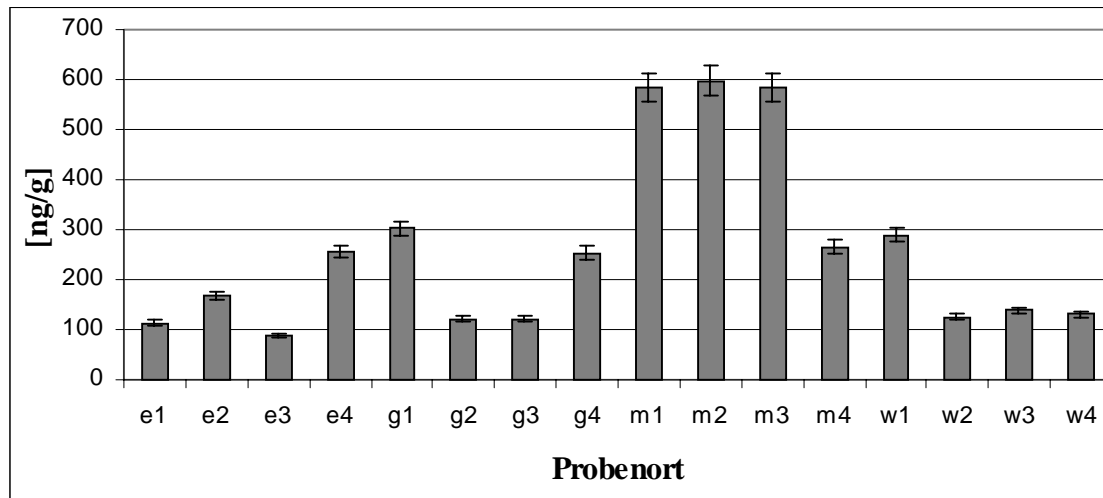


Abb. L.6: Mit EDTA extrahierbare Mo-Gehalte der einzelnen Standorte und Probenahmepunkte in ng/g

den verschiedenen Standorten, so dass das Aufstellen einer Rangfolge wenig sinnvoll erscheint. So sind in Ehenbichl und Grund Differenzen zwischen den Probenorten von bis zu 200 % aufgetreten, in Wängle erreichen diese Schwankungen noch 100 %. Dies spricht für eine Inhomogenität der Böden an diesen Standorten; dies war bereits bei Citrat für den Standort Grund aufgefallen, jedoch nicht in so hohem Maße für Ehenbichl und Wängle, bei denen die Schwankungen bei der Citratextraktion lediglich 100 % erreichten.

In keinem Fall wurden WFR von über 25 % erreicht, meist lagen diese deutlich darunter, so dass sich entsprechend geringe pflanzenverfügbare Molybdänmengen ergaben. Das im Boden absorbierte Molybdän wird unter natürlichen Bedingungen nur von ebenfalls im Boden vorliegenden Komplexbildnern extrahiert werden können; dazu gehören Königswasser und Wasserstoffperoxid, welche zum vollständigen Aufschluss notwendig ist, sicherlich nicht. Dagegen ist Wasser normalerweise in großen Mengen vorhanden, und in diesem sind sicherlich diverse Komplexbildner gelöst, wie z.B. Huminstoffe, deren Anwesenheit durch den Einsatz von Citrat und EDTA simuliert werden soll. Ob ein Zusammenhang zwischen der Extrahierbarkeit des Molybdäns durch die einzelnen Extraktionsmittel und der Belastung der auf diesen Böden wachsenden Pflanzen besteht, muss noch geklärt werden; dies soll in Kapitel L.3. geschehen. Da die Aufnahme des Molybdäns in die Pflanze Voraussetzung für dessen Eintritt in die Nahrungskette ist, kann den Messwerten entnommen werden, dass nur maximal ein Zehntel des insgesamt vorhandenen Molybdäns für Rinder gefährlich werden kann, denn das nur durch Aufschluss zugängliche Mo kann nicht in die Nahrungskette

gelangen. Weiterhin ist festzustellen, dass EDTA und Citrat eine etwas bessere Extraktionsausbeute erreichen als reines Wasser, allerdings scheint die Komplexbildung bei der Extraktion keine sehr wichtige Rolle zu spielen, da diese beiden Chelatbildner lediglich um etwa 50-60 % bessere Ausbeuten liefern.

Es ist anhand der durchgeführten Extraktionsmethoden nicht feststellbar, inwiefern die Emissionen des Metallwerks an den Standorten eingewirkt haben, eine sichere Aussage über die Belastung der beprobten Böden kann daher nur durch einen Totalaufschluss gemacht werden.

L.2.12. Probenaufschluss mit Königswasser / Wasserstoffperoxid

Mittels eines Gemisches aus Salpetersäure, Salzsäure und Wasserstoffperoxid wurde ein Totalaufschluss der beprobten Böden durchgeführt; dabei blieb lediglich ein weißer Feststoff übrig, der auf nicht gelöste Silikate zurückzuführen ist. In wie weit dieser silikatische Rückstand noch Molybdän enthält, wurde nicht weiter verfolgt. Es wird also davon ausgegangen, dass der Aufschluss vollständig war.

Die Molybdängehalte der einzelnen Standorte können aus Tabelle L.8 entnommen werden. Auch in diesem Fall täuschen die beiden leichtesten Isotope einen höheren Analytgehalt vor; auch die Werte des ^{96}Mo erscheinen leicht erhöht gegenüber den Konzentrationen, die von den übrigen Isotopen angezeigt werden. Im Gegensatz zu den vorherigen Messreihen können die niedrigsten (und damit wohl ungestörten) Signale bei den Massen ^{95}Mo und ^{97}Mo gefunden werden, weswegen auch nur diese aufgetragen sind.

Dabei fällt auf, dass sich keine so eindeutigen Unterschiede in der Molybdänbelastung zeigen wie bei der Extraktion mit den verschiedenen Komplexbildnern. Zwar weist auch in dieser Untersuchung der Standort Wängle mit 1,4 bis 8,6 $\mu\text{g/g}$ Mo die niedrigsten Mo-Gehalte auf, allerdings sind die Unterschiede im Vergleich zum am stärksten belasteten Standort Mantel (5,1 bis 14,1 $\mu\text{g/g}$) nicht so gravierend wie noch bei der Extraktion mit Reinstwasser zu beobachten war, wo die Abweichungen zwischen diesen Orten Faktor 20 erreichten. Dies deutet darauf hin, dass an den verschiedenen Standorten unterschiedliche Bodentypen vorliegen, welche den Analyten unterschiedlich stark an sich binden. Aufgrund der Lage der beprobten Böden in Bezug auf die Emissionsquelle Metallwerk, der geographischen Gegebenheiten und der vorherrschenden Windrichtung sollte der Standort Mantel eigentlich eine deutlich erhöhte Mo-Belastung erfahren haben. Dies lässt sich hier aber nicht bestätigen, so dass aufgrund der dargestellten Werte kein Einfluss des Metallwerks zu erkennen ist.

Tabelle L.8: Mo-Gehalte der einzelnen Standorte und Probenahmepunkte in $\mu\text{g/g}$, RSD in %

Ort\Isotop	95	RSD	97	RSD
e1	5,9	5,4	5,9	3,3
e2	6,4	4,7	6,5	5,2
e3	7,3	3,6	7,6	4,6
e4	8,1	4,1	5,5	4,8
g1	7,3	5,0	7,2	5,1
g2	6,9	5,3	5,9	5,2
g3	6,0	4,6	5,6	6,4
g4	7,2	4,9	5,8	6,6
m1	12,5	6,4	10,9	3,5
m2	6,6	3,0	5,2	4,7
m3	5,1	4,4	7,0	5,8
m4	7,2	4,9	7,5	4,6
w1	1,5	5,4	1,4	5,2
w2	6,8	5,7	5,1	5,1
w3	6,1	6,2	3,9	2,7
w4	6,8	4,1	4,5	7,0

Ein Grund für dieses Symptom könnte der zur Zeit der Probenahme fallende Niederschlag gewesen sein, der einen Teil des Molybdäns aus den oberen Bodenschichten ausgewaschen haben könnte. Zwar sind die Extraktionsquoten bei der Reinstwasserextraktion nicht besonders hoch, was dafür spricht, dass ein großer Teil des Molybdäns nicht durch Wasser, also auch nicht durch Regenwasser mobilisierbar ist, so dass der Niederschlag nicht so ohne weiteres für die geringe Mo-Belastung verantwortlich zu machen ist. Andererseits ist es aber erstens möglich, dass der Niederschlag bereits einen Großteil des durch Wasser extrahierbaren Molybdäns aus dem Boden herausgelöst hat, so dass für die durchgeführte Untersuchung wenig leicht extrahierbares Mo „übriggeblieben“ ist. Zweitens dauerte der Niederschlag zum Zeitpunkt der Probenahme schon einige Zeit (ca. einen Tag) an, so dass durch die kontinuierliche Neuzufuhr an Extraktionsmittel eine höhere Extraktionsausbeute als bei der hier durchgeführten Untersuchung möglich ist, bei der das Extraktionsmittel nicht kontinuierlich nachgeliefert wurde. So könnte der Niederschlag durchaus für einen Minderbefund an Molybdän verantwortlich sein, der dazu führt, dass die Konzentrationsunterschiede zwischen den Standorten nivelliert werden. Für eine solche Nivellierung spricht auch die bessere Extrahierbarkeit des Bodens am Standort Mantel; hier konnte also ein größerer Anteil des Analyten durch das Regenwasser entfernt worden sein, bevor die Böden beprobt wurden. An den Standorten mit weniger gut extrahierbaren Böden wie z.B. Wängle wurde weniger Analyt durch den Niederschlag aus dem Boden gewaschen,

so dass die Mo-Konzentration vor der Probenahme nicht so stark reduziert wurde. Eine Bewertung der Belastung der beprobten Standorte erscheint also durch bloße Betrachtung der Böden wenig sinnvoll, da klimatische Unwägbarkeiten die Ergebnisse zu stark beeinträchtigen. Eine Bewertung kann daher eher über die Bestimmung der Analytgehalte in den Pflanzen durchgeführt werden, da diese als abgeschlossenes Umweltkompartiment ihre Inhaltsstoffe nicht so leicht preisgeben und somit eine relativ wetterunabhängige Informationsquelle darstellen.

Weiterhin fällt auf, dass auch die oftmals großen Schwankungen, die sich innerhalb eines Standortes an den vier Probeorten zeigten (auch unter Betrachtung der Messfehler), bei der Bestimmung des Mo-Gesamtgehaltes nicht mehr auftraten. So war z.B. der Probeort g 4 bei den vorherigen Betrachtungen im Vergleich zu seinen Nachbarn als höher kontaminiert aufgefallen; dies konnte mit der Vorgeschichte dieses Probeortes erklärt werden, der früher einmal Standort eines Misthaufens war. Beim Vollaufschluss des Bodens ist dieser Effekt nicht mehr erkennbar, eine erhöhte Mo-Konzentration trat nicht mehr auf. Eine eventuelle Begründung dafür wäre, dass das aus dem Misthaufen aus- und in den Boden eintretende Molybdän eine besser verfügbare Form aufwies als das durch Immission von Stäuben eingetragene. Dies könnte durch die Umwandlung der Molybdate im Verdauungstrakt der Tiere begründet sein, aus denen der Hauptbestandteil des Misthaufens gebildet wird. Aber auch andere, vorher deutlich zutage getretene Effekte sind nach dem Vollaufschluss nicht mehr zu verzeichnen. So wies der Standort w 1 ebenfalls einen vergleichsweise erhöhten Mo-Gehalt auf; dies hat sich nun ins Gegenteil verkehrt, der Probeort w 1 ist am Standort Wängle der am wenigsten belastete. Dieser Effekt ist durch die deutlich bessere Extrahierbarkeit des Analyten an diesem Probeort zu erklären, welche einen höheren Mo-Gehalt lediglich vorgetäuscht hat. Ob dies durch einen anderen Bodentyp begründet ist oder andere Ursachen hat, lässt sich nicht erkennen. Einen vergleichenden Überblick über die Mo-Gehalte des Bodens an den untersuchten Standorten gibt Abb. L.7.

L.2.13. Zusammenfassung

Durch die selektive Extraktion der untersuchten Böden mit Wasser, EDTA und Citrat konnte der Anteil des pflanzenverfügbaren Molybdäns ermittelt werden. Demnach sind lediglich rund 10 % des vorliegenden Molybdäns leicht aus dem Boden extrahierbar, der restliche Anteil muss mit oxidierenden Substanzen aufgeschlossen werden, welche nicht im Boden vorhanden

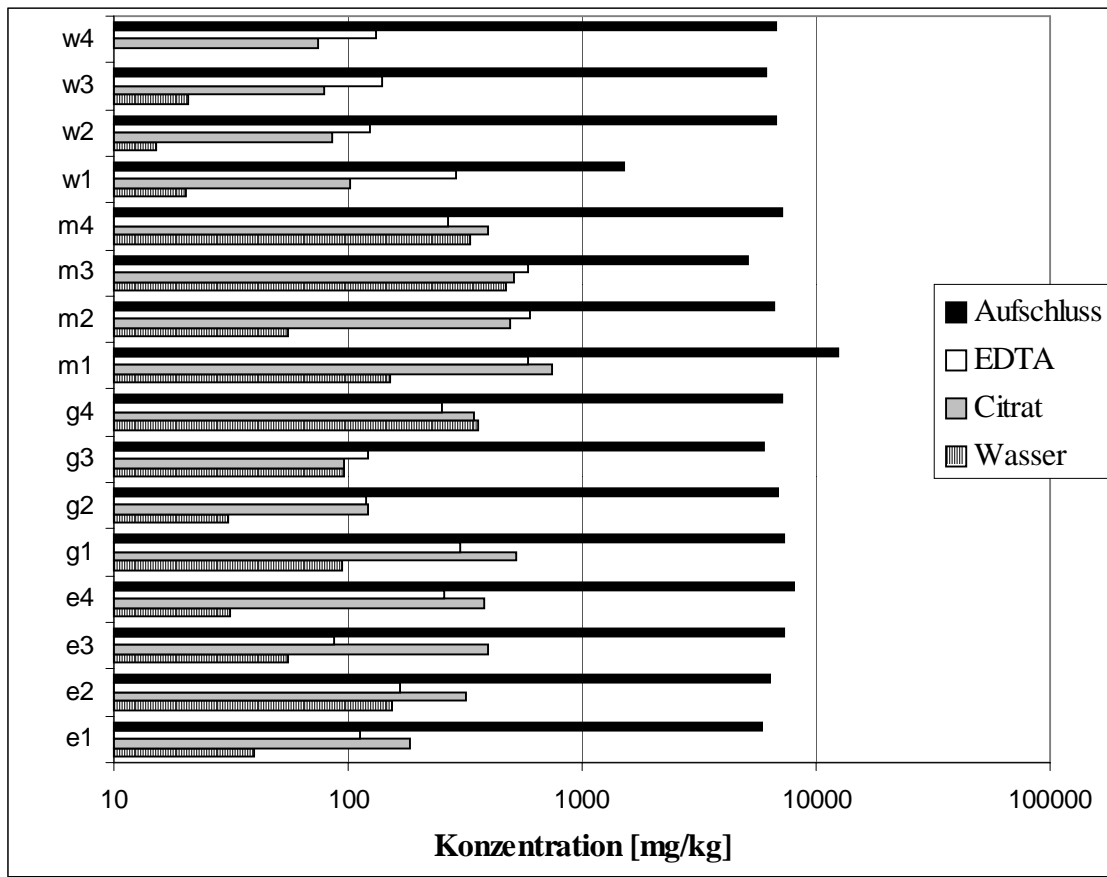


Abb. L.7: Gesamt-Mo-Gehalt und selektiv extrahierbarer Mo-Gehalt der untersuchten Standorte; Achtung: logarithmische Auftragung ! (RSD siehe entsprechende Kapitel)

sind. Dies deutet darauf hin, dass hier nur eine geringe Gefährdung der grasenden Rinder besteht. Der durchgeführte funktionelle Ansatz der Speziestheorie hat also zu nützlichen Informationen geführt.

Eine weitere Speziierung der Bodenproben mit chromatographischen Methoden entsprechend Kap. I.-K. ist hier nicht durchführbar; zwar sind die Gehalte in den Böden dafür an sich hoch genug, allerdings sind die Extraktions-/Aufschlusslösungen deutlich niedriger konzentriert (Verdünnung mindestens Faktor 10). Dazu kommt, dass diese zur Messung noch weiter verdünnt werden müssen, um eine zu hohe Matrixbelastung des Messgerät zu vermeiden. Durch diese Verdünnungen sinken die Mo-Gehalte der Messlösungen unter die Nachweisgrenzen der Speziierungsmethoden.

L.3. Pflanzenproben

Molybdän ist ein essentielles Spurenelement, es wird für diverse Enzyme benötigt (siehe auch Kap. B). Um den Mo-Gehalt bzw. dessen räumliche Verteilung in den Pflanzen zu untersuchen, wurden in der Umgebung des Metallwerks Plansee AG an vier Standorten Proben von vier verschiedenen Pflanzen entnommen. Es handelte sich dabei um dieselben Probeorte, an denen bereits die Entnahme der Bodenproben erfolgte (siehe Abb. L.1).

L.3.1. Probenahme

Es wurden vier verschiedene, für gewöhnlich auf Wiesen vorkommende Pflanzen beprobt. Es waren dies Weißklee (*Trifolium repens*), Weidelgras (*Lolium perenne*), Rispengras (*Poa pratensis*) und Spitzwegerich (*Plantago lanceolata*). Um die Molybdänverteilung in der Pflanze abschätzen zu können, wurde zwei Kompartimente dieser untersucht, und zwar einerseits die Blätter bzw. die oberirdischen Pflanzenteile, andererseits die Wurzeln. Die oberirdischen Pflanzenteile wurden per Hand abgerissen, die unterirdischen mittels eines Stahlmessers ausgegraben. Der Mo-Gehalt dieses Stahls ist nicht bekannt, aber aufgrund der Kürze des Kontaktes und des elementaren Vorliegens des Molybdäns im Stahl ist die eventuelle Kontamination der Proben zu vernachlässigen. Die Proben wurden in Frischhaltetüten aufbewahrt, wobei wichtig war, dass die Luft möglichst aus diesen Tüten heraus gedrückt wurde, bevor sie mittels ihrer Schließfalz verschlossen wurden. Die Aufbewahrung dieser Tüten bis zur Analyse erfolgte bei -18°C .

L.3.2. Probenvorbereitung

Zuerst wurden die Pflanzen mit Leitungswasser gewaschen, um auf den Blättern aufliegende Stäube sowie Erdreste von den Wurzeln zu entfernen. Besonders letzteres muss sehr vorsichtig und gründlich geschehen, da der Molybdängehalt des Bodens die Ergebnisse verfälschen und außerdem den Probenaufschluss behindern könnte. Da das verwendete Leitungswasser als molybdänfrei zu betrachten ist, ergibt sich hier keine Verfälschung der Messergebnisse. Danach wurden die Proben bei 60°C ca. 60 h im Trockenschrank getrocknet. Diese erhöhte Temperatur hat zwar sicherlich Auswirkungen auf das spezifische Vorliegen des Molybdäns (Oxidationsstufe, Komplexbildung), aber weniger auf die hier untersuchte funktionelle bzw. räumliche Spezifizierung, so dass diese Bearbeitung die Messergebnisse nicht beeinflusst. Für eine chromatographische Spezifizierung erwiesen sich die Analytgehalte als zu

klein, wie in Kap. L.3.19. ausgeführt wird; sollte aber eine Untersuchung mit einem spezifischen Ansatz durchgeführt werden, dann ist eine schonendere Trocknung notwendig. Sodann konnten die Trockenpflanzen zerkleinert werden, was mittels einer Achat-Kugelmühle geschah (10 min bei großer Amplitude); hierzu mussten die Wurzeln allerdings vorher mit einem Messer in kleinere Stücke zerschnitten werden.

L.3.3. Molybdänextraktion

Es wurden zwei verschiedene Extraktionsmittel benutzt, um das Molybdän aus der Pflanzenmatrix zu entfernen. Dadurch sollte eine unterscheidende Quantifizierung des relativ leicht aus der Matrix herauszulösenden vom fest gebundenen Analyten erreicht werden, also eine Speziierung nicht nur in Bezug auf die räumliche Verteilung, sondern auch auf die unterschiedliche Mo-Verwendung der Spezies in der Pflanze, auf die sich aufgrund der Extrahierbarkeit schließen lassen könnte.

In der ersten Versuchsreihe wurden jeweils etwa 0,5 g Probe in ein PE-Gefäß eingewogen und dann mit 10 ml einer 5 %igen Methanollösung in Wasser versetzt. Diese Suspension wurde 24 h geschüttelt, dann der Rückstand abfiltriert, die Lösung 1:20 verdünnt und ein interner Standard von 10 ng/g Nb zugesetzt. Diese Lösung wurde der Messung zugeführt. Die Wahl des Methanols als organischem Modifier erfolgte aus dem Grund, dass dieses in der Lage ist, aufgrund seiner Lipophilie in die einzelnen Pflanzenzellen einzudringen, was Wasser alleine oder auch Citrat oder EDTA nicht ohne weiteres vermögen. Die unterschiedliche Struktur von Boden- bzw. Pflanzenmatrix macht ein unterschiedliches Vorgehen notwendig. [16,65]

In der zweiten Versuchsreihe wurden ca. 0,1 g Probe eingewogen, mit 10 ml konzentrierter Salpetersäure und 1 ml 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung versetzt und in ein PTFE-Aufschlussgefäß gegeben. Der Aufschluss wurde in einem Mikrowellengerät mit folgendem Programm durchgeführt:

Stufe 1: 30 min bei 100 % Leistung (entspricht 850 W)

Stufe 2: 20 min bei 0 % Leistung

Stufe 3: 10 min bei 100 % Leistung

Die entstehende Lösung wurde in einen 100 ml-Kolben überführt, das Aufschlussgefäß mehrmals mit Salpetersäure gespült und diese mit der Aufschlusslösung vermengt. Zur

Messung wurde diese Lösung 1: 10 verdünnt und mit einem internen Standard von 10 ng/g Nb versehen. Die Proben wurden mittels des Standardadditionsverfahrens analysiert.

L.3.4. Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen der beiden Verfahren können aus Tabelle L.9 entnommen werden.

Die im Vergleich zum Boden schlechteren Nachweisgrenzen ergeben sich daraus, dass in diesen Messreihen weniger Probe für eine Extraktion eingesetzt wurde; da die Analytgehalte in den Pflanzen aber deutlich höher sind als im Boden, reichen diese Nachweisgrenzen für eine sichere Bewertung der untersuchten Proben aus.

Tabelle L.9: Nachweisgrenzen für Molybdän in ng/g, relative Standardabweichung, bezogen auf 1 g Probe

	Methanolextraktion	Säureaufschluss
Nachweisgrenze [ng/g]	870	480
Rel. Standardabweich. [%]	5	4

L.3.5. Extraktion mit 5 % Methanol

Die Extraktionsausbeute der Methanolextraktion ist im Vergleich zu den diversen Extraktionsmitteln bei der Bestimmung des Analytgehalts im Boden als recht gut zu bezeichnen; stellenweise werden Wiederfindungsraten im Vergleich zum Säureaufschluss von 100 % erreicht. Dies bedeutet, dass das Mo in der Pflanze nicht so fest gebunden ist wie im Boden und somit relativ leicht herausgelöst werden kann, was wiederum nach sich zieht, dass das gesamte in der Pflanze befindliche Mo der Nahrungskette zugänglich ist. Die Betrachtung des Mo-Gehalts der Pflanze erscheint daher ein sinnvollerer Parameter für die Bewertung der Mo-Belastung eines Standortes als die Bodenanalytik zu sein, da hier auch die Bioverfügbarkeit mit berücksichtigt wird. Die Wiederfindungsraten sind in Abb. L.8 aufgeführt (am Standort Wängle wurde statt Spitzwegerich Löwenzahn beprobt).

Dabei zeigt sich, dass beim Standort Wängle fast durchweg die höchsten Wiederfindungsraten erzielt werden; die Diskussion aller weiteren Trends erfolgt in Kap. L.3.17. Bei Betrachtung der durch die 5 %ige Methanollösung extrahierbaren Analytmengen, die sich aus den sieben

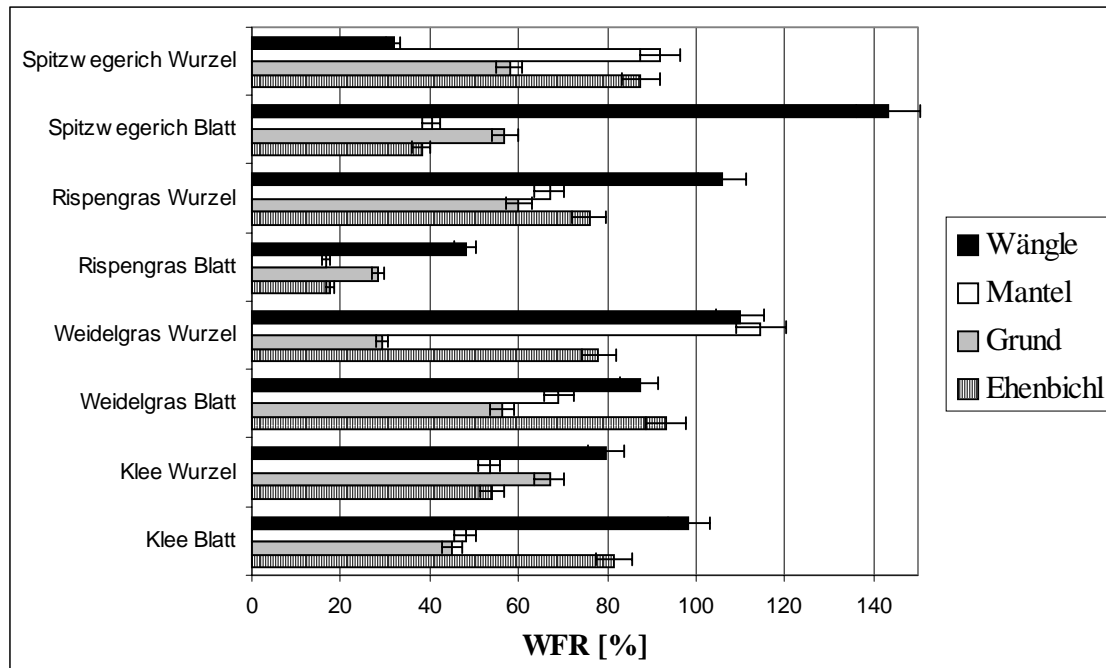


Abb. L.8: Wiederfindungsraten in % der Extraktion mit 5 % Methanol, bezogen auf Vollaufschluss

Isotopen des Molybdäns errechnen, fällt auf, dass ein Überbefund der Isotope ^{92}Mo und ^{94}Mo hier im Gegensatz zu den Bodenproben nicht zu erkennen ist. So weichen die Minimalwerte innerhalb einer Probe nur wenig vom Mittelwert dieser ab. Die isobaren Störungen auf diesen Massen treten also in pflanzlicher Matrix in deutlich geringerem Maße auf.

Tabelle L.10: Mo-Gehalte in Weidelgrasblättern an ausgewählten Standorten in Abhängigkeit vom betrachteten Isotop in $\mu\text{g/g}$, RSD in Klammern in %

	Standort E 1	Standort G 1	Standort M 1	Standort W 1
92	12,3 (5,1)	30,3 (4,8)	147,9 (5,5)	5,2 (3,7)
94	12,8 (4,8)	30,3 (5,2)	143,1 (5,1)	7,0 (5,2)
95	11,6 (5,4)	28,8 (6,4)	140,1 (5,4)	3,9 (5,0)
96	13,7 (5,6)	28,8 (4,4)	143,2 (5,9)	4,7 (4,9)
97	12,4 (5,0)	30,2 (3,6)	146,0 (4,3)	4,1 (6,0)
98	14,5 (5,3)	29,1 (5,0)	141,0 (4,4)	4,0 (4,5)
100	12,9 (4,6)	28,4 (5,0)	137,9 (6,5)	3,7 (4,8)
Mittelwert	12,9	29,4	142,7	4,7
Minimum	11,6	28,4	137,9	3,7

Zur Betrachtung der Molybdängehalte in den verschiedenen Pflanzen wird hier der Mittelwert der sich aus den Isotopen ergebenden Gehalte verwendet. Tabelle L.10 enthält einige Beispiele, die diese Vorgehensweise untermauern.

Weiterhin ist bei einzelnen Pflanzen eine deutliche Kompartimentierung des Molybdäns zwischen Wurzel und Blatt zu beobachten.

Die folgende Auswertung der Messergebnisse erfolgt nach Standorten, um eine gewisse Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

L.3.6. Pflanzen am Standort Ehenbichl (Extraktion)

Für den Vergleich der extrahierbaren Analytgehalte wurde der Mittelwert der von den einzelnen Isotopen angezeigten gebildet. Einen Überblick über die Messergebnisse gibt Tabelle L.11.

Die höchsten mit Methanol extrahierbaren Mo-Gehalte können im Weidelgras gefunden werden; zudem ist hier auch eine starke Kompartimentierung auszumachen, die Analytkonzentration im Blatt ist recht konstant um den Faktor fünf höher als in der Wurzel. Dieser Trend ist bei den anderen Pflanzen nicht auszumachen. Hier werden in den Wurzeln die höheren Konzentrationen gefunden, allerdings nicht in so großen Ausmaß wie bei ersterer. Beim Klee ist der Mo-Gehalt der Wurzeln etwa um den Faktor 1,3 höher, beim Rispengras etwa Faktor 3 und beim Spitzwegerich Faktor 2. Dies deutet darauf hin, dass Weidelgras mehr Mo-haltige Enzyme besitzt als die anderen Pflanzen. Fraglich ist, ob sich durch die stark blattlastige Verteilung des Mo eine Aussage über den Aufnahmeweg machen lässt. Eine solch ausgeprägte Kompartimentierung lässt sich einerseits dadurch erklären, dass das Mo über die Blätter aufgenommen wird, dann also aus auf der Pflanze liegendem Staub stammen muss. Andererseits ist auch eine Aufnahme über die Wurzel denkbar, die dann einen schnellen Transport in die oberen Pflanzenteile nach sich zieht. Dies ist ein Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen. Um einen solchen Konzentrationsunterschied aufzubauen, ist Energie notwendig, allerdings lässt sich der geringe Mo-Fund in der Wurzel auch damit erklären, dass durch den Niederschlag vor und während der Probenahme der die Wurzel umgebende Boden ausgelaugt wurde und daher kein neues Mo von der Wurzel aufgenommen werden konnte, um den in die Blätter transportierten Anteil zu ersetzen.

Tabelle L.11: Mit 5 % Methanol extrahierbare Mo-Gehalte in µg/g der vier beprobten Pflanzen am Standort Ehenbichl, RSD in Klammern in %

	Probeort e 1	Probeort e 2	Probeort e 3	Probeort e 4
Klee Blatt	10,0 (6,3)	10,8 (5,4)	12,6 (4,9)	11,2 (5,5)
Klee Wurzel	14,0 (5,8)	14,3 (5,8)	15,6 (4,4)	13,8 (5,2)
Weidelgras Blatt	28,5 (5,1)	32,8 (4,6)	34,2 (6,8)	32,6 (5,3)
Weidelgras Wurzel	5,7 (4,7)	6,7 (7,3)	7,5 (6,2)	6,4 (3,1)
Rispengras Blatt	1,6 (6,7)	1,5 (6,4)	1,9 (5,6)	1,6 (6,7)
Rispengras Wurzel	4,8 (3,2)	5,2 (5,1)	5,7 (7,0)	5,2 (6,4)
Spitzwegerich Blatt	4,5 (7,1)	4,6 (5,2)	4,8 (6,2)	4,5 (4,5)
Spitzwegerich Wurzel	8,0 (5,0)	8,1 (4,5)	8,5 (3,4)	7,6 (5,7)

Die Differenzen im Mo-Gehalt zwischen Blatt und Wurzel sind zwar beim Rispengras mit einem Faktor von drei ebenfalls verhältnismäßig groß, allerdings sind die absoluten Zahlenunterschiede nicht so gravierend und könnten auch zum Teil durch Messungenauigkeiten erklärt werden.

Interessant ist die Korrelation zwischen den extrahierten Molybdängehalten der Pflanzen und der Böden an den einzelnen Probeorten; der Probeort e 3 wies bei der Ermittlung der Bodenbelastung die höchsten Werte am Standort Ehenbichl auf, und dies lässt sich auch in den entsprechenden Pflanzen wiederfinden. Dasselbe gilt auch für den am geringsten kontaminierten Probeort, nämlich e 1.

Insgesamt ist der Standort Ehenbichl als weniger belastet anzusehen.

L.3.7. Pflanzen am Standort Grund (Extraktion)

Einen Überblick über die Messergebnisse gibt Abb. L.9.

Auch an diesem Standort weist das Weidelgras die höchsten extrahierbaren Analytgehalte auf; die bereits beobachtete Kompartimentierung tritt hier noch stärker zu Tage, der Mo-Gehalt der Blätter ist um den Faktor 20 höher als der der Wurzeln. Bei den anderen Pflanzen ist dies

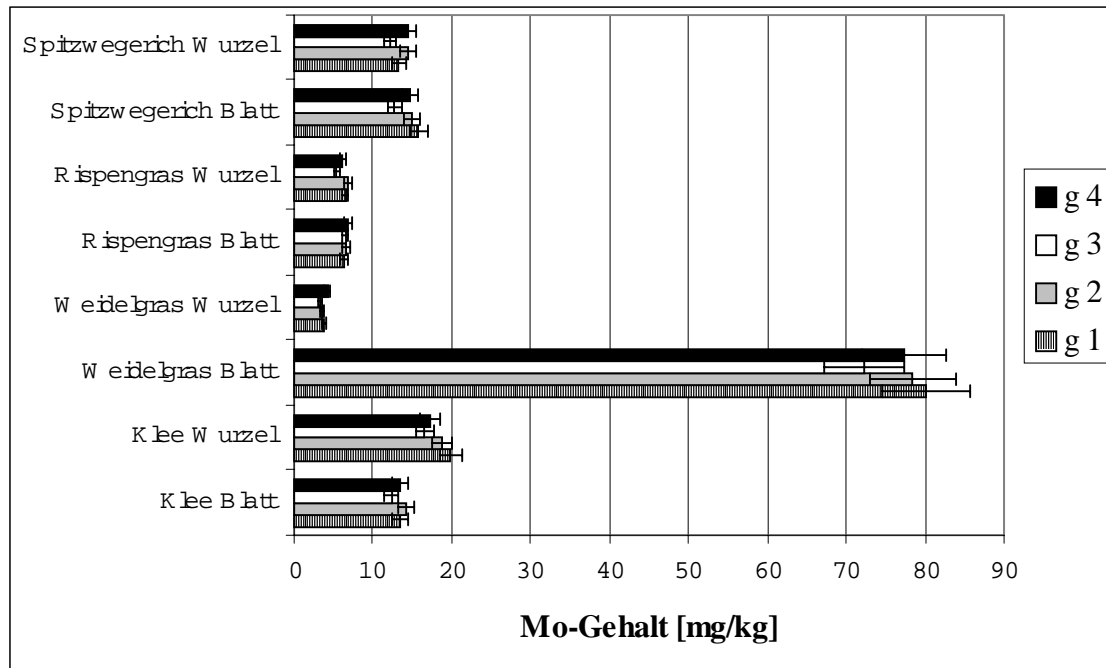


Abb. L.9: Mit 5 % Methanol extrahierbare Mo-Gehalte in mg/kg der vier beprobten Pflanzen am Standort Grund

nicht zu beobachten, lediglich beim Klee ist eine Anreicherung in den Wurzeln um Faktor 1,5 zu erkennen; diese beiden Beobachtungen korrelieren mit den am Standort Ehenbichl gemachten. In Spitzwegerich und Rispengras ist nun kaum eine Kompartimentierung auszumachen, und diese weist eher ein Gefälle Richtung Wurzel auf, was im Widerspruch zu den bereits beschriebenen Werten steht, dort war ein eindeutig gegenläufiger Trend auszumachen.

Auch an diesem Standort lässt sich eine Korrelation der Mo-Konzentration im Boden und in den Pflanzen an den einzelnen Probeorten erkennen. Der Probeort g 3 wies die niedrigsten Analytmengen auf, und die an dieser Stelle wachsenden Pflanzen folgen diesem Trend. Ansonsten ist dieser Standort bezüglich der Konzentrationen im Boden relativ homogen, und so weisen auch die auf g 1,2 und 4 wachsenden Pflanzen nur marginal unterschiedliche Mo-Gehalte auf, die durchaus auch Messungenauigkeiten herrühren können.

Vergleicht man die in den Pflanzen gefundenen löslichen Mo-Gehalte mit den Wiederfindungsraten der Citrat- und EDTA-Extraktion, so lassen sich keine Korrelationen feststellen; die Probeorte mit den höchsten Extraktionsausbeuten des Bodens sind g 1 und g 4, die darauf wurzelnden Pflanzen weisen jedoch nicht die höchsten löslichen Analytgehalte auf. Ob also die Extraktion mit diesen Komplexbildnern die Pflanzenverfügbarkeit simulieren kann, ist fraglich. Allerdings kann hier der bereits erwähnte Einfluss der Niederschläge auf

die Mo-Gehalte und Extrahierbarkeit des Bodens eine wichtige, aber nur schwer zu beleuchtende Rolle spielen.

Ein Einfluss des am Probeort g 4 vormals befindlichen Misthaufens ist nicht zu erkennen, dies stimmt auch in soweit mit den über den Zusammenhang zwischen Analytgehalt in der Pflanze einerseits und der Extraktionsfähigkeit und des Analytgehalt des Bodens andererseits gemachten Aussagen überein, als der Gehalt des Bodens die Mo-Konzentration in der Pflanze stärker zu beeinflussen scheint als die Extrahierbarkeit des Molybdäns. Der Probeort g 4 war lediglich durch seine bessere Zugänglichkeit für Wasser aufgefallen, nicht aber durch einen höheren Analytgehalt.

Der Standort Grund ist ebenfalls als gering belastet einzustufen, auch wenn die Mo-Gehalte etwa das Doppelte derer am Standort Ehenbichl erreichen.

L.3.8. Pflanzen am Standort Mantel (Extraktion)

Einen Überblick über die extrahierbaren Mo-Gehalte der einzelnen Pflanzen kann aus Abb. L.10 entnommen werden.

Der Standort Mantel ist der am stärksten belastete in dieser Messreihe, da sich bei mittleren Wiederfindungsraten (siehe Abb. L.8) die höchsten extrahierbaren Mo-Mengen ergeben; er weist für alle Pflanzensorten und -kompartimente die höchsten Analytgehalte auf. Dies war anhand der Mo-Gehalte des Bodens nicht vorherzusagen, was wiederum die These bestärkt, dass die anhaltenden Niederschläge einen Teil des im Boden vorhandenen Molybdäns ausgespült und damit der Detektion entzogen haben. Der Standort Mantel hätte aufgrund seiner geographischen Lage auch deutlich erhöhte Bodenbelastungen aufweisen müssen; diese können nun anhand der Pflanzen auch nachgewiesen werden, die sich damit als der geeignetere Indikator für eine Molybdänbelastung erwiesen haben.

Auch an diesem Standort zeigt das Weidelgras die höchsten extrahierbaren Analytgehalte, hier können bis zu 170 µg/g gefunden werden. Auch die bereits beobachtete Anreicherung in den Blättern ist hier erkenntlich, der Anreicherungsfaktor beträgt wie in Ehenbichl etwa fünf. Der Klee zeigt in etwa das gleich Verhalten wie bereits gesehen, in der Wurzel findet man etwa um den Faktor 1,2 mehr Mo als in den Blättern. Ein ähnlicher Faktor, allerdings mit anderem Vorzeichen, lässt sich beim Spitzwegerich ausmachen, hier erfolgt die Anreicherung

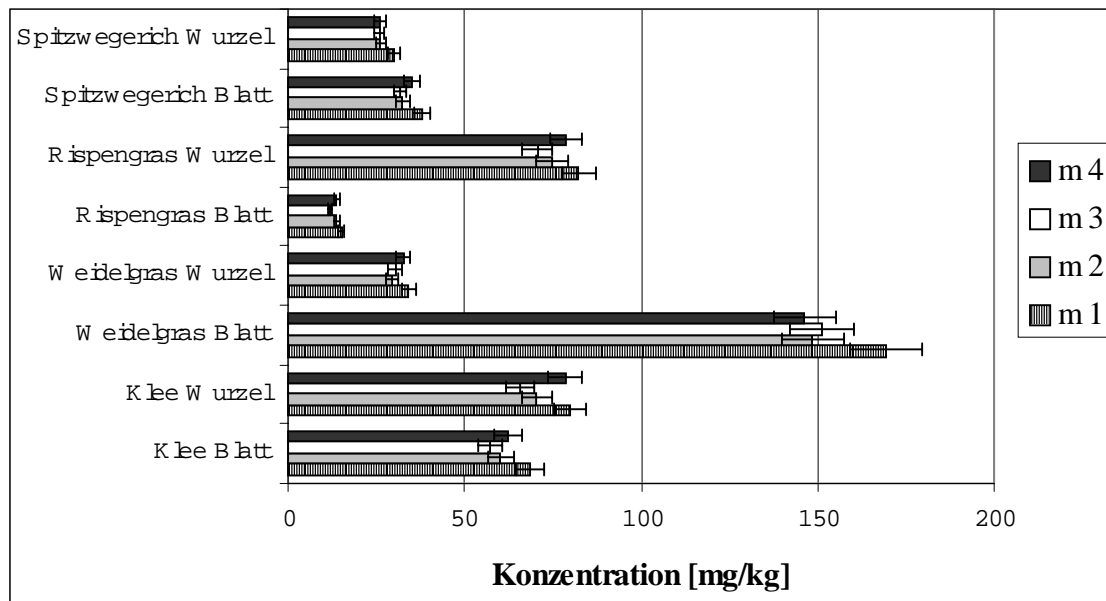


Abb. L.10: Mit 5 % Methanol extrahierbare Mo-Gehalte in mg/kg der vier beprobten Pflanzen am Standort Mantel

in Richtung Blatt. Ein derartiger Trend war bislang nicht so deutlich auszumachen. Auffällig sind die Ergebnisse für das Rispengras; die löslichen Mo-Gehalte der Wurzeln sind um den Faktor sechs gegenüber den Blättern erhöht. Dies konnte bisher so deutlich nicht festgestellt werden. Auch die absoluten Zahlen überraschen, da das Rispengras an den anderen Standorten zu den weniger belasteten Pflanzen gehörte und hier zumindest die Wurzeln nach den Weidelgrasblättern die höchsten Analytgehalte aufweisen.

Interessant ist auch hier der Zusammenhang zwischen Mo-Konzentration an den Probeorten und dem löslichen Mo-Gehalt der Pflanzen, der wie auf allen anderen Standorten auch deutlich zu erkennen ist. Probeort m 1 weist dabei die höchsten, m 3 die niedrigsten Werte auf. Interessant ist, dass dieser Zusammenhang trotz des Niederschlages bestehen bleibt, der ja die Konzentrationsunterschiede im Boden zwischen den Standorten fast nivelliert hat. Anscheinend wird immer nur ein gewisser, relativ konstanter Anteil des Analyten ausgewaschen, so dass die zu beobachtenden Differenzen zwischen den Probeorten auch den Rest des Jahres Bestand haben, für die ja die Mo-Menge in den Pflanzen ein verlässlicher Indikator ist.

L.3.9. Pflanzen am Standort Wängle (Extraktion)

Auch hier zuerst ein Überblick über die Analysenergebnisse, siehe Abb. L.11.

Im Unterschied zu den vorher beprobten Standorten musste hier das Spitzwegerich gegen Löwenzahn ausgetauscht werden, da ersteres in Wängle leider nicht auffindbar war.

Der Standort Wängle ist von den untersuchten der am wenigsten belastete. Hier konnten trotz der fast durchweg höchsten Extraktionsausbeuten für alle Probeorte und Pflanzenteile die geringsten Mo-Werte festgestellt werden. Die geringen Unterschiede zwischen den Werten machen eine Bewertung dieses Standortes anhand der oben angewendeten Kriterien schwierig, da die Differenzen und Trends zu einem Teil mit Messungenauigkeiten erklärt

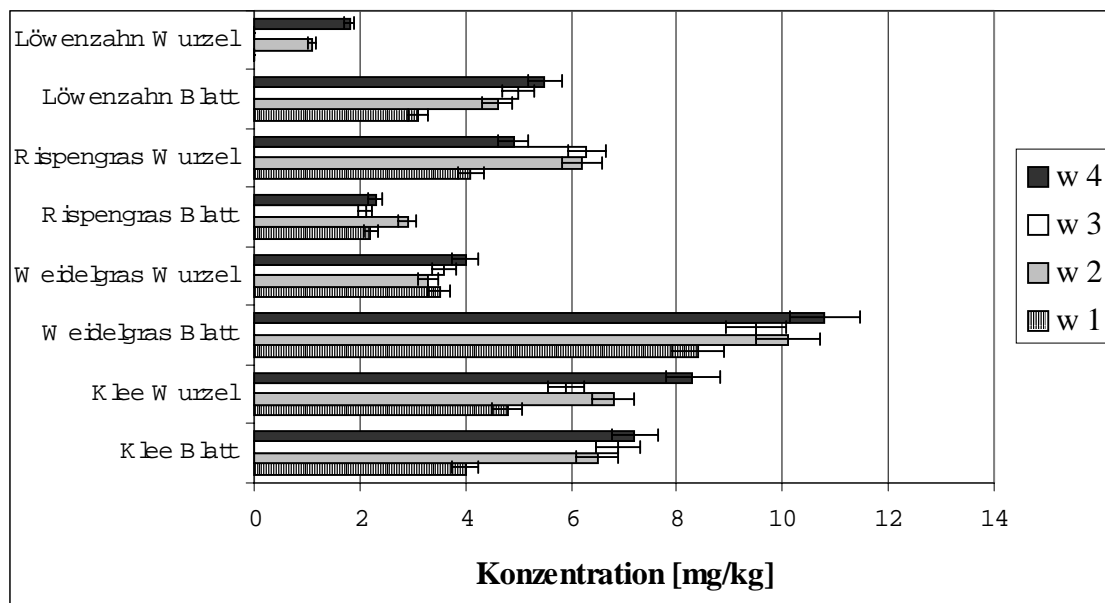


Abb. L.11: Mit 5 % Methanol extrahierbare Mo-Gehalte in mg/kg der vier beprobten Pflanzen am Standort Wängle

werden können. Auffällig ist jedoch auch hier, dass die Blätter des Weidelgrases die höchsten löslichen Mo-Anteile besitzen. Auch beim Löwenzahn ist eine Anreicherung in den Blättern zu beobachten, welche in etwa Faktor vier beträgt.

L.3.10. Zusammenfassung

Die Mo-Belastung steigt in der Reihenfolge Wängle – Ehenbichl – Grund – Mantel an, wobei letzterer Standort deutlich von den anderen nach oben abweicht. Die mit Abstand höchsten extrahierbaren Molybdängehalte weist das Weidelgras auf, gefolgt von Klee, während das Rispengras durchweg am wenigsten Mo abgab. Eine deutliche Kompartimentierung war beim Weidelgras auszumachen, hier betrug die Anreicherung des löslichen Mo im Blatt gegenüber

der Wurzel mindestens Faktor 5. Beim Klee zeigt sich ein inverser Trend, hier befindet sich der größere Teil des Mo in der Wurzel. Ähnlich sind die Verhältnisse im Rispengras und Spitzwegerich, allerdings sind die Unterschiede hier nicht so ausgeprägt wie bei Weidelgras. Aus der Verteilung des löslichen Molybdäns in der Pflanze könnte es möglich sein, Schlussfolgerungen über die Verteilung der molybdänhaltigen Enzyme zu ziehen. Dies setzt allerdings voraus, dass das gesamte Mo in Enzyme eingebaut ist und nicht an sonstigen Stellen deponiert wird. Da keine der begutachteten Pflanzen zur Klasse der Leguminosen gehört, besitzt auch keine von ihnen das Enzym Nitrogenase. Als Mo-haltige Enzyme kommen noch Nitratreduktase und Sulfitoxidase in Betracht. [13,15,40] In der einschlägigen Literatur sind allerdings keine Informationen über die hauptsächlichen Aufenthaltsorte dieser Enzyme enthalten; die Tatsache, dass die von diesen Enzymen umgewandelten Stoffe nur über die Wurzel aufgenommen werden können, spricht aber dafür, dass diese Bio-Katalysatoren sich ebenfalls in den Wurzeln befinden, da dort der optimale Zugriff auf die umzuwandelnden Stoffe gewährleistet ist. Diese Vermutung trifft hier allerdings nur auf den Klee zu, bei allen anderen betrachteten Pflanzen findet man die höhere Mo-Konzentration in den Blättern.

Deutlich zu erkennen ist auch die Korrelation zwischen der Mo-Konzentration in den Böden und den löslichen Mo-Anteilen der Pflanzen der verschiedenen Probeorte. Allerdings ist nicht auszumachen, dass die am stärksten belasteten Pflanzen innerhalb einer Sorte auch an den am stärksten belasteten Standorten stehen. So ist den Mo-Bodengehalten des Standorts Mantel nur bedingt zu entnehmen, dass dieser Standort der am stärksten belastete ist, dies kann man erst bei Betrachtung der pflanzlichen Mo-Konzentration und der WFR erkennen.

L.3.11. Aufschluss der Pflanzenproben

Im Vergleich zu der Ermittlung des Mo-Gehaltes im Boden ist bei der Betrachtung der Mo-Belastung der Pflanzen deutlicher zu erkennen, welcher Standort einer Mo-Immission ausgesetzt war. Dies lässt sich wohl dadurch erklären, dass diese Umgebung des Analyten nicht so leicht durch Witterungseinflüsse beeinträchtigt wird wie dies im Boden der Fall ist, wo der Analyt durch Regenwasser ausgewaschen werden kann. Die anhaltenden Regenfälle haben also die Mo-Konzentration im Umweltkompartiment Pflanze nicht so stark beeinträchtigen können; der Mo-Gehalt der Pflanzen ist daher als der zuverlässigere Indikator für die Mo-Belastung eines Standortes zu betrachten als der Boden.

Es fällt auf, dass die unterschiedlichen Pflanzen deutlich voneinander abweichende Molybdängehalte aufweisen; es ist also ein unterschiedlicher Molybdänbedarf (bzw. Mo-anreicherung) zu verzeichnen.

Wie bereits erwähnt werden bei der Extraktion mit Methanol Wiederfindungsraten von bis zu 100 % erzielt, im Durchschnitt liegt diese bei ca. 40-60 % in Abhängigkeit von der Pflanzensorte (siehe Abb. L.8). Das Mo ist also in den Pflanzen deutlich weniger fest gebunden als im Boden. Die verwendete Extraktionsmethode ist außerdem aufgrund der relativ hohen Wiederfindungsraten auch zur einfachen Abschätzung der Mo-Belastung eines Standorts einsetzbar. Sie ist weniger apparate-, dafür aber zeitaufwendiger als der durchgeführte Aufschluss. Ob eine kürzere Extraktionszeit ähnliche Ergebnisse liefert, wurde nicht untersucht, da die Vorschrift übernommen und nicht selber entwickelt wurde, sich also bereits in der Praxis auch für die Analyse von Mo bewährt hatte. [160]

Durch die Verwendung von Salzsäure beim Aufschluss gelangt eine große Menge an Cl in die Messlösungen und damit auch in das Plasma. Wie bereits oben erwähnt, kann dies in Verbindung mit den im Plasma befindlichen Gasen und auch dem Co, welches in Pflanzen als Spurenelement vorkommt, zu Störung der Massen 92, 94 und 96 führen und einen Mehrbefund erzeugen. Dies ist auch in einigen Fällen ersichtlich, allerdings tritt dieser Effekt hier nicht so stark in Erscheinung wie bei der Analyse der Bodenproben, wo auf diesen Massen zum Teil das Doppelte der Analysenergebnisse der anderen Isotope auffindbar ist. In dieser Messreihe traten solche Abweichungen nicht auf, daher wurde wie folgt verfahren: Wenn die auf den besagten Massen gefundenen Analytmengen mehr als 5 % vom Mittelwert der übrigen Isotope abwichen, was lediglich ca. fünfmal passierte, wurden sie verworfen, ansonsten aber zur Mittelwertbildung einbezogen.

L.3.12. Pflanzen am Standort Ehenbichl (Aufschluss)

Einen Überblick über die Messergebnisse liefert Abb. L.12.

Auch beim Aufschluss, der ja die Gesamtmenge des Analyten zur Analyse bringen soll, ist erkennbar, dass die gefundenen Analytmengen mit den zuvor gefundenen Mo-Konzentrationen im Boden der einzelnen Probeorte korreliert. So findet man die höchsten Konzentrationen am Probeort e 3 und die niedrigsten an e 1.

Beim Weidelgras fällt auf, dass die bei der Methanolextraktion zu erkennende Anreicherung in den Blättern um den Faktor fünf bis zehn hier mit Faktor vier deutlich schwächer ausfällt.

Dies deutet darauf hin, dass das Mo in den Blättern weniger fest gebunden ist als in der

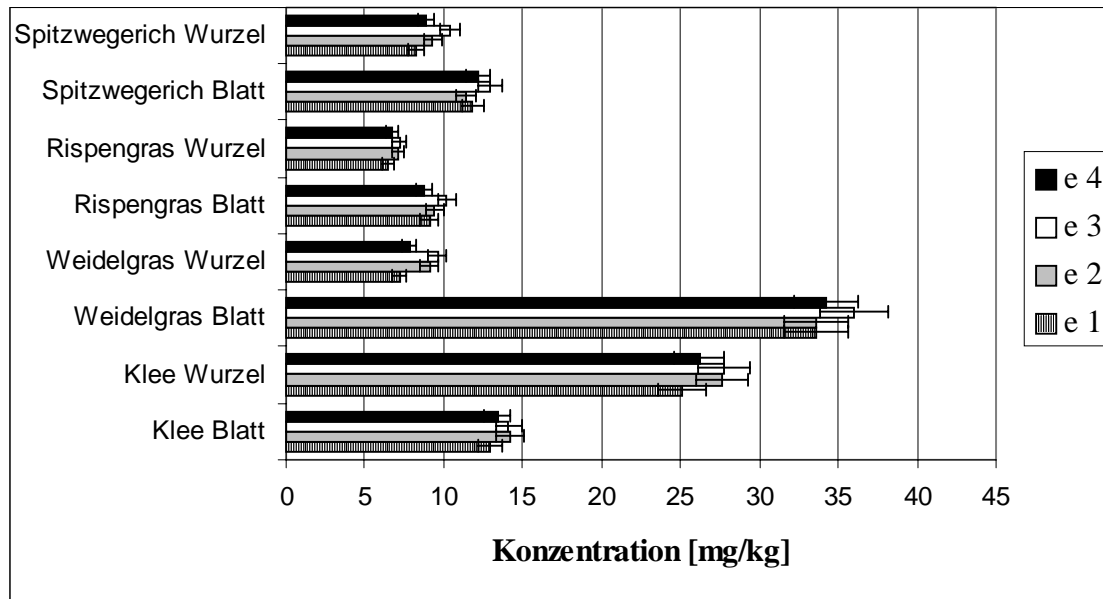


Abb. L.12: Mo-Gehalte in mg/kg der vier beprobten Pflanzen am Standort Ehenbichl nach Aufschluss

Wurzel und daher leichter extrahiert werden kann. Weiterhin fällt die Anreicherung in den Blättern des Klees um den Faktor zwei gegenüber der Wurzel ins Auge, die zwar trendmäßig bereits bei der Methanolextraktion zu erkennen war, aber nicht so deutlich ausfiel. Auch hier ist also das Mo in der Wurzel nicht so gut zugänglich. Beim Rispengras und Spitzwegerich ist keine so deutliche Kompartimentierung erkennbar, das vorher festgestellte Konzentrationsgefälle beim Rispengras in Richtung Blatt tritt hier nicht auf und ist sogar leicht in die Gegenrichtung gekehrt.

L.3.13. Pflanzen am Standort Grund (Aufschluss)

In Abb. L.13 sind die Messergebnisse am Standort Grund aufgeführt.

Auch an diesem Standort zeigen die Mo-Gehalte der Pflanzen einen Bezug zu der Belastung des Bodens, auf dem sie wachsen. Dabei sticht vor allem der Probeort g 2 heraus, der die geringsten Mo-Konzentrationen besitzt.

Erstaunlicherweise ist hier beim Weidelgras wieder ein sehr großer Überschuss an Mo in den Blättern zu erkennen, hier wird das zehnfache der Mo-Konzentration der Wurzeln gemessen.

Auch die in Ehenbichl erkennbare Anreicherung in der Wurzel des Klees tritt hier nicht mehr auf. Dagegen ist beim Rispengras sogar der Trend verstärkt, dass das Mo in den Blättern

angereichert wird; dies war bei der Methanolextraktion nicht zu erkennen, dort wurde

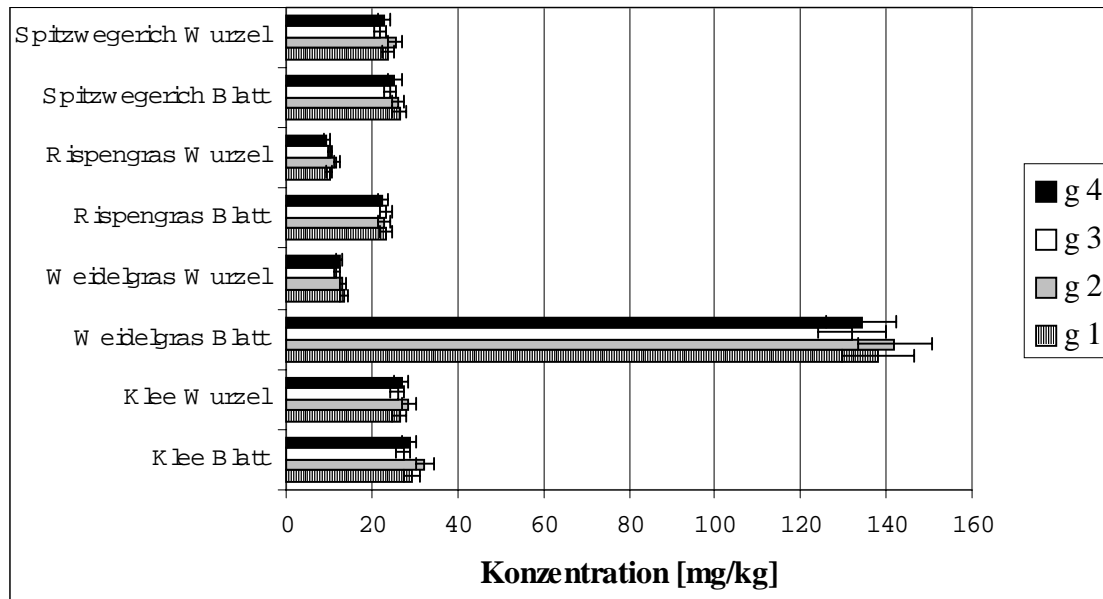


Abb. L.13 : Mo-Gehalte in mg/kg der vier beprobten Pflanzen am Standort Grund nach Aufschluss

bevorzugt das Mo aus der Wurzel entfernt. Der Spitzwegerich zeigt wiederum keine deutliche Kompartimentierung.

L.3.14. Pflanzen am Standort Mantel (Aufschluss)

Zuerst ein Überblick über die Messergebnisse an diesem Standort (siehe Abb. L.14).

Auch hier ergibt ein Vergleich der Mo-Gehalte im Boden mit den obigen Werten eine Korrelation; der Probeort m 1 ist der weit am stärksten belastete, was auch aus den Pflanzenwerten zu entnehmen ist. Die geringsten Konzentrationen weisen Boden und Pflanzen bei m 2 auf.

Der schon bei der Methanolextraktion und am Standort Grund auch beim Aufschluss zu beobachtende Effekt der Anreicherung des Analyten in den Blättern des Weidelgrases ist auch hier wiederzuerkennen; der Anreicherungsfaktor beträgt dabei etwa acht. Auffällig ist hier auch die starke Anreicherung in den Blättern des Spitzwegeriches um den Faktor drei, welche so zuvor noch nie beobachtet werden konnte. Beim Klee dagegen findet man wieder nur eine leichte Kompartimentierung in Richtung der Wurzel.

Auch die Betrachtung der Aufschlusswerte ergibt, dass Standort Mantel der am stärksten kontaminierte ist, wie bereits aus den weiteren Messreihen zu erkennen war.

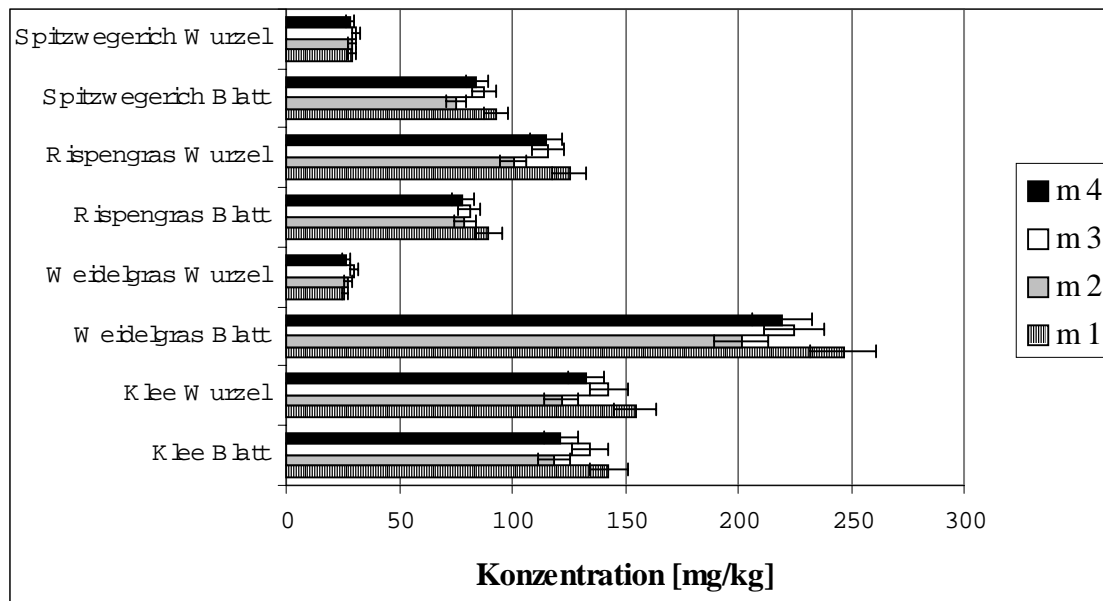


Abb. L.14: Mo-Gehalte in mg/kg der vier beprobten Pflanzen am Standort Mantel nach Aufschluss

L.3.15. Pflanzen am Standort Wängle (Aufschluss)

Die Ergebnisse dieser Messreihe sind in Abb. L.15 aufgeführt.

Die bereits bei den anderen Standorten getätigten Aussagen bezüglich des Zusammenhangs der Mo-Gehalte im Boden und in den Pflanzen gelten auch hier. W 1 ist der am wenigsten belastete Probeort, die anderen drei unterscheiden sich nicht wesentlich.

Wie auch bei der Methanolextraktion erkennbar, ist dieser Standort der deutlich am wenigsten kontaminierte. Aufgrund der geringen Analytkonzentrationen ist eine Aussage über die Kompartimentierung hier nur schlecht möglich, so dass eine weitere Interpretation der Messwerte hier allerdings entfallen muss. Auffällig ist lediglich das Weidelgras, welches wie bei allen anderen Messreihen auch die höchsten Mo-Mengen aufweist, und in dessen Pflanzenteilen eine deutliche Anreicherung in Richtung Blätter auszumachen ist.

L.3.16. Eigenschaften der Pflanzen

Anhand dieser Daten lassen sich einige Trends für die einzelnen Pflanzensorten und Standorte erkennen. Beachtet werden sollte dabei die unterschiedliche Verteilung des Molybdäns in der Pflanze, die Wiederfindungsraten der unterschiedlichen Pflanzenteile und der Zusammenhang zwischen diesen beiden Parametern und der Mo-Konzentration im jeweiligen Boden.

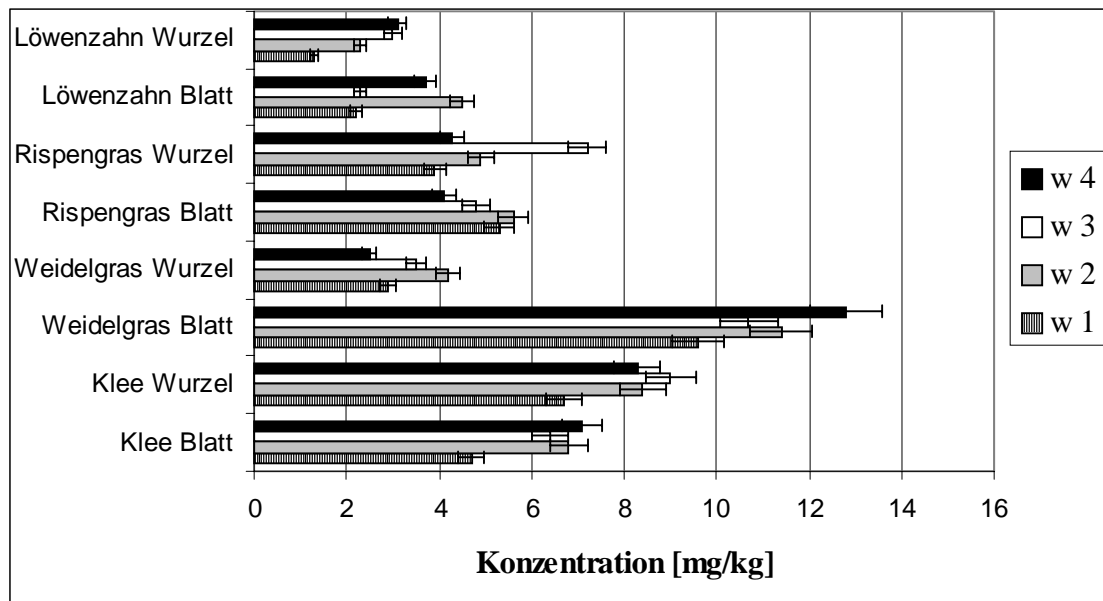


Abb. L.15: Mo-Gehalte in mg/kg der vier beprobten Pflanzen am Standort Wängle nach Aufschluss

L.3.17. Wiederfindungsraten

Einen Überblick über die Wiederfindungsraten der Methanolextraktion der vier Pflanzen und der zwei betrachteten Kompartimente in Abhängigkeit des Standortes gibt bereits Abb. L.8; dabei wurden für die Pflanzen eines Standortes jeweils der Mittelwert gebildet, da die einzelnen Werte nur geringe Abweichungen aufwiesen.

Zuerst fällt auf, dass die Wiederfindungsraten am Standort Wängle stark variieren und auch mehrfach die 100 %-Marke übersteigen; dies ist zum Teil damit zu erklären, dass die an diesem Standort gefundenen Molybdängehalte sehr gering sind und Messungenauigkeiten sich deshalb stark auswirken können.

Ansonsten sind wenig Trends auszumachen; die Blätter des Rispengrases weisen die geringsten WFR auf, dies erklärt, warum sich das Verhältnis des Mo-Gehalts in Blatt und Wurzel (wie bereits beschrieben) zwischen der Extraktions- und der Aufschlussmethode umkehrt, denn die im Vergleich zur Wurzel sehr geringe Extraktionsausbeute täuscht eine Anreicherung in der Wurzel vor, die sich bei Betrachtung des Gesamtgehaltes nicht bestätigt.

Bei Klee (Blatt), Weidelgras (Blatt) und Rispengras (Wurzel) ist zu erkennen, dass die WFR an den weniger belasteten Standorten Ehenbichl und Wängle höhere Werte besitzen als an den stärker belasteten. Dies könnte dadurch zu erklären sein, dass an diesen Standorten bei der Extraktion aufgrund der größeren Mo-Menge bereits eine Sättigung der Extraktionslösung eingetreten ist, die eine vollständigere Extraktion verhindert. Vor allem beim Blatt des

Weidelgrases klingt dies realistisch, da hier die größten Mo-Gehalte gefunden wurden. Allerdings lässt sich dieser Trend nicht bei allen Pflanzen wiedererkennen, so ist er beim Blatt des Spitzwegeriches eher ins Gegenteil verkehrt. Hier wären weitere Untersuchungen sinnvoll.

Vergleicht man die Extrahierbarkeit der beiden Kompartimente innerhalb einer Pflanzensorte, so fällt auf, dass z.B. beim Spitzwegerich das Mo in der Wurzel viel leichter zugänglich ist als aus den Blättern. Dieser Trend ist beim Rispengras noch viel deutlicher zu erkennen. Diese Beobachtung verwundert, denn bei Betrachtung der Konsistenz dieser beiden Pflanzenteile wäre genau das Gegenteil zu erwarten gewesen. Die Wurzeln von Pflanzen befinden sich im Gegensatz zu den Blättern in einer Umgebung von Wasser, diversen Komplexbildnern und sonstigen organischen Verbindungen, die alle in der Lage und bestrebt sind, das Molybdän aus der Pflanze herauszulösen, um das bestehende Konzentrationsgefälle auszugleichen. Die Wurzel müssen also so konstruiert sein, dass sie einen Konzentrationsgradienten aufrecht erhalten können; dafür besitzen sie z.B. den Casparistreifen, eine wachsartige Schicht zwischen den Wurzelzellen, die verhindern soll, dass Stoffe aus dem Xylem nach außen diffundieren. Daher wäre zu erwarten gewesen, dass das Wurzelmaterial den Analyten nicht so bereitwillig preisgibt wie die Blätter; diese sind schließlich nur von Luft und manchmal Regenwasser umgeben und müssen daher ihre Inhaltsstoffe nicht so sorgfältig vor dem Herauswaschen schützen wie die Wurzeln. Ein Erklärungsansatz dafür könnte sein, dass das Wurzelmaterial durch das Mahlen bereits stärker angegriffen bzw. zerstört worden ist als die Blätter und somit die Extrahierbarkeit erleichtert wurde. Desweiteren könnte eine unterschiedliche Denaturierung der Pflanzensegmente nach der Entnahme aus dem Boden der Grund für das Phänomen sein; zwar erfolgte die Lagerung der Proben bei -18 °C , aber durch die Trocknung könnte dieser Prozess wieder aufleben, bei dem die Verrottung der Wurzeln schneller voranschritt als die der Blätter.

Beim Klee und Weidelgras sind leider keine solche Trends erkennbar, hier ist bei manchen Standorten das Mo aus der Wurzel besser extrahierbar, bei anderen aus den Blättern.

L.3.17. Mo-Gehalte der Pflanzenkompartimente

In Abb. L.16 sind die durch das Aufschlussverfahren ermittelten Gesamtmolybdängehalte der vier beprobten Pflanzensorten und zwei -teile aufgeführt. Dabei sind jeweils die an den vier Probeorten eines Standortes gefundenen Werte zu einem Mittelwert zusammengefasst.

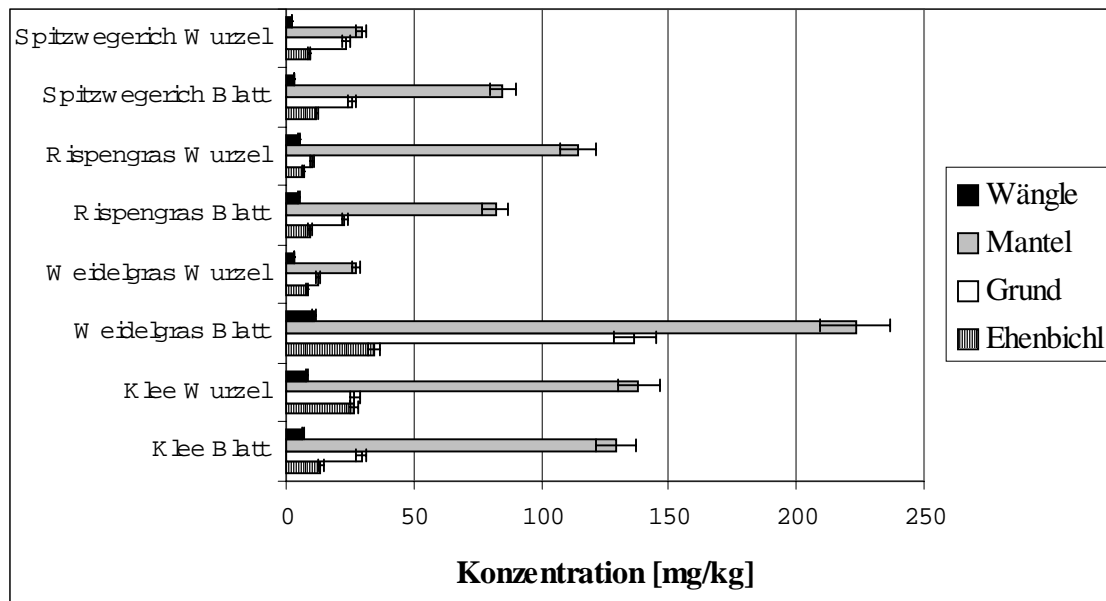


Abb. L.16: Mittelwerte der Gesamtgehalte von Mo der vier beprobten Pflanzen an den vier Standorten in mg/kg, am Standort Wänge wurde statt Spitzwegerich Löwenzahn beprobt

Wie bereits erwähnt lässt sich anhand der in den Pflanzen gefundenen Mo-Konzentrationen sehr gut erkennen, welche Standorte einem hohen Mo-Eintrag ausgesetzt sind. Eine Bewertung der Standorte erfolgt in Kap. L.3.18.

Es ist interessant zu wissen, in welchem Pflanzenteil das Molybdän bevorzugt eingelagert wird. Beim Klee ist dies die Wurzel, lediglich am Standort Grund ergeben sich andere Werte, allerdings sind bei dieser Pflanze die Unterschiede in den Konzentrationen recht gering, so dass hier wohl noch nicht von einer Kompartimentierung gesprochen werden kann. Auch beim Spitzwegerich ist nur eine wenig erhöhte Konzentration in einem der beiden Teile zu erkennen, hier findet sich der größere Anteil des Spurenelements in den Blättern. Beim Rispengras ist gar kein eindeutiger Trend auszumachen, hier variiert das bevorzugte Kompartiment mit dem Standort. Eine deutliche Anreicherung in Richtung der Blätter ist beim Weidelgras zu erkennen; hier kann ein Anreicherungsfaktor von bis zu zehn auftreten.

Eine solche unterschiedliche Verteilung des Molybdäns in manchen Pflanzen ist durch mehrere Thesen begründbar. Einerseits ist es möglich, dass das Molybdän innerhalb der Pflanze dorthin transportiert wird, wo es bevorzugt benötigt wird. Dies wäre vor allem dann der Fall, wenn die Enzyme, die ja das Molybdän in ihren aktiven Zentren einsetzen, sich vor allem in einem Pflanzenteil befinden. Es scheint sinnvoll, dass das Enzym Nitrogenase, welches für die Umwandlung von Luftstickstoff in Ammoniak verantwortlich ist, im wesentlichen in den Blättern vorkommt, da ja der Stickstoff über die Poren in den Blättern aufgenommen wird. Allerdings ist keine der hier beprobten Pflanzen eine Leguminose und

besitzt demzufolge auch keine Nitrogenase. Andere molybdänhaltige Enzyme sind z.B. Sulfitoxidase und Aldehydoxidase, allerdings ist der einschlägigen Literatur über deren Verteilung nicht zu entnehmen.

Eine andere Möglichkeit wäre die, dass das Molybdän sich vor allem in den Pflanzenteilen aufhält, in denen es auch aufgenommen wurde. Dies kann einerseits über die Wurzeln, andererseits auch über die Blätter erfolgen, die das Mo dem auf ihnen liegenden Staub oder den Regentropfen entziehen. Während im Boden befindliches Mo verschiedene Herkünfte haben kann, ist der auf Blättern lagernde Staub sicherlich auf anthropogenen Ursachen zurückzuführen. Dies kann neben der Emission von Autoreifen, die ja MoS₂ als Schwärzungsmittel enthalten, auch der Ausstoß von molybdänverarbeitenden Betrieben sein. Eine Klassifizierung der einzelnen Standorte nach ihrer Entfernung von einem solchen Betrieb und den vorherrschenden Windrichtungen wäre also sinnvoll.

L.3.18. Bewertung der Standorte

Die vier untersuchten Standorte befinden sich in relativ geringer Entfernung zum Metallwerk Plansee in Reutte. Wie aus der Landkarte in Abb. L.1 hervorgeht, ist Mantel mit einer Entfernung von 1 km am nächsten an dieser Emissionsquelle positioniert. Grund und Wängle liegen mit 2 bzw. 2,5 km etwa gleich weit entfernt, während Ehenbichl bereits einen Abstand von 3,5 km aufweist. Wichtiger noch als die Entfernung ist jedoch die Lage in Bezug auf das Metallwerk. So liegen Mantel und Grund in direkter Windrichtung (vorherrschend aus Süd-Ost), während Wängle westlich und Ehenbichl südwestlich liegen. Es erscheint also wenig verwunderlich, dass der Standort Mantel der deutlich am stärksten kontaminierte in dieser Messreihe ist, da er nicht nur die geringste Entfernung zur Emissionsquelle aufweist, sondern auch direkt in der Abluffahne liegt. Dasselbe gilt für Standort Grund, der die zweithöchsten Werte erreichte; die größere Entfernung gegenüber Mantel könnte hier für die geringeren Befunde verantwortlich sein.

Es wäre zu erwarten gewesen, dass der Standort Ehenbichl aufgrund der größten Entfernung aller Probeorte und der vom Wind abgewandten Lage die geringsten Kontaminationen aufweist. Dies trifft allerdings auf Wängle zu. Eine Begründung dafür könnte darin liegen, dass die vorherrschende Windrichtung sicherlich nicht die permante ist, dass also der Wind oft auch aus anderen Richtungen kommt und somit einen Mo-Eintrag an den anderen Standorten ermöglicht.

L.3.19. Speziierung der Pflanzenproben

Eine weitergehende Speziierung der Pflanzenproben nach der Oxidationsstufe oder der Komplexbildung ist auch hier nicht durchführbar; zwar sind die Gehalte in den Pflanzen dafür an sich hoch genug, allerdings sind die Extraktions-/Aufschlusslösungen deutlich niedriger konzentriert. Dazu kommt, dass diese zur Messung noch weiter verdünnt werden müssen, um eine zu hohe Matrixbelastung des Messgerät zu vermeiden. Durch diese Verdünnung, die für die Methanolextraktion insgesamt etwa 400 und für den Aufschluss etwa 9000 beträgt, sinken die Mo-Gehalte der Messlösungen unter die Nachweisgrenzen der Speziierungsmethoden.

L.3.20. Zusammenfassung

Anhand der untersuchten Pflanzen kann für die Molybdänbelastung der betrachteten Standorte ein Trend festgestellt werden, nachdem Mantel die mit Abstand höchsten Messwerte aufweist, gefolgt von Grund und Ehenbichl; die niedrigste Gehalte sind am Standort Wängle auszumachen. Die Bewertung eines Standortes anhand des in Pflanzen gefundenen Molybdäns ist aussagekräftiger als eine aufgrund der Analyse des Bodens durchgeführte, da erstere weniger von Umwelteinflüssen wie z.B. Niederschlag beeinflussbar sind.

Bei den untersuchten Pflanzen ist eine z.T. starke Kompartimentierung des Molybdäns zu erkennen, so findet man in den Blättern des Weidelgrases fünf- bis zehnmal höhere Analytgehalte als in der Wurzel. Bei manchen ist jedoch kein Trend festzustellen, hier ist eher eine Abhängigkeit vom Standort ersichtlich.

Bezüglich der Gefährdung von Wiederkäuern, welche die betrachteten Pflanzensorten verzehren, ist festzustellen, dass diese am Standort Wängle als gering einzustufen ist. Zwar können schon bei Gehalten von über 5 mg/kg Mo in der Nahrung Symptome der Molybdenose auftreten, allerdings nur dann, wenn gleichzeitig ein Kupfermangel und eine hohe Schwefelbelastung besteht. [25,37-44] Nicht mehr tolerierbar sind Gehalte von über 50 mg/kg Mo, welche von fast allen Pflanzenkompartimenten am Standort Mantel sowie vom Blatt des Weidelgrases am Standort Grund erreicht werden. Die Verfütterung dieser Pflanzen als Tierfutter ist daher nicht ratsam.

Aufgrund der räumlichen Lage der Probenahmeorte sowie der dort auftretenden Molybdän-Belastung ist ein Einfluss der Emissionen des Metallwerks Plansee klar erkennbar. Die in

geringerer Entfernung und in Windrichtung positionierten Standorte weisen deutlich höhere Analytgehalte auf als die weiter entfernt bzw. abseits der Windrichtung gelegenen.

M. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, Analysenmethoden zu entwickeln, welche Informationen über die Herkunft von Molybdän-Befunden in Umweltproben in der Nähe eines Molybdän verarbeitenden Betriebes zu liefern vermögen. Dafür wurden verschiedene Ansätze verfolgt.

Der erste von ihnen bestand darin, sich Schwankungen im Isotopenverhältnis des Molybdäns zunutze zu machen. Es besteht die Möglichkeit, dass das Isotopenmuster von Molybdänvorkommen auf der Erde Differenzen aufweist, dass also das Isotopenverhältnis eine Funktion des Ortes sein kann. Ein solcher Effekt konnte bereits z.B. bei Bor beobachtet werden. Wenn nun das Isotopenmuster der Molybdän-Hintergrundbelastung an einem bestimmten Probenahmeort bekannt ist, sich aber in einer untersuchten Probe von diesem Standort ein anderes Muster findet, so könnte dies als Hinweis auf eine anthropogene Immission dienen. Dabei ist Voraussetzung, dass diese eingetragenen Verbindungen ein abweichendes von dem an diesem Ort vorherrschenden Muster aufweisen. Um einen solchen Nachweis führen zu können, wurden diverse Molybdänerze aus der gesamten Welt mit verschiedenen Massenspektrometern einer Isotopenmusteranalyse unterzogen. Alle setzten als Ionisierungsquelle ein ICP ein, unterschieden sich aber in der Art ihrer Ionentrennung. Hier kamen ein Quadrupol, ein Sektorfeld und ein Flugzeitmassenspektrometer zum Einsatz. Wie erwartet unterschieden sich diese Geräte in ihrer Leistungsfähigkeit bezüglich der messtechnisch begründeten Schwankungen der Isotopenverteilung. Während der Quadrupol eine Abweichung von 1 % erreichte, war das Sektorfeld in der Lage, diese auf etwa 0,1 % zu senken; das TOF-MS unterbot diesen Wert sogar noch leicht, aber auch anhand solcher schon sehr präzisen Messungen waren keine Unterschiede zwischen den analysierten Proben auszumachen. Die Schwankungen im Isotopenmuster des Molybdän reichen damit nicht aus, um zu einer Feststellung der Herkunft der Proben herangezogen werden zu können. Eine weitere Absenkung der Messschwankungen ist mit einem Multikollektor-MS erreichbar, allerdings ist fraglich, ob dies ausreicht, um in Umweltproben, in denen ja eine Vermischung der verschiedenen eingetragenen Isotopenmuster stattgefunden hat, Unterschiede aufzudecken.

Der zweite Ansatz zur Differenzierung zwischen natürlicher und anthropogener Molybdänbelastung ist die Unterscheidung der unterschiedlichen Formen, in denen das Molybdän vorliegt. Dies kann z.B. anhand der Oxidationsstufe oder der Art der

Komplexierung geschehen, also durch Speziesanalyse. Hier sollte zunächst eine chromatographische Trennung von Mo (V) und Mo (VI) realisiert werden. Zu diesem Zweck wurden verschiedene chromatographische Trenntechniken wie Ionen-, Reversed-Phase- und Size-Exclusion-Chromatographie mit elementspezifischen Detektoren wie ICP-AES und –MS gekoppelt. Anhand der SEC konnte keine Trennung erreicht werden, die beiden anderen Techniken waren dazu aber in der Lage. In der Anionenchromatographie kam eine Hamilton PRP X-100-Säule zum Einsatz. Die Trennung bestand dabei darin, dass bei der Elution mit 60 mmol Ammoniumperchlorat (pH 9) lediglich das Mo (VI) ein Signal hervorrief, während das Mo (V) auf der Säule verblieb und so eine ungestörte Bestimmung des Mo (VI) ermöglichte. Dieses zurückgebliebene Mo (V) wurde dann anhand eines Komplexbildners von der Säule gespült, um diese nicht auf Dauer zu verstopfen. Da aber auch das Mo (VI) bei der Messung nur zur Hälfte eluierte und der Rest ebenfalls auf der Säule verblieb, war bei dieser (Nach-) Spülung keine getrennte Bestimmung des Mo (V) möglich. Dieses konnte jedoch über die Berechnung der Differenz zwischen dem Molybdän-Gesamtgehalt und dem an Mo (VI) erfolgen. Voraussetzung für den Einsatz dieser Methode ist jedoch, dass lediglich diese beiden Oxidationsstufen in der Probe vorkommen. Dies ist in Umweltproben realistisch, da Mo (IV) keine Chemie in wässriger Lösung aufweist und Mo (III) sehr empfindlich gegen Oxidation ist. Bei Verwendung eines ICP-MS als Detektor konnten Nachweisgrenzen von 100 ng/l für Gesamt-Mo sowie 1,5 und 0,5 mg/l für Mo (V) bzw. Mo (VI) erreicht werden. Anhand dieser Differenzmethode ist es mittels der Reversed-Phase-Chromatographie ebenfalls möglich, die Gehalte dieser beiden Spezies zu unterscheiden. Bei der Verwendung einer Varian OmniSphere C18-Säule und unter Einsatz von 1 % Methanol in Wasser als Eluent war es wiederum Mo (V), welches nicht eluierbar war und somit die selektive Bestimmung von Mo (VI) ermöglichte. Die Nachweisgrenzen betrugen hier 800 ng/ml für Mo (V) respektive 200 ng/ml für Mo (VI).

An diesem Punkt bestehen mehrere Ansätze für weitere Forschungsarbeit. Zum einen ist eine weitere Absenkung der Nachweisgrenzen wünschenswert, um dieses Verfahren für die oft sehr niedrigen Molybdängehalte in Umweltproben verlässlich einsetzen zu können. Zum anderen wäre eine vollständige Elution des Mo (VI) während der Messung wünschenswert, um dann beim Nachspülen mit einem Komplexbildner nur noch ein Signal für Mo (V) zu erhalten und dieses somit direkt und ohne den Umweg über den Mo-Gesamtgehalt bestimmen zu können. Weiterhin wäre zu klären, welche Effekte der Retardierung von Molybdaten auf einer C18-Säule zugrunde liegen. Diese sind schließlich anorganischer Natur und sollten aufgrund ihres lipophoben Charakters keinerlei Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial

eingehen. Schlussendlich ist sicherlich die Entwicklung einer Methode zur Auftrennung von verschiedenen Molybdänkomplexen und -chelaten wünschenswert, um deren Verhalten in Realproben besser beurteilen zu können. Durch diese Informationen sollte eine noch differenziertere Aussage über die Herkunft einer Verbindung möglich sein.

Den dritten Schwerpunkt dieser Arbeit bildete die Bestimmung der Molybdängehalte in den Umweltkompartimenten Oberflächengewässer, Boden und Pflanze in der Umgebung des Metallwerks Plansee AG in Reutte / Österreich. Dabei sollte anhand dieser Messwerte unter Berücksichtigung der klimatischen und geographischen Bedingungen der Einfluss der Emissionen auf die Umwelt abgeschätzt werden. Die Wasserproben wurden an zwölf verschiedenen Orten im Abstand von maximal 8 km von der Emissionsquelle gezogen. In ihnen waren jeweils nur geringe Molybdänmengen nachweisbar, was wohl auch zum großen Teil daran lag, dass zum Zeitpunkt der Probenahme die lang anhaltenden Niederschläge in der Region zu einer Verdünnung der Oberflächengewässer geführt hatten. Nichtsdestotrotz war ein Zusammenhang zwischen dem Analytgehalt und der Entfernung bzw. der Lage zum Metallwerk zu erkennen, und zwar dergestalt, dass mit zunehmender Entfernung bzw. steigendem Abstand von der Linie der Windrichtung die Mo-Konzentration abnahm. Die Bodenproben, welche von vier verschiedenen Standorten stammten, wurden mehreren Extraktionsmethoden unterzogen, und zwar mit Reinstwasser, Citronensäure, EDTA und Königswasser/Wasserstoffperoxid. Damit sollte der jeweilige Anteil an extrahierbarem und somit pflanzenverfügbarem Molybdän im Boden bestimmt werden. Mit Reinstwasser konnte eine Extraktionsausbeute von max. 5 % erreicht werden, für EDTA und Citronensäure betragen diese Werte bis zu 20 bzw. 25 %. Allerdings stellte sich nach dem Aufschluss der Proben heraus, dass der Molybdängehalt des Bodens kein zuverlässiger Indikator für die Immission darstellt, da durch die großen Niederschlagsmengen ein erheblicher Anteil des Analyten bereits ausgewaschen wurde. Eine sinnvolle Bewertung eines Standortes war jedoch anhand der Mo-Befunde in den Pflanzen durchführbar, da dieses Umweltkompartiment nur sehr wenig von kurzzeitigen äußeren Einflüssen wie z.B. Niederschlägen abhängig ist. Hier zeigte sich der bereits bei den Wasserproben auszumachende Trend, dass die Analytgehalte um so höher sind, je näher ein Standort an der potentiellen Emissionsquelle liegt, und dass die vorherrschende Windrichtung ebenfalls einen großen Einfluss besitzt. Weiterhin konnte bei einigen der untersuchten Pflanzen das Auftreten einer deutlichen Kompartimentierung beobachtet werden.

Auch hier besteht Raum für weitere Forschungsarbeit; eine weiterreichende Untersuchung mit zusätzlichen, zum Teil deutlich weiter entfernten und damit potentiell unbelasteten Probeorten sollte den Einfluss des Metallwerks Plansee besser widerspiegeln können. Dazu sollte neben einer genauen Charakterisierung der Bodentypen auch die besondere Betrachtung der Windverhältnisse einhergehen. Eine häufigere Wiederholung einer solchen Untersuchung unter variablen Witterungsverhältnissen könnte deren Einfluss veranschaulichen und damit berechenbar machen. Auch eine weitergehende Forschung bezüglich der Verteilung des Molybdäns in der Pflanze bzw. über dessen dortige Verwendung erscheint sinnvoll.

Letztendlich ist festzustellen, dass an den höher belasteten Standorten (Mantel, Grund) die Molybdänkonzentrationen bereits so hoch sind, dass bei schlechter Kupferversorgung der dort grasenden Rinder die Gefahr einer Molybdenose besteht und von daher eine Kupfer-supplementierung der Nahrung ratsam ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Analysenmethoden entwickelt bzw. angewendet, um den Einfluss einer anthropogenen Emissionsquelle von Molybdän auf die Umwelt abschätzen zu können. Dieser war dabei anhand der untersuchten Proben klar zu erkennen. Die hier ebenfalls vorgestellte Speziierung ist die erste veröffentlichte chromatographische Trennung von Mo (V) und Mo (VI).

N. Literatur

- [1] Analytical Chemistry of Mo, A.I. Busev, Oldbourne Press, London 1964
- [2] Analytical Chemistry of Mo and W, W.T. Elwell, D.F. Wood, Pergamon Press, Oxford 1971
- [3] Molybdän, E. Pokorny, Wilhelm Knapp Verlag, Halle 1927
- [4] Analytical Chemistry of Mo, G. Parker, Springer, Berlin 1983
- [5] Mo: An outline of its chemistry and uses, E.R. Braithwaite, J. Haber, Elsevier, Amsterdam 1994
- [6] Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Mo B 5, Springer, Berlin 1992
- [7] Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Mo B 4, Springer, Berlin 1992
- [8] Gmelin, Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Mo B 3b, Springer Berlin 1992,
- [9] Determination of trace elements in plant material by a dry-ash procedure, D. Heanes, Analyst 106, 172-81, 1981
- [10] An improved method for the determination of Mo in plants, soils and rocks, A. Carel, Anal. Lett. 15, 1982, 493-505
- [11] Sim. determ. of trace elements in sea water using Dithiocarbamate pre-concentration and ICP-AES, C. McLeod, Analyst 106, 1981, 419-428
- [12] Some aspects of the bioinorganic chemistry of Molybdenum, K. Swedo, Jour. Chem. Educ. 56, 1979, 70-76
- [13] Metal toxicity in Mammals 1, Physiologic and chemical basis for metal toxicity, T. Luckey, Plenum Press N.Y. 1977
- [14] Mo chemistry of biological significance, W. Newton, S Otsuka, Plenum Press, N.Y. 1980
- [15] Molybdenum in the environment : Proceedings of an International Symposium, Denver, Colo., 16.16.-19.6.1975 / Hrsg.: W. R. Chappell, K. K. Petersen ; V 2: The Geochemistry, cycling, and industrial uses of molybdenum, Dekker, New York
- [16] Mo in the environment, Proceedings of an International Symposium, Denver, Colo., 16.16.-19.6.1975 / Hrsg.: W. R. Chappell, K. K. Petersen ; V 1: The Biology of molybdenum, Dekker, New York
- [17] Mo and Mo-containing enzymes, M. Coughlan, Pergamon Press, Ireland 1980

- [18] Determination of Mo in various materials by normal-phase LC using N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamine, G. Bagur, *Anal. Chim. Acta* 309 (1995), 157-162
- [19] Studies of the reactivity of oxomolybdenum(V) species...in presence of 2-(2'-Pyridyl)benzthiazole, S. Mandal, *J. Ind Chem. Soc.* 70, 1993, 611-614
- [20] Determination of Mo in soils and plants by HPLC, H. Yamada, *Journ. Chrom.* 411, 1987, 401-408
- [21] Untersuchungen zum Verhalten von Mo an Dauergrünlandstandorten in der Umgebung des Metallwerks Plansee, O. Horak, G. Soja, Reutte 1993
- [22] Abwasseruntersuchungen an einer Mo-Reduktionsanlage, Dipl. Arbeit M. Femböck, Kepler Universität Linz 1995
- [23] Ox.-Red. Potential of the sexa- and quinquevalent Mo System, K. El-Shamy, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 1953, 1187-1190
- [24] State of Mo(VI) in acid solutions, M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 1954, 4233-4234
- [25] Mo deficiencies of Wisconsin soils, G. Hagstrom, *Soil Science* 100, 1965, 52-56
- [26] Extractive Separation of Mo as Mo(V)xanthate from Fe, V, W, Cu, U and others, V. Yatirajam, *Talanta* 21, 1974, 439-443
- [27] Determination of traces of Mo in Soils and geological materials by solvent extraction of the Mo-Thiocyanate complex, C.H. Kim, *Talanta* 21, 1974, 445-453
- [28] Determination of small amounts of Mo in plants and soils, M. Nichols, *Ind. Eng. chem.* 16, 1944, 137-143
- [29] Textbook of soil chemical analysis, P. Hesse, Springer, London 1974, 413-417
- [30] Isotopic composition and the atomic weight of natural occurring Mo, C. Crouch, *Nature* 202, 1964, 1282-1284
- [31] Progress in isotope geology, K. Rankama, John Wiley & Sons, London 1963
- [32] Spectra and ion-exchange properties of Isomolybdic acids-II, C. Heitner-Wirguin, R. Cohen, *Journ. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 1964, 161-167
- [33] Spectra and ion-exchange properties of Isomolybdic acids-III, C. Heitner-Wirguin, R. Cohen, *Journ. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 1965, 1989-1998
- [34] Isopolymolybdates and Isopolytungstates, K.H. Tytko, *Advanc: Inorg Chem. Radiochem.* 19, 1976, 239-315
- [35] Raman studies on the identification of Isopolymolybdates in aqueous solutions, S. Himeno, *Chem. Soc. Japan* 70, 1997, 631-637
- [36] Trace Elements in Biochemistry, H. Bowen, Acad. Press, England 1966

- [37] Analytik von aquatischen Huminstoffen und ihren Prozessen, Nachrichten aus der Chemie 46, 1998, 426-429
- [38] Zu den Vergiftungen der Weiderkäufer mit Pb, Cd, Hg, As und Mo, Diss. Ruth Bartelt, TiHo Hannover 1984
- [39] Lehrbuch der Veterinär-Physiologie, A. Scheuner/A. Trautmann, Parey, Berlin 1987
- [40] Biochemie und Pathobiochemie der Haustiere, E. Kolb, Hirzel-Verlag, Leipzig, 1980
- [41] Physiologie der Haustiere, G. Wittke, E. Pfeffer, Parey, Berlin, 1984
- [42] Interactions between Cu, Mo and S in ruminant nutrition, N. Suttle, Annu. Rev. Nutr. 11, 1991, 121-140
- [43] Identification of thiomolybdates in digesta from sheep, J. Price, A. Will, Brit. Jour. of Nutri. 1987, 58, 127-138
- [44] Vorlesung Prof. Römheld, Mikronährstoffdüngung, Uni Hohenheim
- [45] P-deficiency enhances Mo uptake by tomato plants, H. Heuwinkel, E. Kirby, Jour. Plant Nutri. 15(5), 1992, 549
- [46] Mo-Fraktionen und -Freisetzungskinetik in sauren Waldböden, F. Lange, M. Kaupenjohann, J. Plant Nutri. Soil Sci. 162, 1999, 309-314
- [47] Einfluss von Kalkung und Kieserit-Düngung auf die Mo-Dynamik von Waldstandorten, F. Lang, M. Kaupenjohann, Forstw. Cbl. 117, 1998, 316-26
- [48] Isolation of Thiomolybdate compounds from the Mo-Fe-Protein, W. Zumpft, Eup. J. Biochem. 91, 1978, 345-50
- [49] Demonstration of protein-bound ⁹⁹Mo-di- and trithiomolybdate in sheep plasma, J. Mason, C. Kelleher, Br. J. Nutr. 48, 1982, 391-397
- [50] Pb and Mo in soils and forage near an atmospheric source, E. Schalscha, M. Morales, J. Envir. Qual. 16/4, 1987, 313-315
- [51] Mo in surface soils and its vertical distribution, C. Sharma, R. Minhas, J. Indian Soc. Soil Sci. 36, 1988, 252-256
- [52] The absence of leaching of Mo in acidic soils, M. Riley, A. Robson, Aust. J. Soil Res. 25, 1987, 179-84
- [53] Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues, L. Eary, D. Rai, J. Envir. Qual. 19, 1990, 202-14
- [54] Bodenchemie, W. Ziechmann, BI-Wiss.-Verl., Mannheim 1990
- [55] Vorlesung Mikronährstoffernährung der Pflanze, Prof. Horst, Uni Hannover
- [56] Persönliche Information, F. Lang, Uni Hohenheim

- [57] Separation and Determination of total Al, Mo...in soils, G. Bradford, Soil Science 100, 1965, 309-318
- [58] Investigation of cation-exchange behaviour of Mo(VI) in aqueous and ethanolic solution of HCl, D. Shishkov, Talanta 12, 1965, 857-863
- [59] Investigation of ion-exchange behaviour of Mo(VI) from formic acid solution, D. Shishkov, Talanta 12, 1965, 865-870
- [60] Condensed Ions in aqueous solution: Ion-exchange behaviour of Molybdate ions, M. Cooper, Talanta 9, 1962, 2009-2018
- [61] Molybdic acids and its organic complexes, M. Beck, Jour. Amer.Chem. Soc. 81, 1959, 349-355
- [62] Boron isotope ration measurement with a double-focusing magnetic sector ICP-MS, H. Gäbler, A. Bahr, Chem. Geology 156, 1999, 323-330
- [63] Contribution a l'étude des molybdates, J. Byé, Ann. Chim. 11, 1945, 463-470
- [64] Mo-uptake in Ecoli K12, G. Corcuera, J. General Microbiology 139, 1993, 1869-75
- [65] Mo an Cu in Colorado forages, Mo toxicity in deer, G. Ward, Mo in the environment, Proceedings of an International Symposium, Denver, Colo., 16.16.-19.6.1975 / Hrsg.: W. R. Chappell, K. K. Petersen ; V 1: The Biology of molybdenum, Dekker, New York
- [66] Modern Aspects of Inorg. Chem. , A. Emeleus, E. Anderson, Pergamon Press, London, 1947
- [67] Simultaneous photometric determination of Mo and W in Silicate rocks, P. Jeffery, Jour. Amer.Chem. Soc. 78, 1956, 104-109
- [68] Trinkwasserverordnung : Leitfaden zur Verordnung ueber Trinkwasser und ueber Wasser fuer Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung-TrinkwV) ; vom 5. Dezember 1990; (BGBl. I S. 2612), S. 127
- [69] Lehrbuch der Anorganischen Chemie, A. Hollemann, E. Wieberg, Walter de Gruyter, Berlin 1985
- [70] Anorganische Chemie, E. Riedel, Walter de Gruyter, Berlin 1990
- [71] Instrumentelle Analytik, D. Skoog, J. Leary, Springer, Berlin 1996
- [72] Electroreduction of Mo(VI) complex with tartrat in neutral solution, K. Ogura, Electrochim. Acta 22, 1977, 509-512
- [73] Mechanism of polarographic reduction of Mo(VI)-Citrat-Komplex, K. Ogura, Electrochim. Acta 22, 1977, 833 -837

- [74] Electrochemical and spectroscopic studies of Mo(VI)-complexes with aminocarboxylic acids, K. Ogura, *Electrochim. Acta* 23, 1978, 767-772
- [75] Spectrophotometric studies on Mo (V+VI) in absence and presence of phenol, G. Anany, *Spectrochim. Acta* 36A, 1980, 853-857
- [76] ICP-Massenspektrometrie, J. Broekaert, *Analytiker Taschenbuch Band 9*, Springer 1990, Berlin
- [77] ICP-MS, A. Montaser, Wiley-VCH, N.Y. 1998
- [78] Validierung in der Analytik, S. Kromidas, Wiley-VCH, Weinheim 1999
- [79] Qualität im analytischen Labor, S. Kromidas, VCH Weinheim, 1995
- [80] A study of random and systematic errors for the determination of Mo by ICP-MS using online ID analysis, J. Marchante-Gayón, *Plasma Source MS, Developments and Application edit: G. Holland*, Royal Soc. Chem. 1997, Cambridge UK
- [81] Vorlesung Qualitätssicherung, G. Wunsch, Uni Hannover
- [82] Mo-Isotopenanalyse an ausgewählten Mineralien, S. Becker, *ZFI Mitteilungen* 29, 1979, 200-8
- [83] QS for R&D and non-routine analysis, Eurachem CITAC, LGC (Teddington) 1998
- [84] Elemental and isotopic abundances of Mo in some meteorites, V. R. Murthy, *Geochim. Cosmochim. Acta* 27, 1963, 1171-1178
- [85] Isotopic composition and concentration of Mo in iron meteorites, G. Wetherill, *J. Geoph. Res.* 69, 1964, 4403-4409
- [86] E. Burbridge, G. Burbridge, *Rev. Mod. Phys.* 29, 1957, S. 547-550
- [87] Isotopic abundance of Mo in terrestrial minerals, C. Stevens, *Int. Jour. Mass Spec. Ion Phy.* 8, 1972, 25- 257
- [88] Size exclusion chromatography, B. Hunt, S. Holding, Blackie and Son, London, 1989
- [89] Elemental speciation by anion exchange and SEC with ICP-MS detection, S. Shum, R. Houk, *Anal. Chem.* 65, 1993, 2972-2976
- [90] Element-specific chromatographic detection by AES, P. Uden, *ACS Symposium Series* 479
- [91] ICP-MS for element-selective detection in LC, R. Houk, *Jour. Chrom. Library* 47, 1991, 101 – 122
- [92] IC speciation of trace metals, D. Gjerde, *Jour. Chrom. Library* 47, 1991, 213-237
- [93] Aqueous SEC, P. Dubin, *Jour. Chrom. Library*, 40, Amsterdam 1988
- [94] Verhalten von Mo(VI) und Mo(V) auf Dextran- und Polyacrylamidgelen, H. Ortner, *Jour. Chrom.* 107, 1975, 341-349

- [95] Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Mo B 6, Springer Berlin 1992
- [96] Substitution and redox reactions of Mo species in aqueous sol. and possible relevance.. enzymes, A. Sykes, Jour. Less. Comm. Metals 54, 1977, 401-410
- [97] Mo(VI) speciation in sulfidic waters: Stability and lability of thiomolybdates, B. Erickson, G. Helz, Gechim. et Cosmochim. Acta 64 (7), 2000, 1149-1158
- [98] Analytische Redoxreaktionen und Redoxpotentiale des W und seiner Begleiter, G. Wünsch, L. Mintrop, Fresenius Z. Anal. Chem. 320, 1985, 146-151
- [99] Determination of Mo in steels by diff.-pulse polarography of the Mo VI-Oxin-complex, J. Alary, Analyst 111, 1986, 593-594
- [100] Determination of small amounts of W in Mo and its compounds, A. Vinogradov, M. Dronova, J. Anal. Chem. USSR 20, 1965, 315-318
- [101] Determination of heavy metals and their speciation ... after a four-stage sequential extraction procedure, S. Tokalioglu, Anal.Chim.Acta 413, 2000, 33-40
- [102] Spectrophotometric studies on Mo V+VI in absence and presence of phenols, G. Anany, M. Hassan, Spectro. Chim. Acta 36A, 1980, 853-857
- [103] Spectrophotometric determination of Mo (VI) with benzohydroxamid acid, Y. Agrawal, J. Ind. Chem. Soc. 54, 1977, 451-453
- [104] Radiochromatography of some ⁹⁹Mo(V) and ⁹⁹Mo(VI) polyaminocarboxylic acids, M. El-Kolaly, L. Mausner, Jour. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 153 (3), 1991, 171-183
- [105] Étude des complexes thiocyanés du Mo VI et V dans l'acide acétique, P. Mouron, Rev. Chim. Minér. 76, 1979, 449-454
- [106] Monomeric Mo (V) and Mo (VI) species, G. Haight, G. Woltermann, J. of less common metals 54, 1977, 121-128
- [107] Examination of Chlorpromazine hydrochlorid as indicator and spectro-photometric reagent for determination of Mo(V), H. Puzanowska, Anal. Chim. Acta 94, 1977, 435-441
- [108] Trace metal speciation: Analytical methods, G. Batley, CRC Press, Florida 89
- [109] Ionenpaarchromatographie, J. Weiss, VCH Weinheim, 1991
- [110] Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by donnan membrane, E. Temminghoff, A. Plette, Anal. Chim. Acta 417, 2000, 149-157
- [111] TOF-MS as a tool für speciation analysis, A. Leach, G. Hieftje, Spectr. Chim. Acta B 55, 2000, 767-778
- [112] Importance of element speciation in water analysis, F. Frimmel, T. Gremm, Fres. J. Anal. Chem. 350, 1994, 7-13

- [113] Über die elektrolytische Reduktion saurer Mo-Lsg., F. Förster, E. Fricke, Z. phys. Ch., 146, 1930, 177-231
- [114] Verhalten von Mo-Lösungen gegen Reduktionsmittel, R. Höltje, R. Geyer, Z. anorg. Allg. Chem. 246, 1941, 243-57
- [115] Elektrolytische und polarographische Reduktion von Mo-Lsgen, R. Höltje, R. Geyer, Z. anorg. All. Chem. 246, 1941, 258-74
- [116] Direct Determination of Mo in seawater by adsorption voltammetry, C. v.d. Berg, Anal. Chem. 57, 1985, 1532-1536
- [117] Evaluation of..microbore anion exchange..chromium speciation..IPC-MS and hyphenation with microconcentric nebulization, K. VanHecke, L. Moens, Fr. J. Anal. Chem. 363, 1999, 490-494
- [118] Estabilidad de las disoluciones de Mo (V) en polialcoholes, R. Moro Garcia, M.J. Garcia Gutiérrez, Afinidad 37, 369, 412-16
- [119] Entwicklung und Einsatz eines Analyseverbundsystemes zur chromatografischen Charakterisierung natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe, Diss. S.A.Huber, Karlsruhe 92
- [120] Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Mo B 3a, Springer Berlin 1992
- [121] Solubility of Mo (V) hydroxide and mononuclear hydrolysis of Mo(V) in perchloric acid solution, B. Nabivanets, Russ. J. Inorg. Chem. 29(7), 1984, 998-1001
- [122] Essential elements of TOF-MS in combination with the IPC ion source, M. Guilhaus, Spect. Chim. Acta B 55, 2000, 1511-1525
- [123] Enrichment and determination of Mo in geological samples and seawater by IPC-AES using calmagite and activated carbon, H. dos Santos, M. Korn, Anal. Chim. Acta 426, 2001, 79-84
- [124] Determination of metal complexes of EDTA in presence of organic matter by HPLC, W. Bedsworth, D. Sedlak, J. of Chrom. A 905, 2001, 157 – 162
- [125] Determination of the total content and binding pattern of elements in human milk by HPLC-ICP-AES, B. Bocca, A. Alimonti, Talanta 53, 2000, 295 – 303
- [126] The new TOF-MS, R. Cotter, Anal. Chem. 71, 1999, 445 A-452 A
- [127] Orthogonal-injection TOF-MS for analyzing biomolecules, I. Chernushevich, W. Ens, Anal. Chem. 71, 1999, 451 A-461 A
- [128] An ICP-TOF-MS for elemental analysis: Part II: Direct current quadrupole lens, D. Myers, G. Li, J. Amer. Soc. Mass Spec. 6, 1995, 400-410

- [129] An ICP-TOF-MS for elemental analysis: Part III: Analytical performance, D. Myers, G. Li, *J. Amer. Soc. Mass Spec.* 6, 1995, 411-420
- [130] Principles and instrumentation in TOF-MS, M. Guilhaud, *J. Mass Spec.* 30, 1995, 1519-1532
- [131] Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements, IUPAC recommendations 2000, 1453-1470
- [132] Elemental speciation/New approaches for trace element analysis, J.A. Caruso, K.L. Sutton, Elsevier, Amsterdam 2000
- [133] Diss. Stefan Seekamp, Uni Hannover 2000
- [134] Elementspeziesanalytik: Ein Überblick, K. Günther, G. Weber, *Analytiker Taschenbuch Bd. 20*, Springer, Berlin 1998
- [135] Anwendung der ICP-MS für die Spurenbestimmung, P. Schramel, *Analytiker Taschenbuch Bd. 15*, Springer, Berlin 1997
- [136] Instrumentelle Leistungssteigerungen der ICP-MS durch neue Zerstäuber oder Kaltplasma, Diss. D. Wollenweber, Uni Hannover 2000
- [137] Literature survey of on-line elemental speciation in aqueous solutions, A. Das, M. Guardia, *Talanta* 55, 2001, 1-28
- [138] High-precision measurement of Mg isotopes by MC-ICP-MS, A. Galy, N. Belshaw, *Int. J. MS* 208, 2001, 89-98
- [139] Wegleitung für die Probenahme von Schadstoffen im Boden, Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Feb. 1987
- [140] *Analytiker Taschenbuch Bd. 19*, H. Günzler, Springer, Berlin 1998
- [141] H.H. Willard, F. Fenwick, *J. Amer. Soc.* 45, 1923, 928-33
- [142] Die Probenahme von Wasser, K.D. Selent, Oldenburg, München 1998
- [143] Determination of Mo (VI)/Zr (IV) interaction parameters in highly acidic solutions by UV absorbance spectrophotometry, E. Esbelin, A.P. Gareilb, M. Massona and J. -L. Emino, *Anal. Chim. Acta* 442, 1999, 171-182
- [144] Probenahme und Aufschluss, M. Stoeppeler, Springer 1994
- [145] Determination of Mo isotope fractionation by double-spike multicollector ICP-MS; C. Siebert, J.D. Kramers, *G³*, Vol 2, 2001
- [146] Mo (VI) speciation in sulfidic waters: stability and lability of thiomolybdates, B. Erickson, G. Helz, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 7, 1149-1158
- [147] Mechanism of Mo removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence, G. Helz, C. Miller, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2000, 3631-3642

-
- [148] Line coincidence tables for ICP-AES, Volume 1, P. Boumans, Pergamon Press, Oxford 1980
- [149] Handbook of size exclusion chrom., C. Wu, Marcel Dekker Inc., New York 1995
- [150] Column Handbook for SEC, C. Wu, Academic Press, San Diego 1999
- [151] ICP-MS, K. Jarvis, A. Gray, Blackie&Sons Inc., Glasgow 1992
- [152] Dissertation D. Wollenweber, Uni Hannover 2000
- [153] Chemical Speciation in the Environment, A.M. Ure, C.M. Davidson, Blackie Academic & Professional, Glasgow 1995
- [154] Habilitationsschrift Dr. N. Ulrich, Uni Hannover 2000
- [155] Taschenatlas der Analytik, G. Schwedt, 2. Auflage, Thieme Verlag Stuttgart 1995
- [156] Trace elements in soils and plants, A. Kabata-Pendias, 3rd edition, CRC Press, New York 2001
- [157] Trace elements in Slovakian soils and plant nutrition, Dissertation A. Cumakov, Insitut für Zuckerindustrie, Bratislava 1988
- [158] E.B. Schalscha, M. Morales, Jour. Environ.Quali. 16, 1987, 313-318
- [159] Molybdenum in metabolism of plants, V.I. Ivchenko, in Proc. Int. Symp. New results in the research of hardly known trace elements and their role in food chain, University of Horticulture and food industry, Budapest 1988
- [160] Arbeitsanweisung zur Bestimmung von Metallen in Umweltproben, Metallwerk Plansee AG, Reutte / Österreich 2000
- [161] ICP-MS Interferenztabelle, Finnigan MAT
- [162] Wander- Rad- und Skitourenkarte Füssen/Ausserfern, Kompass Verlag, Innsbruck

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich,

Fred Waldner, geboren am 30.10.1971 in Hannover,

an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig angefertigt habe, sowie alle Hilfsmittel angegeben und nur diese verwendet habe.

Hannover, den 6. Mai 2002

Lebenslauf

Name	Fred Waldner
Anschrift	Lister Kirchweg 26, 30163 Hannover
Geburtsdatum /-ort	30.10.1971 / Hannover
Familienstand	ledig

Schulbildung

1978-1982	Grundschule Ahlten
1982-1984	Orientierungsstufe Lehrte Süd
1984-1991	Gymnasium Lehrte, Abschluß mit Abitur

Hochschulausbildung

1991-1997	Studiengang Chemie Diplom, Universität Hannover
1997	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie / Lehrgebiet Analytik, Universität Hannover, Thema: „As-Speziierung in gebrauchten DeNO _x -Katalysatoren“
1999-2002	Promotion am Institut für Anorganische Chemie / Lehrgebiet Analytik, Universität Hannover, Thema: „Beiträge zur Umweltchemie des Molybdäns“

Sonstiges

1991-1995	Mitarbeit im Katastrophenschutz Lehrte
1991	Praktikum beim TÜV Hannover, Abteilung Umweltschutz
1998-1999	Zivildienst im Seniorenheim Lister Meile, Hannover

Publikationen

- F. Waldner, G. Wunsch, H. Wachsmuth, „Arsen in gebrauchten DeNOX-Katalysatoren: Ein Verfahren zur chemischen Bewertung“, VGB Kraftwerkstechnik 79, 1999, 78-80
- F. Waldner, N. Ulrich, „Molybdenum Speciation in Environmental Samples“, Trace Metal Speciation, München 2001
- F. Waldner, N. Ulrich, „Molybdänspeziierung in Umweltproben“, ANACON, Konstanz 2001
- F. Waldner, N. Ulrich, „Speciation of Mo (V) and Mo (VI) by HPLC-ICP-OES“, Analytical and Bioanalytical Chemistry, eingereicht
- F. Waldner, N. Ulrich, „Molybdänspeziierung in Umweltproben“, Vortrag beim Arbeitskreistreffen des AK Chromatographie der GdCh, Hohenroda, Jan. 2002