

Untersuchungen zur
Speziation von Chrom in Böden
durch Mitteldruck-Flüssigextraktion der Dithioat-Komplexe von
Cr und anschließende Bestimmung mittels RP-HPLC in
Verbindung mit verschiedenen spektrometrischen
Bestimmungsmethoden

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Martin Bittner
aus Lünen

Referent: Prof. Dr. J. A. C. Broekaert
Korreferent: Prof. Dr. B. Lippert
Tag der mündlichen Prüfung: 18. Februar 2000

Universität Dortmund

1999

Wer alle seine Ziele erreicht, hat sie wahrscheinlich zu niedrig gewählt.

Herbert v. Karajan

Für meinen Vater

Die vorgelegte Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1996 bis September 1999 an der Universität Dortmund im Fachbereich Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. J. A. C. Broekaert angefertigt, dem ich hiermit für die interessante Aufgabenstellung und die wissenschaftliche Betreuung danken möchte.

Herrn Prof. Dr. B. Lippert danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates. Mein Dank gilt Herrn Prof. P. Fodor (Universität für Gartenbau und Lebensmittel, Budapest), Herrn Prof. Dr. G. Heltai (Agrarwissenschaftliche Universität Gödöllő), Herrn Prof. Dr. Gary Hieftje (Indiana University Bloomington), Herrn Peter Kainrath (Bodenseewerk Perkin Elmer, Überlingen) und Herrn Jörn Sickerling (Institut für Umweltforschung, Dortmund), die durch Ihre wissenschaftlichen Diskussionen wichtige Hinweise für diese Arbeit geliefert haben.

Bei den Mitarbeitern des Institut für Umweltforschung (INFU), Dortmund und des Bodenseewerk Perkin Elmer, Überlingen bedanke ich mich für die angenehme Zusammenarbeit.

Bei der Fa. Anton Paar, Graz bedanke ich mich für die Bereitstellung des mikrowellenunterstützten Aufschlusssystems PMD. Der Fa. Merck, Darmstadt gilt mein Dank für die Bereitstellung der automatisierten Festphasenextraktion sowie der Fa. Berghof, Eningen für die Bereitstellung von Aufschlussgefäßen für das DAB III Aufschlusssystem.

Bei den mechanischen und elektrotechnischen Werkstätten der Universität Dortmund möchte ich mich für die jederzeit freundliche Unterstützung meiner Arbeit bedanken.

Herrn Johan van den Bergh, Frau Inmaculada Suarez, Herrn Thomas Marciniak sowie dem gesamten Arbeitskreis sei für ihre Unterstützung gedankt.

Für ihre ständige Diskussionsbereitschaft auch zu fortgeschrittener Stunde und ihre Unterstützung bei den Arbeiten mit dem ICP sowie dem MPT möchte ich mich bei Herrn Dr. Dirk Merten und Herrn Ulrich Engel bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Frau Bianca Kalb, die einen großen Teil der Routinearbeiten für mich erledigt und so maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Auch Frau Dr. Sabine Mann gilt mein besonderer Dank für Ihre Unterstützung und Hilfe, die über das Fachliche hinausging.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie dafür bedanken, dass sie mich über das ganze Studium hinweg unterstützt hat. Ohne sie wäre diese Arbeit nie entstanden.

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AF	Antwortfunktion
APDC	Ammonium-pyrrolidin-1-dithioat (IUPAC) Ammonium-tetramethylen-dithiocarbamat Ammonium-pyrrolidin-dithiocarbaminat
CCD	„Charge Coupled Device“, Detektor auf Halbleiterbasis
CID	„Charge Injection Device“, Detektor auf Halbleiterbasis
Cr(III)-PDC	Reaktionsprodukt von Cr(III) mit APDC Tris[pyrrolidin-1-dithioato-S,S']-Cr(III)
Cr(VI)-HP	Hauptprodukt der Reaktion von Cr(VI) mit APDC Bis[pyrrolidin-1-dithioato-S,S']-[pyrrolidin-1-peroxydithioato-O,S]-Cr(VI)
Cr(VI)-NP	Nebenprodukt der Reaktion von Cr(VI) mit APDC Tris[pyrrolidin-1-dithioato-S,S']-Cr(III)
CTD	„Charge Transfer Device“, Detektor auf Halbleiterbasis
DIN	Deutsches Institut für Normung
EPA	„Environmental Protection Agency“
ESA	Elementspeziesanalyse
FAAS	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie
GFAAS	„Graphite Furnace-Atomic Absorption Spectrometry“, Graphitrohrfurnas-Atomabsorptionsspektrometrie
HGA	„Heated Graphite Atomizer“, Graphitrohrfurnas
HPLC	„High Pressure Liquid Chromatography“, Hochdruckflüssigkeitschromatographie
ICP	„Inductively Coupled Plasma“, Induktiv gekoppeltes Plasma
ICP-MS	„Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry“, Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma

ICP-OES	„Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry“, Optische Emissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma
IR	Infraroter Spektralbereich
LLE	„Liquid-Liquid Extraction“, flüssig-flüssig Extraktion
MPLE	„Medium Pressure Liquid Extraction“, Mitteldruck-Flüssigextraktion
MPT	„Microwave Plasma Torch“, Mikrowellen Plasmafackel
MPT-OES	„Microwave Plasma Torch -Optical Emission Spectrometry“, Optische Emissionsspektrometrie mit der Mikrowellen Plasmafackel
NWG	Nachweisgrenze
OES	Optische Emissionsspektrometrie
PE	Polyethylen
PFA	Perfluor-Alkoxy-Polymere
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
RP	„Reversed Phase“, Umkehrphase
RP-HPLC	„Reversed Phase-High Pressure Liquid Chromatography“, Hochdruckflüssigkeitschromatographie in der Umkehrphase
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SPE	„Solid Phase Extraction“, Festphasenextraktion
TFM	Tetrafluoro-methaxil
THF	Tetrahydrofuran
THGA	„Transversal Heated Graphite Atomizer“, querbeheizter Graphitrohrföfen
UV	Ultravioletter Spektralbereich
WFR	Wiederfindungsrate

1	Einleitung.....	1
1.1	Vorkommen und Anwendung von Chrom	2
1.1.1	Vorkommen.....	2
1.1.2	Einsatz	4
1.2	Biologische und toxikologische Wirkung von Chrom.....	5
1.3	Verhalten von Chrom in Böden	7
1.4	Speziation von Chrom.....	10
1.4.1	Mitfällungsreaktionen	10
1.4.2	Elektrochemische Verfahren	11
1.4.3	Chromatographische Verfahren	11
1.4.3.1	Gaschromatographie.....	11
1.4.3.2	Flüssigkeitschromatographie	12
1.4.4	Extraktionsverfahren	14
1.4.4.1	Flüssig-flüssig Verteilung	14
1.4.4.2	Festphasenextraktion.....	15
1.5	Komplexbildung mit APDC.....	15
1.6	Eigenschaften von Böden	17
2	Verwendete Methoden	21
2.1	Probennahme und -aufbewahrung.....	21
2.2	Probenvorbereitung.....	22
2.2.1	Aufschlussverfahren.....	23
2.2.2	Auslaugungsverfahren	28
2.2.3	Extraktionsverfahren	30
2.2.3.1	Flüssig-flüssig Extraktion (LLE).....	30
2.2.3.2	Festphasenextraktion (SPE)	30
2.2.3.3	Mitteldruck-Flüssigextraktion (MPLE).....	34

2.3	Hochdruckflüssigkeitschromatographie in der Umkehrphase (RP-HPLC)	35
2.4	Spektrometrische Detektions- und Bestimmungsmethoden.....	38
2.4.1	UV-Spektralphotometrie	38
2.4.2	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	38
2.4.2.1	Graphitrohren-Atomabsorptionsspektrometrie	39
2.4.2.2	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie	41
2.4.3	Optische Atomemissionsspektrometrie	42
2.4.3.1	Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP)	45
2.4.3.2	Mikrowellen Plasmafackel (MPT)	47
3	Charakterisierung der untersuchten Böden	49
3.1	Physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften	50
3.2	Bestimmung der Metallkonzentrationen in den untersuchten Böden	52
3.2.1	Bestimmung der Gesamtkonzentrationen an Al, Cr, Fe und Mn in den untersuchten Böden	53
3.2.1.1	Verwendete Druckaufschlusssysteme	53
3.2.1.2	Optimierte Bedingungen für den Druckaufschluss der untersuchten Böden	58
3.2.1.3	Bestimmung der Wiederfindungsrate	61
3.2.1.4	Quantitative Analyse der untersuchten Böden mit der ICP-OES	64
3.2.2	Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Al, Cr, Fe und Mn in den untersuchten Böden	66
3.2.2.1	‘Königswasserauszug’ nach DIN 38414 S7	67
3.2.2.2	‘Salpetersäureauszug’ nach EPA 3051	68
3.2.2.3	Quantitative Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Al, Cr, Fe und Mn in den untersuchten Böden mit Hilfe der ICP-OES	69
3.2.2.4	Vergleich des säurelöslichen Anteils mit der Gesamtkonzentration	70
3.2.3	Sequentielle Extraktion der untersuchten Böden	71

3.2.3.1	Konditionierung der untersuchten Böden mit Cr(III) bzw. Cr(VI)	71
3.2.3.2	Quantitative Bestimmung der Elementkonzentrationen nach sequentieller Extraktion	73
4	Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Chrom	83
5	Mitteldruck-Flüssigextraktion der Dithioat-Komplexe von Cr aus Böden	89
5.1	Wahl des Adsorptionsmediums	89
5.2	Vorbereitung der Böden	90
5.3	Trennung der Dithioat-Komplexe von Cr mittels RP-HPLC/UV	91
5.4	Entwicklung der Extraktionssäulen	91
5.4.1	Extraktionssäule aus Edelstahl	94
5.5	Bildung der Dithioat-Komplexe von Cr	96
5.6	Optimierung der Elution der Cr-Dithioat-Komplexe	97
5.6.1	Einfluss des Elutionsmittels	97
5.6.2	Elution nach Trocknung der Extraktionssäule	100
5.7	Bestimmung der optimalen Fraktion	102
5.8	Interferenzen bei der MPLE	105
5.9	Einsatz der OES für die Detektion in der RP-HPLC	108
5.9.1	Einsatz der ICP-OES für die Detektion in der HPLC	109
5.9.1.1	Kalibrierung bei der RP-HPLC/ICP-OES	112
5.9.2	Einsatz der MPT-OES für die elementspezifische Detektion in der HPLC	115
5.9.2.1	Kalibrierung bei der RP-HPLC in Verbindung mit der MPT-OES	121
5.10	Anwendung der MPLE von Cr bei realen Proben	124
6	Zusammenfassung und Ausblick	127
7	Anhang	131
7.1	Optimierungsverfahren	131

7.1.1	'Trial and error'-Verfahren	131
7.1.2	'Simplex'-Verfahren.....	131
7.2	Statistische Bewertung der Messergebnisse	133
7.2.1	Mittelwert und Standardabweichung	133
7.2.2	Eliminierung von Ausreißern	134
7.2.3	Kalibrierfunktion	135
7.2.4	Nachweisgrenze.....	135
7.2.5	Wiederfindungsrate	136
7.3	Chemikalien	137
7.4	Geräte	138
7.4.1	Probenvorbereitung.....	138
7.4.2	Aufschlussverfahren.....	138
7.4.3	Extraktionsverfahren	139
7.4.3.1	MPLE	139
7.4.3.2	Flüssig-flüssig Extraktion	139
7.4.4	Komplexbildung	139
7.4.5	Chromatographische Trennung	140
7.4.5.1	Einstellungen des Integrators.....	140
7.4.6	Spektrometrische Detektionsmethoden	140
7.4.6.1	AAS.....	140
7.4.6.2	OES	141
7.4.7	Sonstiges	143
8	Literaturverzeichnis	145

1 Einleitung

In der modernen Industriegesellschaft wird die Belastung der Umwelt (Wasser-, Luft- und Bodensysteme) durch verschiedenste organische und anorganische Schadstoffe anthropogenen Ursprungs zu einem immer dringlicheren Problem.

Das Ökosystem Boden ist hier besonders betroffen, da die meisten anthropogenen Schadstoffe früher oder später in den Boden gelangen, sie aber im Gegensatz zu Schadstoffen in Luft und Wasser praktisch viel weniger eliminiert werden. Dies gilt insbesondere für Schwermetallkontaminationen. Da diese Schadstoffe z.T. durch Pflanzen aus dem Boden aufgenommen werden und in die Nahrungskette gelangen, führt eine hohe Schadstoffbelastung des Bodens zu irreparablen Schäden im Stoffhaushalt der Ökosphäre. Somit sind wirkungsvolle Maßnahmen zum Schutz der Böden vor Stoffeinträgen, sowie effiziente Verfahren zur Detektion und Quantifizierung der Schadstoffe erforderlich.

In diesem Zusammenhang spielt die Elementspeziesanalyse (ESA) eine immer wichtigere Rolle. Häufig lässt sich erst durch sie das Gefährdungspotential von (Schwer-)metallen richtig abschätzen. Gerade beim Cr wird die Notwendigkeit der Speziation besonders deutlich. Hier ist nicht nur das Wissen über das Vorhandensein des toxischen Cr(VI) notwendig, sondern es sind auch Kenntnisse über dessen Mobilität bzw. Mobilisierbarkeit von großer Bedeutung. Nur so lassen sich Aussagen über die Gefährdung, die von dem kontaminierten Boden ausgeht, treffen.

In dieser Arbeit soll ein Verfahren zur Bestimmung von Cr in Böden unter besonderer Berücksichtigung der Verfügbarkeit und Mobilität der Cr-Spezies Cr(III) und Cr(VI) erarbeitet werden. Die Probenvorbereitung bereitet besonders große Probleme, weil die Zusammensetzung von Böden aus physikalischer, chemischer und biologischer Hinsicht komplex ist. Dadurch ist es im allgemeinen unumgänglich, für die Analyse eines jeden Bodens eine eigene Probenvorbereitung zu entwickeln.

Neben der Bestimmung der Verfügbarkeit der Cr-Spezies in drei verschiedenen Modellböden wird ein Verfahren zur wertigkeitsspezifischen Extraktion von Cr aus Böden mittels Mitteldruck-Flüssigextraktion (MPLE) erarbeitet. Basierend auf das von *Hüttenhain* und *Wahle* [1] beschriebene Verfahren zur Extraktion von

polyaromatisierten Kohlenwasserstoffen aus Böden, sollen Cr(III) und Cr(VI) als Pyrrolidin-dithioat-komplexe aus dem Boden extrahiert und die Spezies mittels RP-HPLC aufgetrennt werden. Für die Bestimmung der Cr-Spezies soll sowohl die UV-Spektralphotometrie als auch die optische Emissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES) und der Mikrowellen Plasmafackel (MPT-OES) eingesetzt werden.

1.1 Vorkommen und Anwendung von Chrom

Chrom wurde im Jahre 1797 von dem französischen Chemiker *Louis Nicolas Vauquelin* im Rotbleierz (PbCrO_4) entdeckt [2]. Der Name leitet sich aus dem griechischen ($\chi\rho\omicron\mu\alpha$ = Farbe) ab und ist in der charakteristischen Farbvielfalt von Cr-Verbindungen begründet. In der Natur kommt Cr ausschließlich in gebundener Form vor, meist als Chromeisenstein (Chromit) mit der idealen Zusammensetzung FeCr_2O_4 ($= \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$). Mit einem Anteil am Aufbau der Erdkruste von 0,019 Gew.-% liegt Cr an 21. Stelle der häufigsten Elemente, wobei es sowohl in der belebten als auch der unbelebten Natur in fast allen Bereichen anzutreffen ist. In der Natur kommt Cr mit dem vier Isotopen ^{50}Cr (4,35%), ^{52}Cr (83,79%), ^{53}Cr (9,50%) und ^{54}Cr (2,36%) vor.

Zur Darstellung von reinem Cr wird zunächst Cr(III)-Oxid aus Chromeisenstein gewonnen. Dazu wird das Erz mit heißem Kalk, Soda und Sauerstoff zu löslichem Natriumdichromat oxidiert. Dieses wird nach Abtrennung des wasserunlöslichen Fe(III)-Oxids und weiterer Aufreinigung mit Kohlenstoff zu Cr(III)-Oxid reduziert.



Reines Cr wird durch Reduktion nach dem Thermitverfahren mit Al hergestellt.



1.1.1 Vorkommen

Nach einer Verfügbarkeitsstudie des amerikanischen Innenministeriums [3] liegen die größten Chromerzlagerstätten in Südafrika (549,022 Mt), Simbabwe (69,616 Mt) und

Indien (53,665 Mt). Der Cr_2O_3 -Gehalt liegt in diesen Erzen bei 38-43% und damit gehören sie in die Gruppe der 'high-grade' Lagerstätten. Die wichtigsten europäischen Lagerstätten liegen in Finnland (37,790 Mt) und der Türkei (13,822 Mt), wobei nur diejenigen in der Türkei mit einem Cr_2O_3 -Gehalt von 36% der 'high-grade' Gruppe zugerechnet werden können. Die Cr-Erzförderung lag 1995 in Südafrika mit 5,1 Mt fast fünfmal so hoch wie in Indien und der Türkei (Tab. 1). Südafrika ist damit der größte Cr-Erzlieferant mit einem Anteil von 40% an der Weltproduktion.

Tab. 1: Bergwerksproduktion von Chromerz zwischen 1990 und 1995 in Mt [4]

Land	1995 [Mt]	1994 [Mt]	1990 [Mt]
Südafrika	5,104	3,599	4,498
Kasachstan	2,800	2,020	3,800
Türkei	1,050	0,790	0,860
Indien	1,025	1,061	0,995
Simbabwe	0,645	0,517	0,677
Finnland	0,600	0,573	0,500
Iran	0,396	0,140	0,079
Albanien	0,250	0,223	0,600
Brasilien	0,200	0,200	0,256
Weltproduktion 1995 (1994) 12,500 (9,500) Mt			

In der Umgebungsluft ist Cr mit Konzentrationen von etwa $0,005 \text{ ng/m}^3$ in entlegenen Gebieten wie dem Südpol, bis hin zu 300 ng/m^3 in Industriegebieten zu finden. Es ist gewöhnlich geogenen Ursprungs, wobei in Industriegebieten eine Erhöhung der Konzentration an Cr durch Verbrennung fossiler Brennstoffe und sonstige industrielle Emissionen zu erkennen ist. In natürlichen Quellwassern tritt Cr in einer Konzentration von $<5 \text{ } \mu\text{g/L}$ auf, in Meerwasser liegt die Konzentration an Cr in der Regel um eine Größenordnung niedriger. Die von der „Deutschen Trinkwasserverordnung“ in ihrer heute gültigen Fassung vom 05.12.1990 vorgegebenen Grenzwerte für Cr in Trink- und Tafelwässern liegen bei $50 \text{ } \mu\text{g/L}$.

In Lebensmitteln variiert die Konzentration an Cr zwischen 30 und 100 ng/g Nassgewicht, in einigen Gewürzen und in Bierhefe werden bis zu 10 mg/L an Cr gefunden [5,6].

1.1.2 Einsatz

Cr findet sowohl in metallischen Zustand als Legierungsbestandteil als auch in seinen vielen drei- und sechswertigen Verbindungen Anwendung.

Die hauptsächliche Anwendung liegt mit 76% im Bereich der Metallurgie und Oberflächentechnik (siehe Abb. 1), wobei Cr vor allem in der Stahlindustrie zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und für den Korrosionsschutz eingesetzt wird. Der Gehalt an Cr bei den verschiedenen Stahlsorten variiert zwischen 0,2 und 26 Gew.-%. In der Oberflächentechnik wird Cr für die Ausbildung einer äußerst resistenten Passivierungsschicht verwendet, welche durch galvanische Verchromung aufgebracht wird.

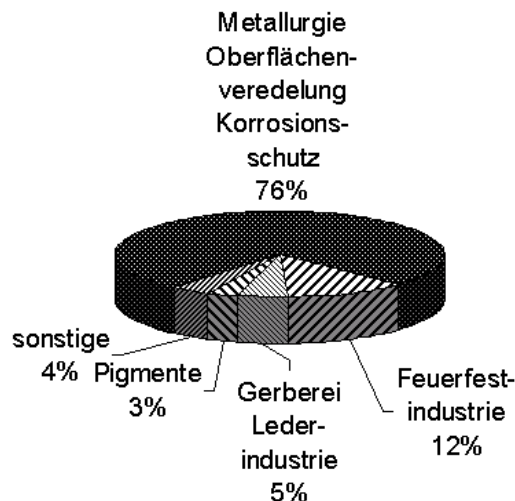


Abb. 1: Haupteinsatzgebiete von Cr [5] (Stand 1986)

Eine weitere wichtige Verwendung von Cr liegt im Bereich der Feuerfestindustrie (12%). Hier werden hochschmelzende Materialien aus Chromit unter Beimischung von MgO- und Al_2O_3 zur Auskleidung von Öfen in der Eisen-, Stahl- und Glasindustrie eingesetzt.

In der Gerberei und Lederindustrie macht man sich die Fähigkeit dreiwertiger Cr-Verbindungen zur Ausbildung von stabilen Komplexen mit Eiweißstoffen bzw. Aminosäuren zunutze, um eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften sowie der Konservierung dieser Materialien zu erreichen (5%).

Nach wie vor wird etwa 3% der weltweiten Chromproduktion für die Herstellung von Chrompigmenten genutzt, wobei sowohl Pigmente auf Basis von Cr(III)-Oxid (Grünpigmente) als auch auf Chromatbasis (Gelb-, Orange- und Rotpigmente) verwendet werden. Aufgrund der erhöhten Toxizität von Chromat (siehe Kap. 1.2) gibt es Bestrebungen, Cr in diesen Pigmenten durch andere organische bzw. anorganische Komponenten zu ersetzen.

Weiterhin wird Cr noch in verschiedenen anderen Industriezweigen, wie z.B. in der Phono- und Videotechnik, der Textilindustrie und der chemischen Industrie eingesetzt [5].

1.2 Biologische und toxikologische Wirkung von Chrom

Metalle können für einen Organismus, z.B. eine Pflanze oder ein Tier, essentiell oder „unnötig“ sein. Dabei stören „unbenötigte“ Metalle oft schon im Spurenbereich die Stoffwechselvorgänge und wirken dadurch toxisch, während bei essentiellen Metallen auch infolge eines Mangels Stoffwechselprobleme auftreten können (siehe Abb. 2) [7].

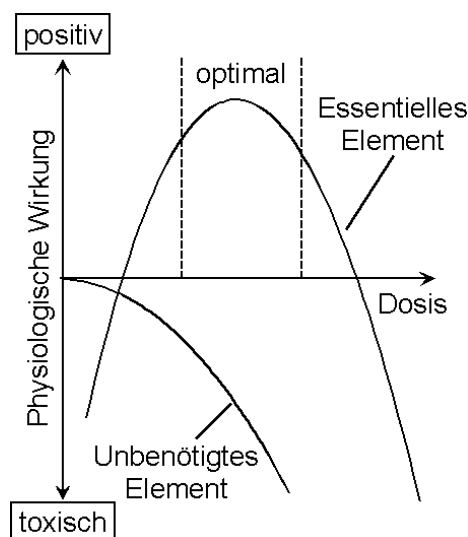


Abb. 2: Dosis-Wirkungs-Beziehung von essentiellen und unbenötigten Elementen [7]

Bei Cr lässt sich die biologische und toxische Relevanz nicht unabhängig von der Wertigkeitsstufe betrachten [5]. Cr kommt hauptsächlich in den Oxidationsstufen III und VI vor [2]. Als Cr(III) gehört Cr in die Gruppe der essentiellen Metalle. So ist es ein wichtiges Glied im Glucose-Stoffwechsel und wahrscheinlich auch für den

Serumcholesterin-Spiegel von Bedeutung. Ein Mangel an Cr(III) kann daher Diabetes und Gewichtsverlust auslösen [6,8]. Cr(VI) dagegen ist sehr toxisch. Cr(VI)-Verbindungen sind nephrotoxisch (nierenschädigend) und starke Hautallergene [9]. Die Wirkung von CrO_4^{2-} auf den menschlichen Organismus ist bei Personen, die in der Cr verarbeitenden Industrie beschäftigt sind, besonders intensiv untersucht worden [10-13]. Enthalten in Stäuben und Aerosolen sind Cr(VI)-Verbindungen Carcinogene der MAK Kategorie III A2. Diese Wirkung ist auf die leichte Resorption von Chromat durch die Zellmembran mit Hilfe von physiologischen Anionencarriern zurückzuführen. Hier spielt die strukturelle Ähnlichkeit des CrO_4^{2-} mit dem PO_4^{3-} bzw. dem SO_4^{2-} eine wichtige Rolle [14,15]. Durch Reduktion des Cr(VI) in der Zelle zu Cr(V) und Cr(III) kann es zum Protein-DNA „cross-linking“ und damit zur Zerstörung der DNA-Information [14,16-19] bzw. zur Ausbildung stabiler Cr(III)-DNA Komplexe (siehe Abb. 3) [20,21] kommen.

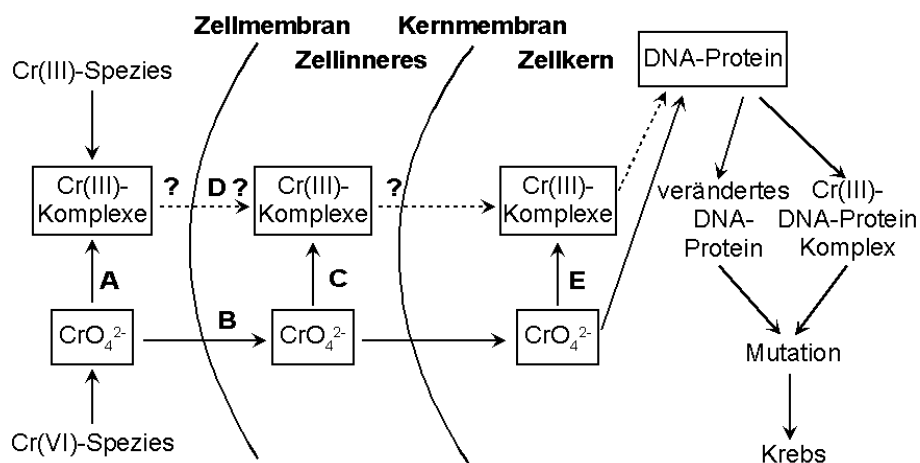


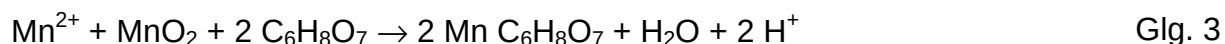
Abb. 3: Mechanismus der Chromresorption [22], A - Reduktion durch Serumproteine, äußere Zellmembran, Erythrozyten usw.; B - Transport durch Diffusion; C - Reduktion durch lösliches Cytoplasma in Mikrosomen; D - Endocytose (bisher nicht nachweisbar); E - Reduktion

Die letalen Dosen (LD_{50}) liegen für Cr(VI)-Verbindungen zwischen 20–400 mg/kg Körpergewicht, bei Cr(III)-Verbindungen zwischen 100–2000 mg/kg [23-25]. Die große Bandbreite der angegebenen Dosen lässt sich durch die Abhängigkeit der toxischen Wirkung von der Löslichkeit der verschiedenen Verbindungen, von der Wasserhärte und vom pH-Wert erklären [5]. Mit zunehmender Härte und steigendem pH-Wert nimmt die Toxizität ab.

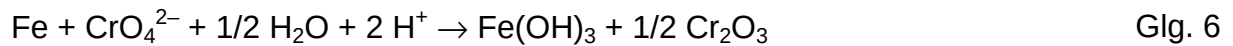
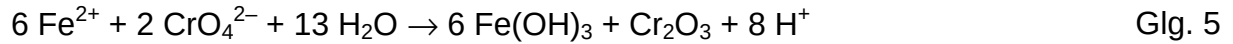
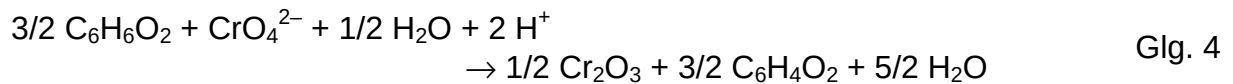
Tab. 2: Halbzellenreaktionen für die Oxidation von Cr und die Reduktion von Mn [28]

Reaktion			log K
Oxidation von Cr			
a	$1/3 \text{CrO}_2^- + 2/3 \text{H}_2\text{O} = 1/3 \text{CrO}_4^{2-} + 4/3 \text{H}^+ + \text{e}^-$		-15,2
b	$1/3 \text{Cr}(\text{OH})_2 + 1/6 \text{H}_2\text{O} = 1/6 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4/3 \text{H}^+ + \text{e}^-$		-18,6
c	$1/3 \text{Cr}^{3+} + 7/6 \text{H}_2\text{O} = 1/6 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7/3 \text{H}^+ + \text{e}^-$		-22,5
d	$1/3 \text{Cr}^{3+} + 4/3 \text{H}_2\text{O} = 1/3 \text{CrO}_4^{2-} + 8/3 \text{H}^+ + \text{e}^-$		-25,0
e	$1/3 \text{Cr}^{3+} + 4/3 \text{H}_2\text{O} = 1/3 \text{HCrO}_4^- + 7/3 \text{H}^+ + \text{e}^-$		-22,8
Reduktion von Mn			
1	$1/2 \text{Mn}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}^+ + \text{e}^- = 3/2 \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$		+30,7
2	$\text{MnOOH} + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$		+26,1
3	$1/2 \text{Mn}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$		+24,4
4	$1/2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- = 1/2 \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$		+21,8

Bei einem Überschuss an Citrat kann durch eine Reaktion von Mn(II) und Mn(IV) nach Glg. 3 radikales Mn(III) entstehen, wodurch die weitere Oxidation von Cr(III) behindert wird.



Das bei der Oxidation von Cr(III) entstehende Cr(VI) liegt in der Regel als CrO_4^{2-} vor, welches leicht mobilisiert werden kann und so über das Grundwasser in die Nahrungskette gelangen kann. Der leicht mobilisierbare Anteil an Cr(VI) ist stark vom pH und der Konzentration an Al bzw. Fe im Boden abhängig. Dabei er mit zunehmenden pH, sowie bei hohen Fe bzw. Al-Konzentrationen zunehmend geringer. Die Reduktion des Cr(VI) wird in der Regel durch die organische Bodenmatrix photochemisch oder unter Einfluss von Elektronendonatoren wie z.B. Fe(II) oder elementares Fe initiiert. Bei der organischen Bodenmatrix sind besonders Huminsäuren für den Cr(VI)-Abbau verantwortlich [36,37]. Mögliche Abbaureaktionen werden durch Glg. 4 - Glg. 6 dargestellt [38].



Die Reaktionen laufen bevorzugt bei pH-Werten <6 ab. Bei höheren pH-Werten werden sowohl die Oxidation als auch die Reduktion unterdrückt.

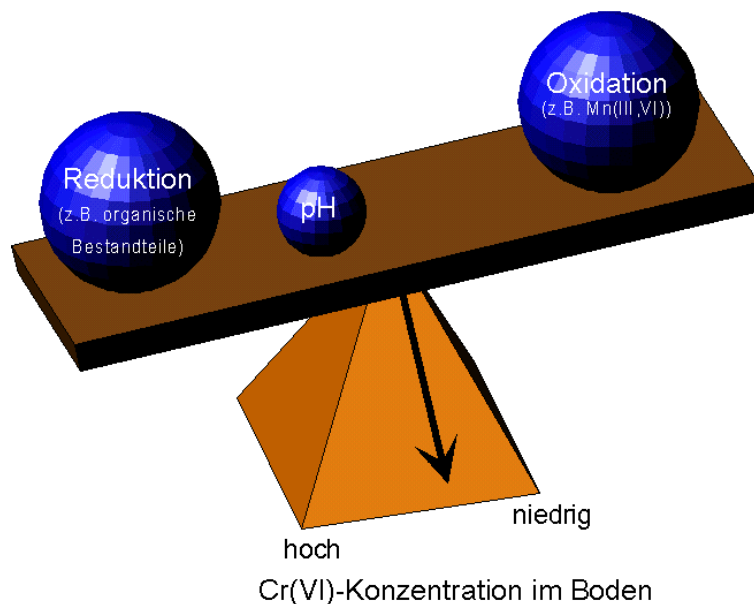


Abb. 5: Redoxverhalten von Cr(VI) in Böden (nach Ref. [38])

Der Einfluss des pH-Wertes auf Oxidationen bzw. Reduktionen und somit auf die Anwesenheit von Cr(VI) in Böden ist wie in Abb. 5 dargestellt stark von den im Boden anwesenden Bestandteilen abhängig.

Das bei der Reduktion von Cr(VI) entstandene Cr^{3+} Ion ist nur in stark sauren Böden leicht mobilisierbar. Bei höheren pH-Werten kommt es zur Bildung von Komplexen mit organischen Bodenbestandteilen, sowie von Hydroxiden oder polymeren Strukturen. Insgesamt betrachtet ist der Redoxkreislauf von Cr kinetisch eher als träge zu bezeichnen.

1.4 Speziation von Chrom

Nach *Florence* [39] bezeichnet man mit Speziation die Bestimmung der physikalischen oder chemischen Form, bzw. den Bindungszustand eines Elementes. Die Speziation ist essentiell, um z.B. Abläufe von Reaktionen in der Atmosphäre zu verstehen (z.B. Oxidation des SO_2) oder festzustellen, ob ein Element in einer toxischen Form vorliegt (z.B. Cr(III)/Cr(VI) oder anorganische/organische Hg-Verbindungen). Außerdem ergeben sich Aufschlüsse über den biologischen und geochemischen Kreislauf der Elemente in der Natur [40,41]. Die Speziation ist daher heute ein wichtiger Bereich der analytischen Chemie.

Im Allgemeinen erfolgt die wertigkeitsspezifische quantitative Bestimmung von Cr so, dass in einem ersten Schritt eine der Spezies bestimmt wird und die Bestimmung der anderen Spezies dann über die Cr-Gesamtkonzentration erfolgt. So wird nach dem „Deutschen Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung“ (DIN 38405) [42] eine spektralphotometrische Bestimmung von Cr(VI) nach Überführen des Chromats in das 1,5-Diphenylcarbazon durchgeführt und Cr(III) nach Oxidation auf die gleiche Weise über die Cr-Gesamtkonzentration bestimmt. Darüber hinaus wurden in den letzten Jahren eine Vielzahl weiterer Methoden zur Speziation von Cr erarbeitet [5,40,43-47]. Chromatographische, elektrochemische und Extraktionsverfahren sowie Mitfällungsreaktionen sind am weitesten verbreitet, wobei außer bei den elektrochemischen Verfahren die Bestimmung z.B. mittels AAS, ICP-OES, ICP-MS oder spektralphotometrischen Methoden erfolgen muss.

1.4.1 Mitfällungsreaktionen

Mitfällungsverfahren bieten durch ihren hohen Anreicherungsfaktor von 2-3 Größenordnungen nicht nur für die Speziesanalyse sondern auch für die Ultrapurenanalyse günstige Voraussetzungen [5]. Da sie durchweg im mittleren pH-Bereich angewendet werden, ist die Gefahr der Änderung der Speziesinformation durch Redoxreaktionen relativ gering. Der Anwendungsschwerpunkt liegt daher im Ultrapurenbereich z.B. bei der Analyse von Meer- und Oberflächenwässern [48-53]. Es werden Nachweisgrenzen im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich erreicht.

In den häufigsten Fällen wird nach der selektiven Abtrennung der einen Cr-Spezies, die andere über Differenzmessung aus der Cr-Gesamtkonzentration ermittelt. Es

werden sowohl Verfahren zur Abtrennung von Cr(III) [48-50,52,53] als auch von Cr(VI) [51] beschrieben.

Die Abtrennung von Cr(III) erfolgt über die Mitfällung an voluminösen Hydroxiden, wobei neben Fe(III)-Hydroxid auch Al-, oder La-Hydroxid verwendet wird. Dagegen erfolgt die Mitfällung von Cr(VI) an schwerlöslichen Sulfaten, wie z.B. Ba- oder Pb-Sulfat [5]. Nach Auflösen des Niederschlages erfolgt die Bestimmung mit der AAS, ICP-OES oder Spektralphotometrie.

1.4.2 Elektrochemische Verfahren

Die Verbindungen von Cr(III) und (VI) unterscheiden sich elektrochemisch deutlich, daher besteht die Möglichkeit der wertigkeitsspezifischen Bestimmung. Aus der Gesamtheit der elektrochemischen Methoden [39] wird hauptsächlich die Adsorptions-Differential-Puls-Voltammetrie [54-60] eingesetzt. Für Cr-Bestimmungen in Meeres- oder Oberflächenwasser sind die Verfahren mit tropfender Hg-Elektrode besonders geeignet, weil ständig mit erneuerter Elektrodenoberfläche gearbeitet wird. Sie sind in ihrem Anwendungsbereich sehr flexibel, so dass die Messbedingungen optimal auf die Matrix der vorhandenen Proben abgestimmt werden kann. Es besteht die Möglichkeit, die Bestimmung bei einem mittleren pH-Wert durchzuführen und so die Gefahr einer Wertigkeitsveränderung durch Redoxreaktionen zu minimieren. Die Nachweisgrenze liegt bei diesen Verfahren im unteren µg/L-Bereich [56], sie sind aber oft sehr störanfällig.

1.4.3 Chromatographische Verfahren

In der Spurenanalyse für Cr nehmen chromatographische Methoden nicht nur wegen ihres guten Nachweisvermögens (unterer µg/L-Bereich) sondern auch wegen der Möglichkeit der Speziesbestimmung einen hohen Stellenwert ein.

1.4.3.1 Gaschromatographie

Zur gaschromatographischen Bestimmung von Cr werden hauptsächlich Komplexe mit β-Diketonen verwendet. Hier zeichnet sich besonders Trifluoracetylacetonat durch hohen Dampfdruck, Sublimierbarkeit und gute Löslichkeit in unpolaren, organischen Lösungsmitteln aus [61-65]. Weiterhin ist über die Dithioat-Komplexe

von Cr eine gaschromatographische Trennung möglich. Bei dieser Vorgehensweise wird meist von Bis(trifluorethyl)dithiocarbamat als Komplexbildner Gebrauch gemacht, da hier die Bildung eines sauerstoffhaltigen Cr(III)-Chelates als Nebenprodukt vermieden wird [66]. Bei diesem Verfahren ist eine Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel bzw. die Isolierung durch Sorption an einer festen Phase (z.B. C₁₈-Säule) notwendig [67,68].

Bei beiden Methoden besteht aufgrund der langen Reaktionszeit bei hohen Temperaturen die Gefahr der Veränderung der Spezieszusammensetzung durch Redoxreaktionen mit Matrixbestandteilen.

Die gaschromatographische Bestimmung von Cr findet hauptsächlich in der Wasseranalyse und bei der Analyse von biologischem Material (z.B. Blut, Urin) Anwendung [5,63,64,69]. Die Nachweisgrenzen liegen im unteren µg/L-Bereich. Bei der Bestimmung werden häufig Elektroneneinfang- (ECD) oder Flammenionisationsdetektoren (FID) eingesetzt.

1.4.3.2 Flüssigkeitschromatographie

Bei der flüssigkeitschromatographischen Bestimmung von Cr mit der Ionenchromatographie (IC) und der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) ist die Variationsbreite größer als bei der Gaschromatographie [5].

1.4.3.2.1 Ionenaustauschchromatographie

Bei der Ionenchromatographie wird in den häufigsten Fällen mit Anionenaustauschern gearbeitet, an denen das zweifach negativ geladene Chromat-Ion sorbiert wird, wogegen Cr(III) ungehindert durch die Säule gelangt. Auf der Basis seiner Größe wird es dabei von den meisten anderen Ionen abgetrennt. Als Laufmittel dient im Normalfall eine verdünnte Lösung von Natriumcarbonat, wobei zur Detektion und Bestimmung die Leitfähigkeit gemessen wird. Die Nachweisgrenze liegt im unteren mg/L-Bereich [5,70,71]. Weiterhin werden auch neutrale Elutionsmittel wie Kaliumphthalat- oder Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS)-HCl eingesetzt [72], wobei dann die Gefahr von Redoxreaktionen nahezu ausgeschlossen werden kann. Diese Bedingungen sind für die wertigkeitsspezifische Bestimmung von großer Bedeutung. Durch den Einsatz empfindlicherer Detektionsmethoden wie der FAAS oder der Chemilumineszenz lassen sich

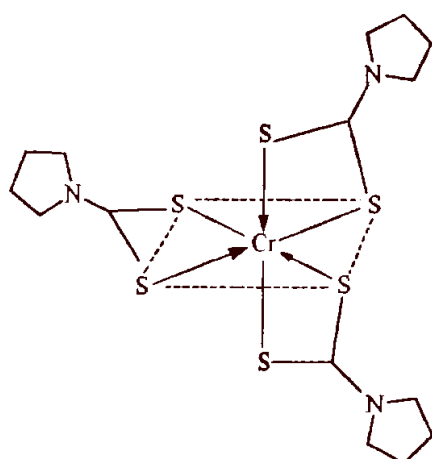
Nachweisgrenzen bis in den unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich erzielen [73-77]. Auch durch den Einsatz einer Nachsäulenderivatisierung des Cr(VI) mit Diphenylcarbazid in Verbindung mit einer spektralphotometrischen Bestimmung lassen sich Nachweisgrenzen im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich erzielen [78].

Die ionenchromatographische Bestimmung von Cr wurde bereits bei der Wasser- und Abwasseranalyse als auch bei der Analyse von Additiven für Bohrflüssigkeiten und Extrakten von Schweißstäuben verwendet [5].

1.4.3.2.2 Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC)

Bei der HPLC besteht die stationäre Phase aus nichtionischen Materialien. Je nachdem, ob eine polare oder unpolare Phase benötigt wird, verwendet man Aluminiumoxid, Kieselgel oder chemisch modifizierte Kieselgele. Die letztgenannte Art der Chromatographie wird auch als Chromatographie in der Umkehrphase („Reversed-Phase“) bezeichnet. Hier werden geeignete Basiskieselgele mit Alkoxy- oder Chlorsilanen behandelt, welche einen hydrophoben Alkylrest z.B. n-Octadecyl (C_{18}), n-Octyl (C_8) oder Ethyl (C_2) haben [79]. Als mobile Phase werden Acetonitril-, Tetrahydrofuran-, bzw. Methanol-Wasser-Gemische verwendet. Zur Detektion und Bestimmung können die UV-Spektralphotometrie, neuerdings auch unter Einsatz eines Diodenarrays, die Fluorimetrie, oder auch elementspezifische Methoden wie die Atomspektrometrie (ICP-MS, ICP-OES, AAS) oder die Elektrochemie eingesetzt werden.

(a)



(b)

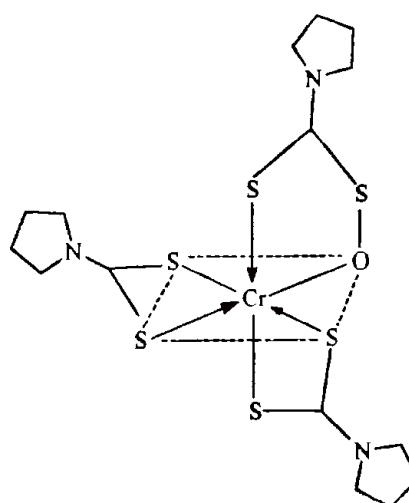


Abb. 6: Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von APDC mit Cr(III) (a) und Cr(VI) (b) (siehe auch Glg. 8 - Glg. 10)

Die Cr-Bestimmung mit der RP-HPLC erfordert eine Umsetzung der Cr-Spezies mit Komplexbildnern, die eine Retention auf der stationären Phase ermöglichen. Hierfür können 8-Hydroxy-Quinolin [80], Pyridazol-Derivate [81], Tropolon-Derivate [82] oder EDTA [83] verwendet werden. Die häufigste Anwendung haben jedoch Dithiocarbamate gefunden. Während die Umsetzung mit Cr(VI) in einem pH-Bereich von <4,5 schon bei Raumtemperatur gelingt, muss für die Umsetzung von Cr(III) das Reaktionsgemisch einige Zeit erwärmt werden [80,84-88]. Die Strukturen der Umsetzungsprodukte von Cr(III) und Cr(VI) mit APDC sind in Abb. 6 wiedergegeben. In der vorliegenden Arbeit wird die Bestimmung von Cr mit Hilfe seiner APDC-Komplexe durchgeführt.

1.4.4 Extraktionsverfahren

Extraktionsverfahren sind die am meisten verwendeten Anreicherungsverfahren bei der Analyse umweltrelevanter Proben. Sie werden verwendet, um den Analyten von der Matrix abzutrennen und eine nachweis- und bestimmbare Konzentration zu erreichen. Die beiden wichtigsten Verfahren für die Speziesanalyse sind die flüssig-flüssig Verteilung (LLE) und die Festphasenextraktion (SPE) [89].

1.4.4.1 Flüssig-flüssig Verteilung

Bei der Trennung von Cr(VI) und Cr(III) Spezies können eine Reihe von Komplexbildnern eingesetzt werden. Am wichtigsten sind die Dithiocarbamatderivate wie z.B. Ammonium-Diethyldithiocarbamat (DDTC) und Ammonium-Pyrrolidindithioat (APDC), aber auch 8-Hydroxy-Quinolin und flüssige Anionenaustauscher wie Amberlite LA-2. Als Extraktionsmittel kann Methylisobutylketon (MIBK) oder Chloroform verwendet werden [47,52,89-93]. Die Bestimmung einer Spezies kann dann z.B. mit Hilfe der FAAS geschehen, wobei die andere Spezies aus der Differenz zur Gesamtkonzentration an Cr ermittelt wird. Die Nachweisgrenzen bei LLE-Verfahren liegen im 0,01 µg/L-Bereich.

Eine simultane Bestimmung von Cr(III) und Cr(VI) Spezies in wässrigen Proben ist möglich, indem die Reaktion der Cr-Spezies bei anderen Bedingungen (pH 4,5-5,5; 60-80°C; 20 min Reaktionszeit) durchgeführt wird und die beiden gebildeten Cr-Komplexe nach ihrer Extraktion chromatographisch getrennt werden [88,94].

1.4.4.2 Festphasenextraktion

In den letzten Jahren hat sich die SPE zum wirkungsvollen Verfahren bei der Speziesanalyse entwickelt. Der Nachteil der geringeren Anreicherungsfaktoren gegenüber der LLE wird durch die einfachere Handhabung, die Möglichkeit zur Automation und den geringeren Lösungsmittelverbrauch kompensiert [89,95].

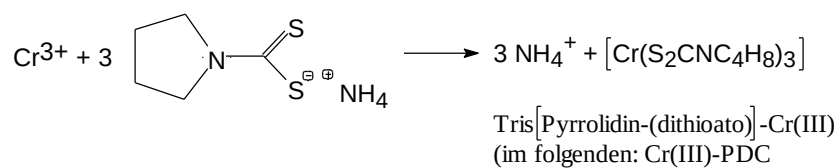
Ähnlich wie bei der LLE werden Verfahren beschrieben, bei denen Cr(VI)-Verbindungen extrahiert und Cr(III)-Verbindungen nach Oxidation über die Gesamtkonzentration an Cr bestimmt werden. Hier werden Polymerharze als Sorbat eingesetzt, an welche Poly(dithiocarbamat)- bzw. Poly(acrylamidoxim)-derivate gebunden sind. Die Komplexierung geschieht hier direkt während der Adsorption auf dem Extraktionsmedium [96]. So kann Cr(III) durch Adsorption an Silika-Pulver (z.B. LiChrosorb Si 60, Fa. Merck) angereichert und nach Oxidation unter Einsatz von UV-Strahlung eluiert werden [54].

Weiterhin werden Verfahren beschrieben, bei denen sowohl Cr(VI) als auch Cr(III)-Verbindungen extrahiert werden. Hierzu werden die schon bei den chromatographischen Verfahren und der LLE eingesetzten Komplexbildner verwendet. Als Festphasen werden makroporöse Polystyren-divenylbenzol-Harze [48] oder andere bei der Chromatographie übliche Materialien verwendet. Dazu gehören sowohl Ionenaustauscher als auch Umkehrphasen wie n-Octadecyl-, n-Octyl- oder Phenyl-Kieselgele [97,98].

Für die Detektion und Bestimmung werden die AAS, elektrochemische Methoden oder die Spektralphotometrie nach Trennung der Chromspezies mit Hilfe der HPLC eingesetzt. Die Nachweisgrenzen liegen im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich.

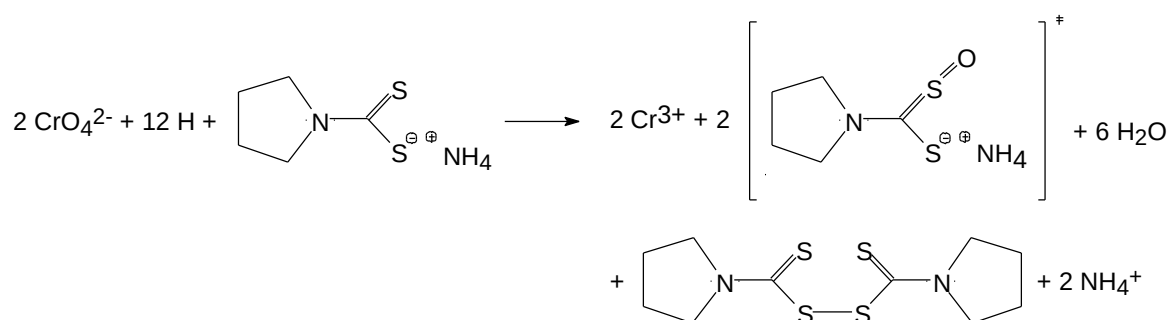
1.5 Komplexbildung mit APDC

Bei der Reaktion von Cr(III) mit APDC (Glg. 7) entsteht als einziges Produkt Tris[Pyrrolidin-(dithioato)]-Cr(III). Die Bildung dieses Produktes wird in Abb. 6a wiedergegeben. Im folgenden wird es als Cr(III)-PDC bezeichnet.

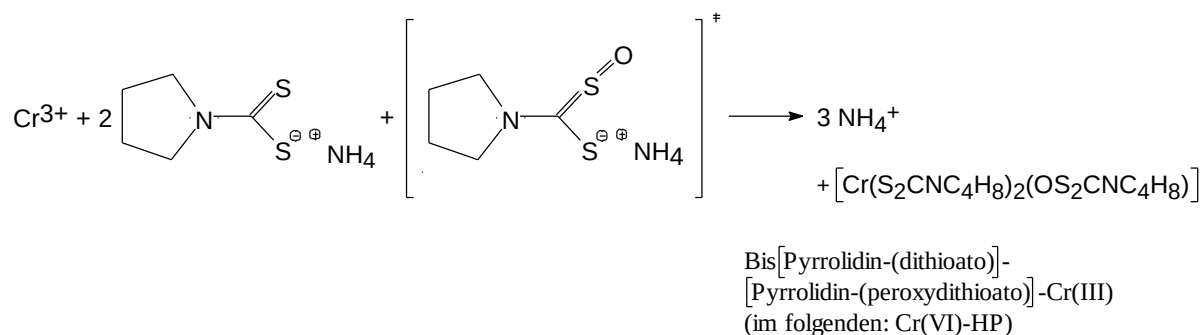


Glg. 7

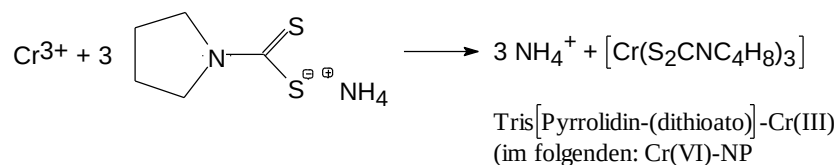
Dahingegen reagieren Verbindungen von Cr(VI) mit APDC zu zwei verschiedenen Produkten. Neben dem Hauptprodukt Bis[Pyrrrolidin-(dithioato)]-[Pyrrrolidin-(peroxydithioato)]-Cr(III) (Abb. 6b) entsteht noch ein Nebenprodukt, welches dem Reaktionsprodukt aus Cr(III) mit APDC entspricht (Glg. 8 - Glg. 10) [80,87].



Glg. 8



Glg. 9



Glg. 10

1.6 Eigenschaften von Böden

Unter einem Boden wird die oberste Schicht der Erdrinde verstanden, in der Verwitterungsvorgänge ablaufen [99]. Er bedeckt unverändertes Gestein, welches in der Regel nur im Gebirge zutage tritt, wo die verwitternden Teilchen durch den Regen vom felsigen Untergrund erodiert werden. Die Dicke der Bodenschicht kann mehrere Meter bis über 600 m in fruchtbaren Tiefebene, Deltas oder Tälern betragen. An Berghängen beträgt die Schichtdicke dagegen oft nur wenige cm. Die Gesteine der Erdkruste bilden die anorganische Hauptbestandteile der Böden und sind die primäre Quelle der meisten Pflanzennährstoffe. Der größte Anteil an der Erdkruste entfällt mit 42,6% auf basische Magmatite. Diese bestehen zu 80% aus Silikaten, aber auch aus sogenannten Schwermineralien wie Apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$), Ilmenit (FeTiO_3), Titanit (CaTiSiO_5) oder Magnetit (Fe_3O_4). An den Silikaten haben Feldspäte wie der Kalifeldspat (KAlSi_3O_8), der Natronfeldspat ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) oder verschiedene Kalknatronfeldspäte mit 64% den größten Anteil. In Sedimenten treten neben diesen magmatisch bzw. metamorph gebildeten Mineralien auch durch Verwitterung entstandene Sekundärmineralien auf. Eine wichtige Gruppe hiervon sind die Tonminerale, wie das Kaolinit ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$) oder das Hydromuskovit ($\text{K}_{<1}\text{Al}_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), sowie die Oxide bzw. Hydroxide von Si, Al, Fe und Mn. Weiterhin sind Carbonatgesteine, wie der Calcit (CaCO_3) oder der Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) oder Gipsgesteine, wie Anhydrit (CaSO_4), Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Baryt (BaSO_4), wichtig als Bestandteile der Erdkruste [100]. Eine Übersicht über die Gesteinsbestandteile, die Mineralbestandteile und der Chemie der Erdkruste wird in Tab. 3 gegeben.

Während es in tiefen Gesteinslagen mit mehr als 7 km Gesteinsauflastung bei Temperaturen zwischen 200°C und 700°C sowie Drücken von 200 MPa bis 1 GPa zur Verfestigung der Gesteine durch Metamorphose kommt, trägt an der Oberfläche der Erdkruste hauptsächlich die Verwitterung zur Umwandlung der Gesteine bei. Beide Vorgänge haben daher einen wichtigen Anteil an der Bodenentwicklung.

Zu der Verwitterung tragen neben physikalischen und chemischen Prozessen auch biochemische Vorgänge bei. Unter physikalischer Verwitterung versteht man solche Prozesse, bei denen die Gesteine und Mineralien in kleine Teilchen zerfallen, ohne dass sich ihre chemische Zusammensetzung ändert. An der physikalischen Verwitterung können Eis- und Salzsprengung, aber auch Temperatursprengung und

der Zerfall durch Druckentlastung einen Anteil haben. Bei der chemischen Verwitterung treten eine Reihe von chemischen Reaktionen auf, die an der Oberfläche der Gesteine und Mineralien ablaufen und zu einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung führen. Hierbei spielt neben O auch das H₂O eine entscheidende Rolle.

Tab. 3: Gesteinsbestandteile, Mineralbestandteile und Chemie der Erdkruste
(Masse $28,5 \cdot 10^{24}$ g) [100]

Gesteinsbestandteile	Mineralbestandteile		Oxide		Chemie der Erdkruste			
	[Vol.-%]		[Vol.-%]		[Gew.-%]		[Gew.-%]	[Vol.-%]
Granite	10,4	Quarz	12	SiO ₂	57,6	O	47,0	88,2
Granodiorite, Diorite u. Syenite	11,6	K-Feldspäte	12	Al ₂ O ₃	15,3	Si	26,9	0,32
Basalte, Gabbros u.a. basische Magmatite	42,6	Plagioklase	39	Fe ₂ O ₃	2,5	Al	8,1	0,55
Sande u. Sandsteine	1,7	Glimmer	5	FeO	4,3	Fe ³⁺	1,8	0,32
Tone und Tonschiefer	4,2	Amphibole	5	MgO	3,9	Fe ²⁺	3,3	1,08
Carbonatgesteine	2,0	Pyroxene	11	CaO	7,0	Mg	2,3	0,60
Gneise	21,4	Olivine	3	Na ₂ O	2,9	Ca	5,0	3,42
Kristalline Schiefer	5,1	Tonminerale	4,6	K ₂ O	2,3	Na	2,1	1,55
Marmor	0,9	Calcit u. Dolomit	2,0	TiO ₂	0,8	K	1,9	3,49
		Magnetit	1,5	CO ₂	1,4			
		Andere Minerale	4,9	H ₂ O	1,4			
				MnO	0,16			
				P ₂ O ₅	0,22			

Die Wirkung des H₂O wird durch die Anwesenheit von anorganischen bzw. organischen Säuren verstärkt. Durch deren Einwirkung werden neben den leichtlöslichen Mineralien auch schwerlösliche Silikate zerlegt. Weiterhin sind die Oxidation von Fe²⁺ und Mn²⁺, sowie die Komplexierung von Al, Fe, Mn und anderen Schwermetallen durch Citrat oder Huminstoffe wichtige Prozesse bei der chemischen

Verwitterung. Für die biochemische Verwitterung ist die Umsetzung der Gesteine und Mineralien durch Pflanzenwurzeln und niedere Vertreter der Bodenflora wie Bakterien, Algen und Pilze wichtig.

Infolge der vorgestellten Prozesse stellen sich Böden als Gemische aus verschiedenen Mineralkörnern, Gesteinsstücken und anderen Bestandteilen mit unterschiedlichster Größe und Form dar. Daher werden Böden aufgrund ihrer Korngrößenzusammensetzung in verschiedene Klassen eingeteilt. In Tab. 4 ist die Einteilung nach den Korngrößenfraktionen, wie sie in Deutschland gebräuchlich ist, wiedergegeben [101]. Kornfraktionen unterhalb von 2 mm Korngröße werden als 'Feinboden', Kornfraktionen mit Korngrößen von mehr als 2 mm als 'Grobboden' bzw. 'Bodenskelett' bezeichnet.

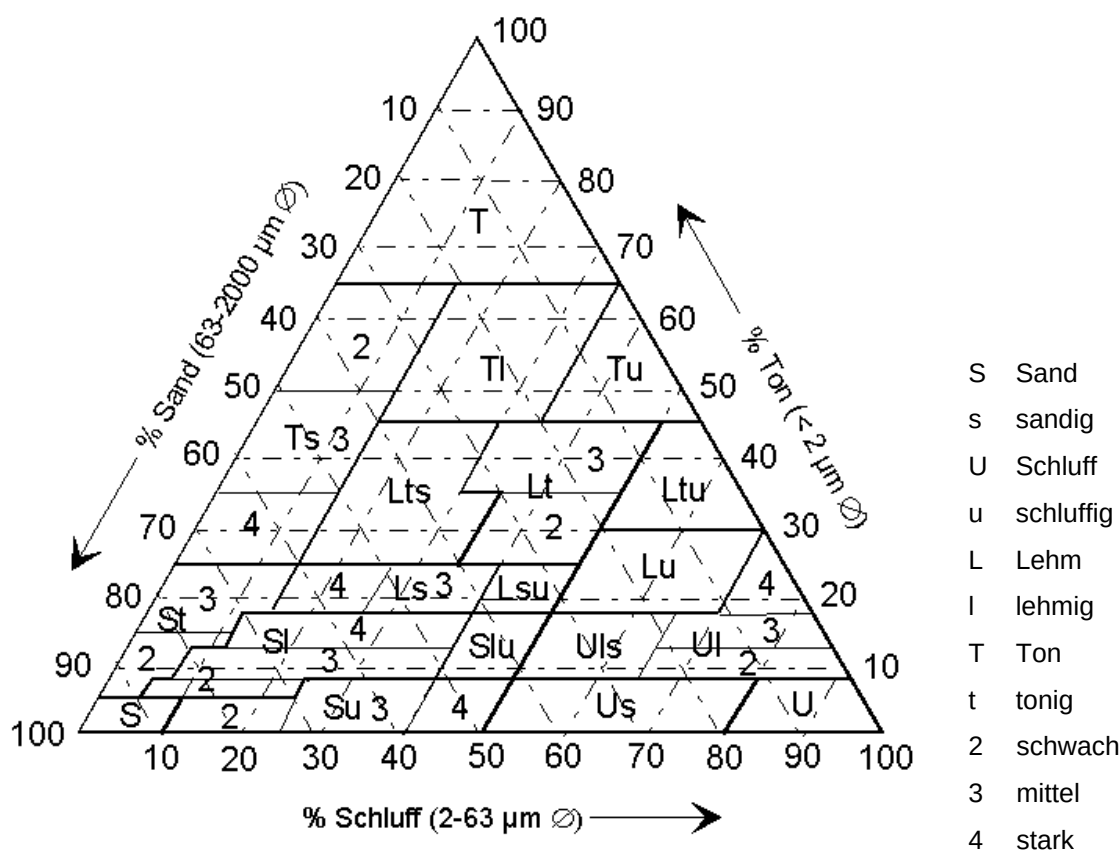


Abb. 7: Bodenarten eines Feinbodens nach DIN 4220

Je nach Anteil der Kornfraktionen Sand, Schluff und Ton spricht man von verschiedenen Bodenarten. Diese werden mit den Symbolen S für Sand, U für Schluff und T für Ton bezeichnet. Zudem enthalten alle Bodenarten nennenswerte Anteile von Lehm (L). Die verschiedenen Bodenarten lassen sich anhand eines

Dreieckkoordinatensystems nach DIN 4220, wie es in Abb. 7 wiedergegeben wird, klassifizieren. Dabei werden die Hauptkornfraktion mit Hilfe von Großbuchstaben (S, U, T, L) und die Nebenkornfraktion mittels Kleinbuchstaben angegeben.

Tab. 4: Charakterisierung von Böden auf der Basis ihrer Korngröße [101]

Boden	Symbol	Korngröße
Ton	T	< 2 μm
Schluff	U	2 - 63 μm
Sand	S	63 – 2000 μm
Kies	G	2 - 63 mm
Steine (gerundet = Geröll)	X	63 – 200 mm
Blöcke		> 200 mm

Darüber hinaus lassen sich den Kornfraktionen Sand Schluff und Ton auch verschiedene Mineralien zuordnen. Während der Sand zum großen Teil aus Magmatiten wie z.B. Quarz besteht, vergrößert sich bei den Kornfraktionen Schluff und Ton der Anteil an Verwitterungsprodukten bis nahezu 100%. Die Verteilung der Mineralien auf die verschiedenen Kornfraktionen wird in Abb. 8 wiedergegeben.

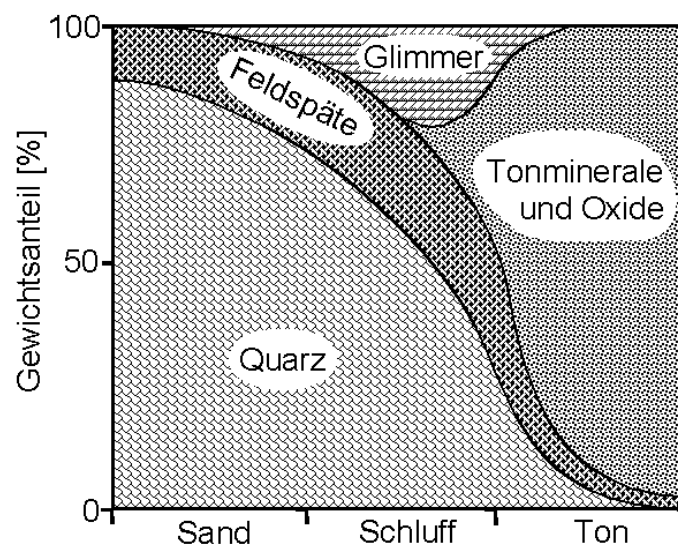


Abb. 8: Zuordnung der wichtigsten Mineralien zu den verschiedenen Kornfraktionen von Böden

2 Verwendete Methoden

2.1 Probennahme und -aufbewahrung

Die Probennahme ist der erste Schritt bei der Durchführung einer Analyse. Von ihr hängt in besonderem Maße die Zuverlässigkeit und Richtigkeit der Analyseergebnisse ab. Wie in Abb. 9 dargestellt, ist der Analysenfehler, der durch eine falsche Probennahme hervorgerufen wird, häufig um ein vielfaches größer als der der Analyse selbst. Eine Ermittlung des Probennahmefehlers ist in der Regel nicht möglich, so dass er bei der Berechnung des Analyseergebnisses häufig keine Berücksichtigung findet.

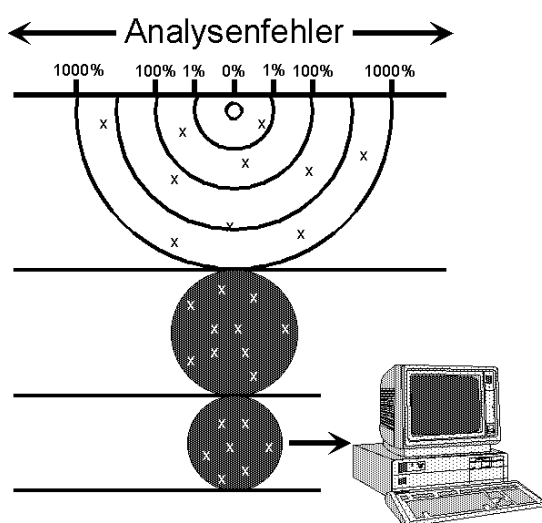


Abb. 9: Fehlerquellen bei Analysen, nach Ref. [102]

Bei der Probennahme wird aus einer großen Menge eines Analysengutes eine repräsentative Teilprobe entnommen und aus dieser, wie in Abb. 10 wiedergegeben, eine Probenmenge im Grammbereich entnommen. Dabei ist es wichtig, dass das Untersuchungsmaterial seine primäre Zusammensetzung behält. Bei der Speziesanalyse muss die Probennahme zusätzlich an den Analyten und die Matrix angepasst werden. Der Grundgedanke der Erhaltung der Speziesinformation ist bei der Probennahme immer zu berücksichtigen. Dies bedeutet, dass Gleichgewichte z.B. zwischen flüssigen und festen Phasen nicht gestört werden dürfen [103]. Der

Umfang der Beprobung sowie Angaben zur Beprobungstiefe sind für Böden z.B. in der „Verordnung zur Durchführung des Bundes-Bodenschutzgesetzes (Bodenschutz- und Altlastenverordnung - BodSchV)“ [104] bzw. in der „Klärschlammverordnung (AbfKlärV)“ [105] beschrieben.

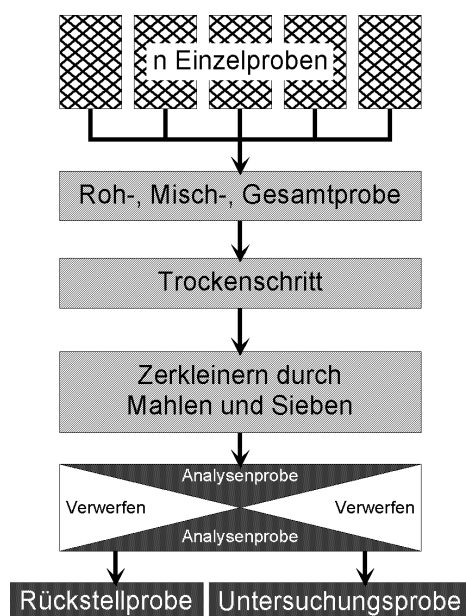


Abb. 10: Schema für die Probennahme bei festen Stoffen

Die Stabilisierung einer Probe kann auf unterschiedliche Art erreicht werden. Eine universell anwendbare Konservierungsmethode gibt es aber nicht, da sie immer auf die jeweiligen Probenbestandteile und die zu bestimmenden Inhaltsstoffe abgestimmt werden muss. Allgemein kann man zwischen physikalischen (Tiefgefrieren) und chemischen Konservierungsmethoden (Zusatz von Säuren, Laugen, Hg(II)-Chlorid oder Chloroform) unterscheiden. Die genannten chemischen Methoden zielen darauf ab, bei realen Proben z.B. aus dem Umweltbereich eventuelle Störungen und Veränderungen der Proben durch Mikroorganismen zu unterbinden. Da die meisten chemischen Reaktionen in ihrer Geschwindigkeit von der Temperatur abhängen, scheint die Methode des Tiefgefrierens am besten geeignet zu sein, weil so ohne Zusatz weiterer Chemikalien oft auf einfache Weise eine Konservierung erreicht werden kann [102].

2.2 Probenvorbereitung

Gerade bei Elementspeziesanalysen (ESA) spielt die richtige Probenvorbereitung eine wichtige Rolle. Hier kann eine unzureichende Probenbehandlung leicht zu

einer Zerstörung bzw. Verfälschung der Speziesinformation und somit zu unrichtigen Ergebnissen führen. Das Ziel der Probenvorbereitung ist es, den zu bestimmenden Analyten vollständig von der Matrix zu isolieren und in einen gelösten Zustand zu überführen, da in der Regel erst dann eine richtige Bestimmung des Analyten erfolgen kann. Dabei kann es sich bei dem Analyten um die Gesamtkonzentration eines Elementes, der lösliche Anteil oder aber auch um den Anteil einer Verbindung, in der das Element in einer bestimmten Oxidationsstufe vorkommt, handeln. Somit muss die Probenvorbereitung genau auf die Aufgabenstellung abgestimmt sein. Hierfür stehen mittlerweile eine Vielzahl an Aufschluss-, Auslaugungs- und Extraktionstechniken zur Verfügung.

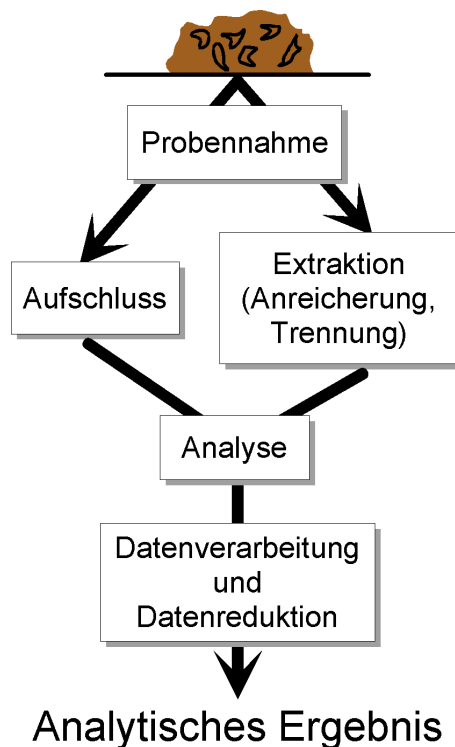


Abb. 11: Schematische Darstellung eines Verbundverfahrens

Sie bilden einen wesentlichen Bestandteil von Verbundverfahren und bergen gerade beim Arbeiten im Spurenbereich ein großes Fehlerrisiko. In Abb. 11 ist die Eingliederung der Probenvorbereitung in die Verbundverfahren schematisch dargestellt.

2.2.1 Aufschlussverfahren

Ziel eines Aufschlusses ist die vollständige Auflösung des festen Probenmaterials, sowie die Oxidation und Mineralisierung der organischen Matrix. In der erhaltenen

klaren Aufschlusslösung liegen die Elemente nur in ionischer Form vor. Dabei tritt allerdings eine vollständige Zerstörung der Speziesinformationen des Analyten auf. In der ESA spielen Totalaufschlüsse deshalb nur eine untergeordnete Rolle z.B. zur Bestimmung der Wiederfindungsrate oder zur subtraktiven Bestimmung einer Spezies eines Analyten. Das weit gefächerte Einsatzgebiet von Aufschlussverfahren erstreckt sich von der Spurenelementbestimmung in Lebensmitteln, geogenen oder anthropogenen Proben [106-108] bis hin zur Bestimmung der Bestandteile in modernen Werkstoffen [109].

Beim Totalaufschluss einer Probe muss das Verfahren daher direkt auf die jeweilige Matrix angepasst werden. So ist der Aufschluss von Böden und Sedimenten aufgrund der silikatischen Matrix z.B. nur mit HF in Verbindung mit anderen Säuren wie HNO_3 , HCl oder HClO_4 [110-114] zu erreichen, wogegen für pflanzliche und tierische Proben ein Aufschluss allein mit HNO_3 [115-118] oder HNO_3 in Verbindung mit HCl [119-123] oder H_2O_2 [124-127] bereits für eine vollständige Mineralisierung ausreicht. Bei der Entwicklung dieser Verfahren sollte zudem auf die von *Knapp* [128] aufgezeigten Punkte,

- Verminderung von systematischen Fehlern,
- Verbesserung der Nachweisgrenze,
- Sicherheit,
- Umweltschutz,
- Qualitätskontrolle und
- Automatisierbarkeit

geachtet werden. Daraus ergibt sich, dass der Einsatz von geschlossenen Aufschlussystemen in Verbindung mit geringen Säuremengen dem offenen Säureaufschluss oder Schmelzaufschluss in der Regel vorzuziehen ist. Bei diesen geschlossenen Systemen können die Proben je nach Gefäßmaterial und Aufschlussverfahren bei 200-320°C und Drücken bis zu 100 bar aufgeschlossen werden. Die Energiezuführung kann entweder konventionell im Heizblock oder mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung erfolgen. Im letzteren Fall wird ein Gemisch aus Probenmaterial und Aufschlussäuren Mikrowellen mit einer Frequenz von 2,45 GHz ($\lambda = 12 \text{ cm}$) ausgesetzt. Die Energieübertragung geschieht über die Bewegung der Ionen im elektromagnetischen Feld und durch die Rotation von Dipolen. Die

Effektivität dieser Wechselwirkung wird durch den Dissipationsfaktor δ , der sich aus dem dielektrischen Verlust ϵ'' und der Dielektrizitätskonstante ϵ' errechnen lässt, beschrieben [129]:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{Glg. 11}$$

Ein hoher Dissipationsfaktor geht somit mit einem großen dielektrischen Verlust, dem Verhältnis von eingestrahelter zu absorbierte elektromagnetischen Strahlung, einher. Dadurch wird eine schnelle und effektive Aufheizung des Materials erreicht. In Tab. 5 sind die Dissipationsfaktoren verschiedener Materialien und Lösungsmitteln wiedergegeben.

Tab. 5: Dissipationsfaktoren ausgewählter Materialien und Lösungsmitteln für Mikrowellenstrahlung bei einer Frequenz von 3000 MHz [129]

Eigenschaft	Material	$\tan \delta$	Wechselwirkung
reflektierend	Metalle Legierungen		Mikrowellenstrahlung wird reflektiert, keine Aufheizung
transparent	Quarzglas	6	Mikrowellenstrahlung penetriert das Material, keine Aufheizung
	Polyethylen	23	
	PTFE	17	
	PFA	15	
absorbierend	Wasser	15700	Mikrowellenstrahlung wird stark absorbiert, starke Aufheizung
	Schwefelsäure (96%)	13500	
	Salpetersäure (70%)	11000	
	Flusssäure (48%)	11000	
	Salzsäure (36%)	8600	

Somit ermöglicht die Mikrowellenaufheizung eine effiziente Aufheizung des Aufschlussgemisches, was sich in verkürzten Aufschlusszeiten gegenüber konventionellen Aufschlüssen auswirkt. In Abb. 12 sind die unterschiedlichen Arten der Energiezuführung und den damit verbundenen Temperaturverläufen im Innern eines Aufschlussgefäßes dargestellt.

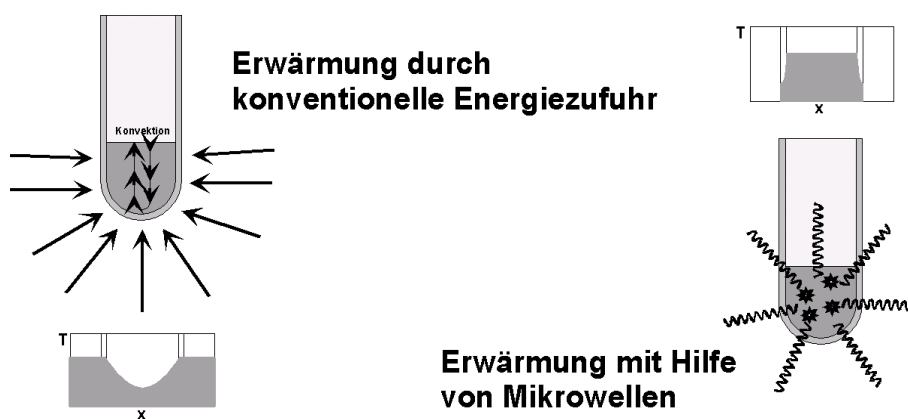
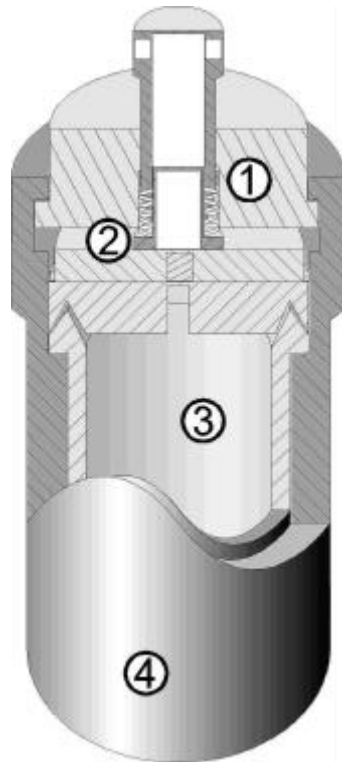


Abb. 12: Vergleich der Energiezuführung bei konventioneller Erwärmung und Erwärmung durch Einwirkung von Mikrowellenstrahlung

Der Aufschluss wird in der Regel in Mehrschicht-Druckgefäßen durchgeführt, wobei die Probe und die Aufschlussgemische nur mit dem Reaktionsgefäß in Kontakt kommen. Als Gefäßmaterialien kommen hier Quarzglas und, insbesondere wenn HF als Aufschlussssäure verwendet wird, Fluorpolymere wie PTFE, TFM-PTFE oder PFA zum Einsatz. In Abb. 13 ist der schematische Aufbau eines Druckaufschlussbehälters für den konventionellen Druckaufschluss mit dem 'DAB III'-System (Fa. Berghof) dargestellt. Durch den Einsatz eines Stahlmantels ist dieses System für sehr hohe Drücke von bis zu 200 bar zugelassen.

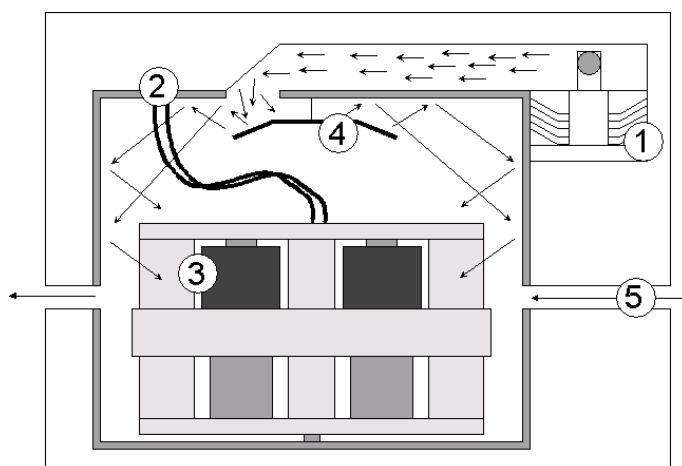
Bei den Gefäßen für den mikrowellenunterstützten Druckaufschluss besteht der äußere Druckmantel dagegen aus einem mikrowellendurchlässigen Polymer. Die maximal erreichbaren Drücke hängen hier von dem Gefäßdesign und -material ab. Während die aus PTFE gefertigten Einschichtdruckgefäße der ersten Generation nur Drücken bis etwa 7 bar standhielten, kann mit den heutigen Mehrschichtbehältern mit Einsätzen aus PTFE bei Drücken bis zu 110 bar gearbeitet werden. Die Aufschlusstemperatur kann bis zu 240°C betragen [130]. Wird dagegen Quarzglas als Gefäßmaterial eingesetzt, so können Temperaturen bis zu 300°C erreicht werden. Der maximale Arbeitsdruck liegt hier bei 75 bar [129]. Durch den Einsatz einer Berstscheibe, deren Ansprechdruck etwa 30-50 bar oberhalb des Arbeitsdruckes des Aufschlussbehälters liegt, wird eine Zerstörung der Druckgefäße infolge von unkontrollierten Druckanstiegen vermieden.



- 1 Bajonettschnellverschluss
- 2 Druckdeckel mit Berstscheibe
- 3 Aufschlussgefäß aus PTFE oder PFA
- 4 Äußerer Druckmantel aus Edelstahl

Abb. 13: Druckaufschlussbehälter DAB III (Fa. Berghof)

In Abb. 14 ist ein Aufschlussystem für den mikrowellenunterstützten Druckauschluss wiedergegeben. Die Aufschlussbehälter befinden sich in einem Rotor (3), durch den zusammen mit dem Reflektor (4) ein gleichmäßiger Kontakt der Aufschlusslösungen mit der Mikrowellenstrahlung gewährleistet wird. Diese Systeme sind außerdem mit Sensoren (2) ausgestattet, welche eine Überwachung der in den Aufschlussbehältern herrschenden Temperaturen und des Reaktionsdruckes ermöglichen. Dies erlaubt es, Aussagen zur Reproduzierbarkeit der Aufschlüsse zu treffen und bietet somit die Grundlage für eine effektive Qualitätssicherung.



- 1 Mikrowellengenerator
- 2 Druck- und Temperatursensoren
- 3 Aufschlussbehälter
- 4 Reflektoren
- 5 Kühlung

Abb. 14: Schematische Darstellung eines Mikrowellenaufschlussystems, nach Ref. [129]

2.2.2 Auslaugungsverfahren

In der ESA spielen Auslaugungsverfahren¹⁾ für die Beurteilung von Böden eine wichtige Rolle. Sie ermöglichen zum einen eine Bestimmung der Metalle in Abhängigkeit von ihrer Bindungsform [131,132] aber auch die Bestimmung von Elementen in ihren einzelnen Oxidationsstufen [133-135]. Durch sie lassen sich Aussagen über die Mobilität oder Mobilisierbarkeit bzw. die Toxizität der vorhandenen Spezies treffen. Zur Bestimmung der Mobilität und Mobilisierbarkeit werden in der Literatur eine Reihe von Auslaugungsverfahren beschrieben und es gibt eine Reihe von genormten Verfahren. In Tab. 6 sind einige dieser Verfahren aufgelistet.

Tab. 6: Verschiedene Auslaugungsverfahren für die Speziation von Metallen in Böden

Fraktion	Auslaugungsmittel	Referenz
Bioverfügbarkeit:		
Wasserlöslich	Wasser	[136]
Sorbiert	NH ₄ Ac (pH 7,0)	[137]
	NaNO ₃ / NH ₄ NO ₃	[138-140]
maximale Verfügbarkeit:		
Säurelöslich:	HCl/HNO ₃ „Königswasser“	[141]
	HNO ₃	[142-144]

Da eine Differenzierung zwischen allen möglichen Bindungsformen für ein bestimmtes Element meistens nicht möglich ist, ist eine Speziation nach der chemischen Reaktivität bzw. biologischen Verfügbarkeit anzustreben. Eine solche Differenzierung lässt sich anhand sequentieller Auslaugung erzielen, wie sie z.B. von *Tessier et al.* [131], *Thomas et al.* [145] und anderen [146-150] beschrieben wurden. Diese Verfahren lassen meistens nur eine Klassifizierung zu, bei der zwischen den sorbierten bzw. bioverfügbaren Fraktionen („austauschbar“, „carbonatgebunden“), der reduzierbaren Fraktion („an Fe-Mn-Oxide gebunden“), der oxidierbaren Fraktion

¹⁾ Oft auch als Extraktions- oder Elutionsverfahren bezeichnet. Die Bezeichnung als Auslaugungsverfahren erfolgt zur Abgrenzung von den ebenfalls verwendeten Extraktionsverfahren der LLE, SPE und MPLE

(„an organischen Bestandteilen gebunden“) und der in das Kristallgitter der Mineralien eingebauten Restfraktion unterschieden wird. Diese Einteilung erlaubt es, sowohl Aussagen über die Bioverfügbarkeit, als auch Aussagen über die geogene oder antropogene Herkunft der Metalle zu treffen [147]. In Tab. 7 ist der Ablauf der von *Thomas et al.* [145] vorgestellten Extraktionssequenz dargestellt. Obwohl es für die Anwendung der sequentiellen Extraktion bis heute keine genormten Verfahren gibt, wird gerade dieses Verfahren in letzter Zeit zur Charakterisierung verschiedenster Bodenarten und Referenzmaterialien verwendet [152-155].

Tab. 7: Sequentielle Extraktion von Schwermetallen aus Böden nach *Thomas et al.* [145]

Stufe	Extraktionsmittel		Fraktion
(1)	20 mL Essigsäure (0,11 mol/L)	16 h bei Raumtemperatur schütteln, abzentrifugieren	austauschbar
(2)	20 mL Hydroxylammoniumchlorid (0,1 mol/L, pH 2)	16 h bei Raumtemperatur schütteln, abzentrifugieren	reduzierbar
(3)	5 mL Wasserstoffperoxid (8,8 mol/L)	1 h bei Raumtemperatur, dann 1 h bei 85°C	oxidierbar
	5 mL Wasserstoffperoxid (8,8 mol/L)	bei 85°C abdampfen	
	25 mL Ammoniumacetat (1 mol/L, pH 2)	16 h bei Raumtemperatur schütteln, abzentrifugieren	
(4)	Totalaufschluss	abhängig vom Boden	Restfraktion

Eine wertigkeitsspezifische Bestimmung der Metalle ist nur dann zu erreichen, wenn während des Auslaugungsvorganges das Redox-Potential des Bodens unverändert bleibt. Eine wertigkeitsspezifische Bestimmung der Metalle ist daher nur für den bioverfügbaren Anteil an der Gesamtkonzentration möglich.

2.2.3 Extraktionsverfahren

2.2.3.1 Flüssig-flüssig Extraktion (LLE)

Bei der flüssig-flüssig Extraktion wird der meist wässrigen Analytlösung ein organisches Lösungsmittel zugesetzt und so der Analyt in die organische Phase

überführt. Sie wird bei Speziesanalysen in vielen Bereichen eingesetzt und dieses sowohl bei der Bestimmung von organometallischen, als auch anorganischen Spezies von z.B. Pb, Sn, As oder Hg [156-160]. In vielen Fällen ist eine Komplexierung der Spezies mit einem Chelatbildner, wie z.B. einem Dithioat [156,160], nötig, um die Extraktionsausbeute zu erhöhen.

Das Extraktionsmittel z.B. Diethylether, Toluol oder Hexan ist mit der Probelösung nicht mischbar und besitzt in der Regel eine geringere Dichte als diese. Es stellt sich nach dem *Nernst'schen* Gesetz das in Glg. 12 aufgezeigte Gleichgewicht des Analyten A in der Probelösung P und dem organische Extraktionsmittel E ein.

$$A_P \rightleftharpoons A_E$$

$$K = \frac{[A]_E}{[A]_P} \quad \text{Glg. 12}$$

Die Gleichgewichtskonstante ist der Verteilungskoeffizient K. Der in der Probelösung verbleibende Anteil an Analyten ist um so geringer, je größer der Verteilungskoeffizient ist und beträgt nach n Extraktionen:

$$E = \left(\frac{V_P}{V_P + KV_E} \right)^n \quad \text{Glg. 13}$$

Dabei sind: E der nach n Extraktionen in der Probelösung P verbliebene Anteil an Analyten, V_P das Probenvolumen und V_E das Volumen an Extraktionsmittel.

2.2.3.2 Festphasenextraktion (SPE)

Die Festphasenextraktion wird in den letzten Jahren gerade auch für Speziesbestimmungen sowohl organischer Metallverbindungen wie z.B. von Zinn [103,161-164], Blei [165] oder Selen [166], als auch zur Trennung der Verbindungen von Metallen in ihren verschiedenen Oxidationsstufen (z.B. Selen [166,167], Arsen [168-170] oder Chrom [48,68,96,98,165,171,172]) eingesetzt.

Die SPE ist ein physikalischer Extraktionsprozess, welcher zwischen einer flüssigen und einer festen Phase stattfindet. Die feste Phase besteht aus speziellen Adsorbentien (z.B. Polymermaterialien, Kieselgel oder Kieselgele mit chemisch gebundenen n-Alkylketten), die mit dem Analyt stärker in Wechselwirkung treten als

mit dem Lösungsmittel, in welchem sich der Analyt befindet. Somit lassen sich mit der SPE selektiv Substanzen aus einer mobilen Phase adsorbieren und aus einem großen Probenvolumen aufkonzentrieren. Da ein Teil der Probenbestandteile das Sorbensbett ungehindert durchläuft, findet neben der Anreicherung des Analyten auch eine Matrixabtrennung statt. Bei der anschließenden Elution mit einem entsprechenden Lösungsmittel wird der adsorbierte Analyt wieder aus der SPE-Säule desorbiert und der Detektion und Bestimmung zugeführt. Um die Selektivität der SPE vollständig ausnutzen zu können, sind genaue Kenntnisse über die Charakteristika des Analyten, der Probenmatrix sowie des Festphasensorbens, aber auch über mögliche Wechselwirkungen der Probenbestandteile untereinander notwendig [173]. Zu den Charakteristika des Analyten zählen dessen Molekülstruktur, die Polarität bzw. die Verteilung der polaren Strukturteile, die pK_s -Werte vorhandener ionisierbarer Gruppen sowie Angaben zur Löslichkeit und zum pH-Bereich, in dem der Analyt stabil ist. Weiterhin sind Informationen über das Sorptionsverhalten des Analyten nützlich. Zu den Charakteristika der Probenmatrix gehören dessen Polarität, sowie das eventuelle Vorhandensein von Bestandteilen die mit dem Analyten ebenfalls adsorbiert und eluiert werden können [174].

Der Vorgang einer Festphasenextraktion lässt sich in mehrere Teilschritte aufgliedern: Bevor eine SPE-Säule eingesetzt werden kann, muss sie konditioniert werden. Die Konditionierung verläuft in zwei Schritten: Der Solvatisierung der stationären Phase und dem eigentlichen Konditionieren. Beim Solvatisieren wird die stationäre Phase in Kontakt mit dem Lösungsmittel gebracht. Im trockenen Zustand sind die Alkylketten in sich verschlungen und verknotet, so dass eine maximale Wechselwirkung der Analyten mit dem Sorbens unmöglich ist. Wird nun z.B. eine C_{18} -Phase mit Acetonitril benetzt, richten sich die Alkylketten auf und gewährleisten dann eine reproduzierbare Retention des Analyten während des Adsorptionsvorganges. Beim Konditionieren wird die SPE-Säule mit dem gleichen Lösungsmittel, in dem sich auch der Analyt befindet, gespült. Dieses Lösungsmittel sollte mit dem Benetzungsmittel mischbar sein. Das überschüssige Lösungsmittel wird von der stationären Phase entfernt und ein Zwei-Phasen-System (apolar-polar) aufgebaut [173].

Während des Adsorptionsvorganges wird die SPE-Säule unter einer kontrollierten Flussrate mit dem Analyten beladen. Dieser wird aufgrund von polaren oder apolaren Wechselwirkungen durch den Adsorbenten je nach Natur der beteiligten Spezies

zurückgehalten. Bei der RP-SPE mit C₈- bzw. C₁₈-Materialien sind vor allem ungerichtete *Van-der-Waals*-Kräfte und Entropie-Effekte für den Adsorptionsprozess verantwortlich, während bei der SPE mit unmodifiziertem Kieselgel bzw. Aluminiumoxid als Festphasensorbens Wasserstoff-Brückenbindungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, sowie induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen überwiegen.

Tab. 8: Wechselwirkungen und korrespondierende Bindungsenergien [175]

Mechanismus der Wechselwirkung		Bindungsenergie [kJ/mol]
unpolar	<i>Van-der-Waals</i> -Kräfte	5-20
polar	Wasserstoff Brückenbindung	25-40
	Dipol-Dipol Wechselwirkung	25-40
	induzierte Dipol-Dipol Wechselwirkung	8-25
Anion- oder Kationaustausch		250-1050
kovalente Bindung		670-3360

Dem Adsorptionsvorgang folgt in den Regel ein Waschschrift, mit dem ein Teil der Probenmatrix entfernt wird, der Analyt aber vollständig auf der Extraktionssäule verbleibt. Während des anschließenden Elutionsschrittes wird der Analyt mit Hilfe eines geeigneten Lösungsmittel von der Säule entfernt und der eigentlichen Bestimmung zugeführt. Diese Art der Voranreicherung von Spurenbestandteilen, deren Ablauf in Abb. 15 dargestellt ist, stellt eine zeit- und lösungsmittelsparende Alternative zur flüssig-flüssig Verteilung dar und eignet sich wegen der leichten Handhabung für Routineanalysen. Durch die Entwicklung von on-line Verfahren kann die SPE automatisiert werden. So lassen sich der Probendurchsatz und die Reproduzierbarkeit erhöhen, weil Verarbeitungsfehler ausgeschlossen werden und infolge des Arbeitens in einem geschlossenen System die Kontaminationen minimiert werden.

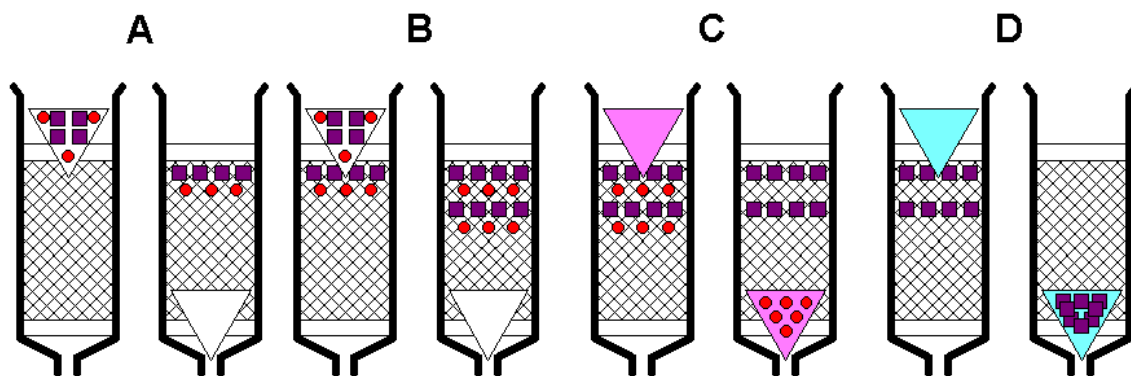


Abb. 15: Schema einer Festphasenextraktion: A,B) Beladen der Extraktionssäule mit dem Analyten, wobei sich im oberen Bereich des Sorbensbettes eine Sorptionszone ausbildet; C) Auswaschen der Probenmatrix und D) Elution des Analyten mit einem möglichst kleinen Lösungsmittelvolumen

Gewöhnlich werden SPE-Säulen in Form von Einmaltrennsäulen aus Kunststoff (off-line SPE) angeboten (siehe Abb. 15), wobei aber auch komplett automatisierte bzw. automatisierbare Systeme erhältlich sind, welche z.B. bei der Überwachung von Oberflächengewässern Verwendung finden [176]. Weiterhin kann ein solches System bei der Speziation von Cr in wässrigen Proben eingesetzt werden [177]. Alternativ zu den Trennsäulen finden auch SPE-Plättchen Anwendung, bei denen das SPE-Sorbens in einer Filterplatte aus Polytetrafluoroethylen bzw. Polyvinylchlorid eingelagert ist [171]. Während bei der off-line SPE die Festphasensorbentien meist einen Partikeldurchmesser von 30-60 µm und eine Porenweite von 0,6 µm haben, werden bei der on-line SPE meist Materialien mit Partikelgrößen von 5-10 µm eingesetzt. Die Sorbensmenge ist dann mit ca. 100 mg gegenüber 500 mg bis 10 g bei der off-line SPE deutlich geringer. Die eingesetzten Festphasensorbentien lassen sich aufgrund der Trennmechanismen in polare, unpolare bzw. Ionenaustauschorbentien [173], oder aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung in Silikagel- bzw. Polymermaterialien [175] aufteilen. Eine Übersicht häufig verwendeter Sorbentien ist in Tab. 9 wiedergegeben.

Tab. 9: Auswahl typischer, in der Festphasenextraktion eingesetzter Sorbentien [173,174]

Silikagelmaterialien:

Unpolar	C ₁₈	Octadecyl
	C ₈	Octyl
	PH	Phenyl
Polar	CN	Cyanopropyl
	2OH	Diol
	SI	Silikagel (unmodifiziert)
Ionenaustausch	SCX	Propylbenzolsulfonsäure
	PRS	Propylsulfonsäure
	CBA	Carboxymethyl

Polymermaterialien:

LiChrolut EN	Polystyren-divinylbenzol
Chromosorb 107	Polymetacrylat
Chromosorb T	Polytetraflouroethylen

2.2.3.3 Mitteldruck-Flüssigextraktion (MPLE)

Die Mitteldruck-Flüssigextraktion ist eine neue Möglichkeit zur Extraktion von Schadstoffen aus Böden. Sie wurde von *Hüttenhain* und *Windrich* [178] zur Extraktion von PAH's aus Böden eingesetzt. Hierbei wird der zu untersuchende Boden mit einem Extraktionssorbens (z.B. unmodifiziertes Kieselgel oder Al-Oxid) vermischt und gemahlen, um die Bodenmatrix zu zerstören und eine einheitliche, vom Bodentyp unabhängige Matrix zu erhalten [179]. Somit wird eine Verbesserung der Extrahierbarkeit erreicht. Der Mahlzusatz dient nicht nur als Inertstoff zur Zerstörung der Bodenmatrix, sondern gleichzeitig auch als Sorbens für die SPE. Das so vorbereitete Boden/Kieselgel-Gemisch wird dann in eine Extraktionssäule gefüllt und der Analyt bei Drücken von 10-40 bar in einem der SPE analogen Elutionsschritt von dem Boden/Sorbens-Gemisch eluiert.

2.3 Hochdruckflüssigkeitschromatographie in der Umkehrphase (RP-HPLC)

Die Flüssigkeitschromatographie ist eine wichtige Methode zur Auftrennung von Substanzgemischen in der flüssigen Phase. Die Auftrennung erfolgt durch eine unterschiedliche Adsorption der zu trennenden Substanzen an der stationären Phase bzw. durch eine unterschiedliche Verteilung zwischen der mobilen, flüssigen Phase und der stationären, festen Phase. Für die Adsorptions- und Desorptionswechselwirkungen sind im wesentlichen *Van-der-Waals*-Kräfte verantwortlich (siehe auch Kap. 2.2.3.2). Bei der 'Reversed Phase' Flüssigkeitschromatographie werden polare mobile Phasen (z.B. Acetonitril, Methanol) sowie unpolare stationäre Phasen (siehe Tab. 9) verwendet. In Abb. 16 ist der Aufbau einer HPLC-Anlage dargestellt. Sie besteht im wesentlichen aus einem gradientenfähigen Pumpensystem zur Förderung der mobilen Phase, einer Mischeinheit, dem Probenaufgabeeventil mit einer Probenschleife von definiertem Volumen und einer thermostatisierbaren Trennsäule. Für die Detektion und Bestimmung der Analyten werden in der Regel die UV-Spektralphotometrie oder die Fluoreszenzspektralphotometrie eingesetzt, jedoch werden in letzter Zeit auch die optischen Emissionsspektrometrie (ICP-OES, MIP-OES) [180-182] oder die Massenspektrometrie (ICP-MS) [183,184] zur elementspezifischen Detektion eingesetzt.

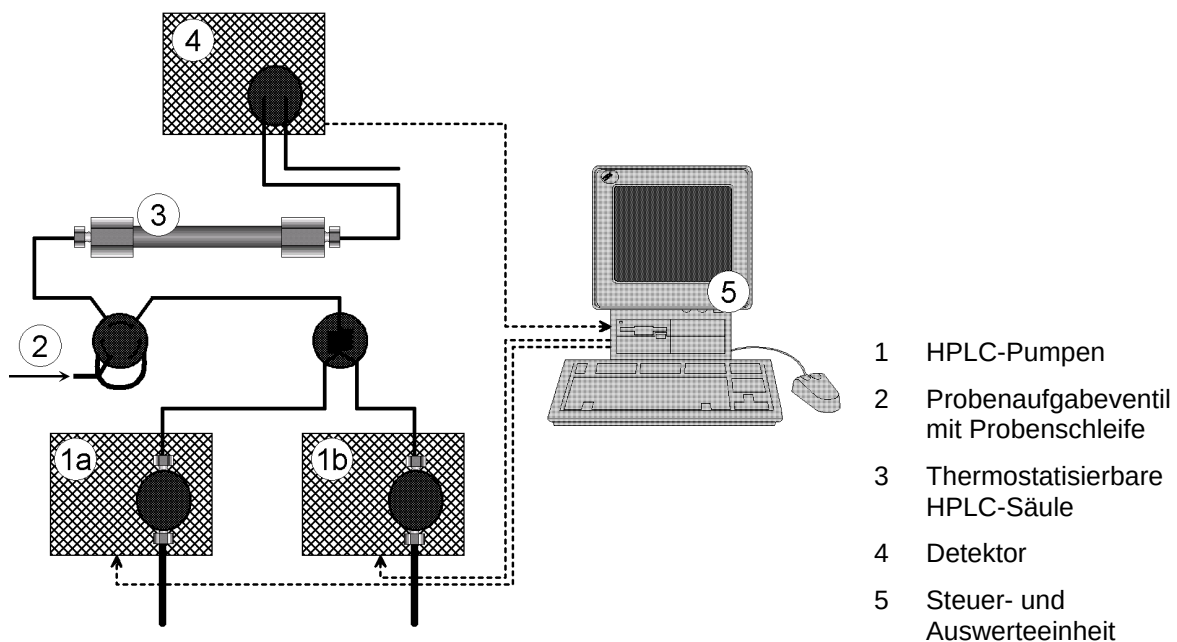
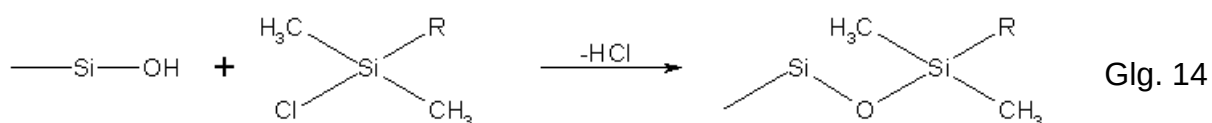


Abb. 16: Aufbau einer HPLC-Anlage

Der Auswahl der stationären Phase kommt in der RP-HPLC eine besondere Bedeutung zu. Die verschiedenen kommerziell erhältlichen Kieselgelarten unterscheiden sich in ihrer Teilchengröße, der Teilchenform, der spezifischen Oberfläche, dem spezifischen Porenvolumen und dem mittleren Porendurchmesser. Für die RP-HPLC werden Kieselgele eingesetzt, bei denen die Oberfläche durch Aufbringen von Alkylgruppen chemisch modifiziert wurde. Hierfür wird eine Reaktion der Silanolgruppen mit Chloralkyl- oder Alkoxyalkylsilanen durchgeführt (Glg. 14). In der Regel werden Kieselgele mit n-Octyl- (RP-8, C₈) oder n-Octadecyl-Gruppen (RP-18, C₁₈) eingesetzt.



Die Kieselgele unterscheiden sich stark in ihren chromatographischen Eigenschaften, so dass die Auswahl der für die jeweilige Aufgabe geeigneten stationären Phase von entscheidender Bedeutung für eine Optimierung der chromatographischen Trennung ist.

Das chromatographische Signal wird durch Diffusion, konvektive Durchmischung und dem Stoffaustausch zwischen der stationären und mobilen Phase verbreitert [185]. Zur Bestimmung der Trennleistung (Anzahl an Trennstufen N) einer chromatographischen Säule wird die am Ende der Säule erhaltene Signalbreite zur Retentionszeit t_R in Relation gesetzt. In Glg. 15 wird die Signalbreite über ihre Halbwertsbreite ω charakterisiert.

$$N = \frac{L}{\text{HETP}} = 5,54 \cdot \left(\frac{t_{Ri}}{\omega_i} \right)^2 \quad \text{Glg. 15}$$

Ein Vergleich der Trennleistung verschiedener Säulen ist über die Angabe der Höhe einer theoretischen Trennstufe („Height Equivalent of the Theoretical Plate“: HETP) möglich. Sie kann aus dem Verhältnis von Säulenlänge L und der Anzahl an Trennstufen nach Glg. 16 berechnet werden.

$$\text{HETP} = \frac{L}{N} \quad \text{Glg. 16}$$

Die Güte einer chromatographischen Trennung wird durch die Auflösung R_S beschrieben (Glg. 17). Sie ist ein Maß für die Überlappung von Peaks zweier unterschiedlicher Komponenten mit den Retentionszeiten t_{R1} und t_{R2} . Für quantitative Trennungen soll $R_S > 1$ sein. Eine Basislinienauftrennung wird bei einer Auflösung von 1,5 erreicht [185].

$$R_S = \frac{1,177 \cdot (t_{R2} - t_{R1})}{\omega_1 + \omega_2} \quad \text{Glg. 17}$$

Die 'mobile Phase' ist oft ein Gemisch aus verschiedenen Eluenten und anderen Hilfsstoffen. Sie werden mit Hilfe des Pumpensystems durch das chromatographische System gefördert, wobei entweder die Zusammensetzung der mobilen Phase konstant gehalten wird (isokratische Förderung) oder die Zusammensetzung über den Zeitraum der Trennung geändert wird (Gradientenförderung). Die mobile Phase muss einerseits in der Lage sein die Probe zu lösen und andererseits muss die stationäre Phase aber auch durch sie benetzt werden können. Nur so kann sich ein Gleichgewicht des Analyten zwischen den beiden Phasen einstellen.

Durch die große Anzahl an Variationsmöglichkeiten bei der Auswahl und Zusammensetzung der mobilen Phase ist es möglich, oft eine große Anzahl von Substanzen mit unterschiedlichen Polaritäten aufzutrennen. Die in der Chromatographie verwendeten Eluenten können nach ihrer Elutionskraft ε_0 sortiert werden. Die Elutionskraft der mobilen Phase setzt sich nach Glg. 18 aus der Elutionskraft der einzelnen Eluenten und ihren jeweiligen Volumenanteilen v_i zusammen.

$$\varepsilon_{\text{ges}} = \sum \varepsilon_i \cdot v_i \quad \text{Glg. 18}$$

Häufig werden in der RP-HPLC Gemische aus Methanol ($\varepsilon_0 = 2,6$) und Wasser ($\varepsilon_0 = 0,1$) oder Acetonitril ($\varepsilon_0 = 3,1$) und Wasser als mobile Phasen eingesetzt, da sie die UV-Strahlung nicht absorbieren. Für Methanol spricht zudem seine kostengünstige Verfügbarkeit, wogegen Acetonitril die Vorteile einer geringeren Viskosität und größeren Elutionskraft hat.

2.4 Spektrometrische Detektions- und Bestimmungsmethoden

2.4.1 UV-Spektralphotometrie

Die Detektion und Bestimmung der Analyten mit Hilfe der UV-Spektralphotometrie ist gerade bei der RP-HPLC sehr weit verbreitet. Bei der Wechselwirkung von Strahlung im UV-Bereich (200-400 nm) mit einem organischen Analyten tritt eine unspezifische Anregung der π -Elektronen z.B. in den chromophoren Gruppen auf. Trotzdem lässt sich die UV-Spektralphotometrie bei der HPLC auch zur Bestimmung verschiedener Substanzen in Stoffgemischen verwenden, da die Identifikation des Analyten über die Retentionszeit erfolgt.

Die quantitative Bestimmung der aufgetrennten Substanzen mittels UV-Spektralphotometrie basiert auf dem Gesetz von *Lambert-Beer* (Glg. 19) [79].

$$\log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Glg. 19}$$

Dabei sind I_0 die Intensität der eintretenden Strahlung, I die Intensität der aus tretenden Strahlung, ε der molare Extinktionskoeffizient, c die Konzentration der absorbierenden Substanz und d die Schichtdicke.

2.4.2 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) liegt das Gesetz der Resonanzabsorption (*Kirchhoff'sches Gesetz*) zugrunde. Danach ist ein Atom in der Lage, ein von einem angeregten Atom gleicher Art (Primärstrahler) emittiertes Strahlungsquant zu absorbieren. Dabei ist die Absorption der eingestrahlten Primärstrahlung nach dem *Lambert-Beer'schen Gesetz* (Glg. 19) der Analytkonzentration proportional. Als Primärstrahler finden hauptsächlich Hohlkathodenlampen Anwendung, deren Kathode aus dem zu bestimmenden Element besteht oder dieses enthält. Der Aufbau eines Atomabsorptionsspektrometers ist in Abb. 17 schematisch wiedergegeben [186].

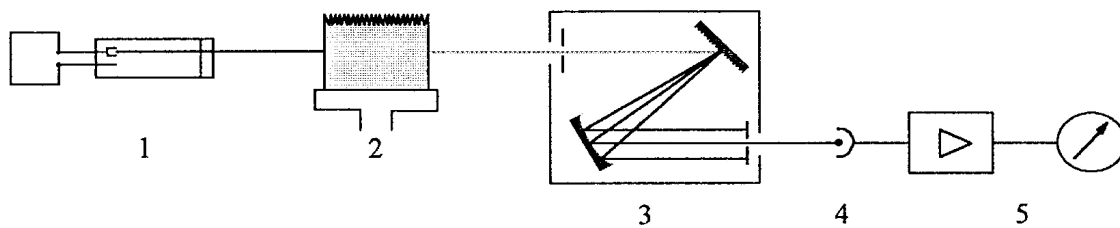


Abb. 17: Aufbau eines Atomabsorptionsspektrometers [186] (1) Primärstrahlungsquelle, (2) Atomisierungseinheit, (3) Spektrometer, (4) Detektor, (5) Verstärker und Anzeigerät bzw. Auswerteeinheit

Es ist notwendig, die Probe in einen atomaren Dampf zu überführen, da in der AAS die Strahlung nur von freien Atomen absorbiert wird. Die Erzeugung des atomaren Dampfes erfolgt in der Atomisierungseinheit. Hierzu werden Flammen, Graphitrohröfen oder beheizte Quarzglasküvetten verwendet. Die Empfindlichkeit für das zu bestimmende Element hängt somit von der Effektivität der Atomisierung ab, weil die Absorption der Strahlung dem Atomisierungsgrad direkt proportional ist.

2.4.2.1 Graphitrohröfen-Atomabsorptionsspektrometrie

Der Graphitrohröfen wurde im Jahr 1960 von L'vov [187] für die Atomisierung der Proben in der Atomabsorptionsspektrometrie eingesetzt. Durch diese Arbeiten und die Untersuchungen von Massmann [188] wurde die Grundlage für die heute viel verwendete GFAAS gelegt. Hierbei wird das Graphitrohr durch eine Widerstandsheizung aufgeheizt. Dies ermöglicht es innerhalb eines Zeitraumes von einer Sekunde Temperaturen von bis zu 2800°C im Innern des Graphitrohres zu erreichen. Um das Verbrennen der Graphitrohre bei diesen Temperaturen zu verhindern, wird es von einem Ar-Schutzgasstrom umspült.

Das Aufheizen der Probe geschieht stufenweise nach einem Temperaturprogramm, wobei eine individuelle Anpassung an die Probenmatrix und das zu bestimmende Element notwendig ist. Nach einem Trocknungsschritt von 90-130°C folgt ein sogenannter Veraschungsschritt, während dessen die Probenmatrix zerstört wird. Die Temperatur, bei der die Veraschung durchgeführt wird, hängt von der Thermochemie der sich in der Probe befindlichen Elemente ab und beträgt in der Regel 500-1200°C. Die nachfolgende Atomisierung erfolgt für leichtflüchtige Elemente bei etwa 1000°C und für refraktäre Elemente bei Temperaturen von bis zu 2700°C. Während des anschließenden Reinigungsschrittes wird das Graphitrohr für

die nächste Bestimmung vorbereitet. Während der Atomisierung entsteht ein transientes Signal, wobei sowohl die Peakhöhe als auch das Flächenintegral der Analytkonzentration proportional sind [189]. Infolge der effektiven Matrixzerstörung sowie der hohen Konzentration an atomaren Probendampf im Atomreservoir ist die GFAAS eine sehr empfindliche Bestimmungsmethode. Durch eine pyrolytische Beschichtung der Graphitrohre kann zudem die Empfindlichkeit bei der Bestimmung von Elementen, die mit Kohlenstoff schwer flüchtige Carbide bilden, wie z.B. Mo, Ti, V [186] wesentlich verbessert werden.

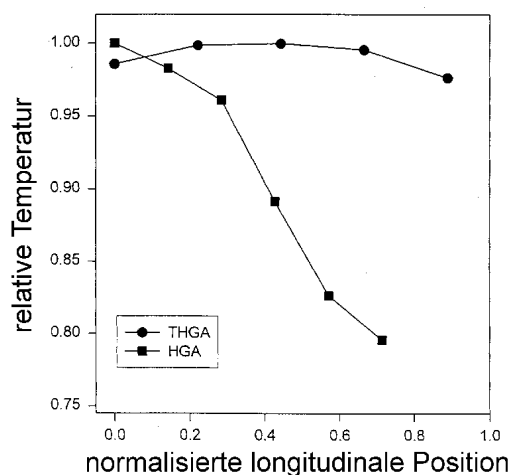


Abb. 18: Vergleich des longitudinalen Temperaturgradienten beim THGA und beim HGA [191]

Um eine hohe Atomisierungseffizienz des Analyten zu erreichen, ist eine effiziente und möglichst gleichmäßige Aufheizung des Graphitrohres sowie eine konstante Temperatur während der Atomisierung des Analyten anzustreben. Eine hohe Temperaturkonstanz kann durch das Einbringen einer Plattform in das Graphitrohr erreicht werden. Aufgrund der geringen Kontaktfläche zwischen der Rohrwand und der Plattform, wird diese erst durch die Wärmestrahlung aus dem heißen Probenraum aufgeheizt. Dadurch wird erreicht, dass die Probe in eine Atmosphäre atomisiert wird, in der sich die Temperatur während des gesamten Atomisierungsschrittes nicht mehr ändert. Grundlegende Untersuchungen zum Einsatz der *L'vov*-Plattform wurden von *Slavin* und *Mannig* [190] durchgeführt. Durch die Verwendung von querbeheizten Graphitrohren („Transversal Heated Graphite Atomizer“, THGA) kann auch eine gleichmäßige Aufheizung des Ofenraumes erreicht werden. In Abb. 18 ist die longitudinale Temperaturverteilung in einem querbeheizten und einem Standard-Graphitrohr (HGA) dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass durch den Einsatz des querbeheizten Graphitrohrfens die Temperatur über den gesamten

Ofenraum konstant ist, während beim Standard-Graphitrohr ein starker Temperaturgradient zu den Rohrenden hin auftritt. Durch eine Verkleinerung des Öffnungsquerschnittes an den offenen Enden des Graphitrohres kann eine noch gleichmäßigere Temperaturverteilung im Innern des Rohres erreicht werden [191].

2.4.2.2 Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie

In der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (FAAS) erfolgt die Atomisierung der Probe in einer Flamme. Aus der Probe wird in der Regel ein Aerosol erzeugt und dieses wird in die Flamme eingebracht. Dazu wird die Probenlösung mittels eines pneumatischen Zerstäubers zerstäubt und das Aerosol wird in der Mischkammer mit den Flammgasen vermischt. Je nach analytischer Problemstellung können unterschiedliche Flammen eingesetzt werden, die sich durch den Einsatz verschiedener Brenngase sowie verschiedener Oxidanzien auszeichnen. In Tab. 10 sind die Charakteristika verschiedener Flammen aufgelistet.

Tab. 10: Brenngeschwindigkeit und Temperatur einiger in der FAAS eingesetzten Flammen

Brenngas	Oxidans	Brenngeschwindigkeit [m/s]	Temperatur [°C]
Propan	Luft	0,8	1930
Acetylen	Luft	1,6	2300
Acetylen	Lachgas	1,8	2750

Sehr häufig wird die Acetylen-Luft-Flamme verwendet, da ihre Temperatur für die meisten Elemente ausreicht und nur selten Störungen durch Ionisation auftreten. Durch Variation der Flammengaszusammensetzung lässt sich zudem ein oxidierendes oder reduzierendes Milieu in der Flamme schaffen. So können Edelmetalle mit Hilfe einer stark oxidierenden Flamme erheblich besser bestimmt werden, für Alkaliэлеmente dagegen eignet sich eher eine leicht reduzierende Flamme [186].

2.4.3 Optische Atomemissionsspektrometrie

Das Prinzip der optischen Atomemissionsspektrometrie (OES) geht ebenfalls auf die Arbeiten von *Bunsen* und *Kirchhof* zurück. Es wird dabei von Strahlung im ultravioletten, im sichtbaren Spektralbereich und im nahen Infrarot, also den Bereich zwischen 200 und 700 nm, Gebrauch gemacht [192]. Durch Zuführung von Energie werden Atome im Grundzustand zu Zuständen höherer Energie angeregt, in denen sie jedoch nur etwa 10^{-9} s erhalten werden, bis sie unter Emission von Energie in ihren Grundzustand zurückkehren können. Da sich die Elektronen nur in bestimmten Energieniveaus aufhalten können, wird bei der Anregung der Elemente ein diskretes Linienspektrum erzeugt, durch welches die Elemente eindeutig nachgewiesen werden können. Die Linienintensitäten sind der Gesamtzahl der in der Probe enthaltenen Atome des jeweiligen Elementes proportional. Die Wellenlänge λ einer emittierten Linie ist über die *Planck'sche* Beziehung (Glg. 20) mit der freigesetzten Energie verknüpft.

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Glg. 20}$$

Dabei sind h das *Planck'sche* Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit, ν die Frequenz und λ die Wellenlänge der emittierten Strahlung und ΔE die Anregungsenergie der Linie.

Damit eine Probe zur Emission ihrer charakteristischen Strahlung angeregt werden kann, muss sie zunächst verdampft und atomisiert werden. Die hierzu benötigte Energie wird in der Regel durch elektrisch erzeugte und in einer Gasatmosphäre betriebene Plasmen bereitgestellt. Diese vereinen den analytische Vorteil von Flammen, wie ihre räumliche Stabilität und Geometrie, mit den sehr hohen Temperaturen von >5000 K [193]. Durch die Verwendung von Ar als Arbeitgas lassen sich gute Bedingungen für die Ionisation sowie eine chemisch inerte Umgebung realisieren, wodurch die Bildung thermisch stabiler Oxide und Carbide unterdrückt wird [193]. Die für die Bildung eines Plasmas notwendige Energie kann durch Hochfrequenzfelder (Induktiv gekoppeltes Plasma, ICP), durch Einkopplung von Mikrowellenenergie in einen Resonator (Mikrowellenplasmen) oder durch hohe

Spannungen geliefert werden. Als Arbeitsgase werden Edelgase wie Ar und He, aber auch Molekülgase wie N_2 oder Luft eingesetzt [194].

Sollen wässrige Proben analysiert werden, so müssen diese in ein Aerosol überführt werden. Zur Erzeugung des Aerosols stehen verschiedene Zerstäubersysteme zur Verfügung, wodurch eine Anpassung an die verschiedensten analytischen Probleme ermöglicht wird. In vielen Fällen erfolgt die Zerstäubung mit Hilfe eines konzentrischen Zerstäubers nach *Meinhard* oder mit dem Cross-Flow Zerstäuber. Während bei dem Zerstäuber nach *Meinhard* der Trägergasstrom konzentrisch an der Spitze vorbeiströmt und so winzige Tröpfchen mitgerissen werden, strömt das Zerstäuber gas im Cross-Flow Zerstäuber (Abb. 19) orthogonal zu dem Probenfluss. Der *Meinhard* Zerstäuber kann sowohl mit als auch ohne Pumpe betrieben werden. Bei höheren Salzkonzentrationen besteht jedoch die Gefahr, dass die enge Kapillare verstopft. Ein Vorteil des Cross-Flow Zerstäubers ist, dass für die Probenzuführung auch Kapillaren aus Kunststoffmaterialien eingesetzt werden und somit auch HF-haltige Probenlösungen zerstäubt werden können.

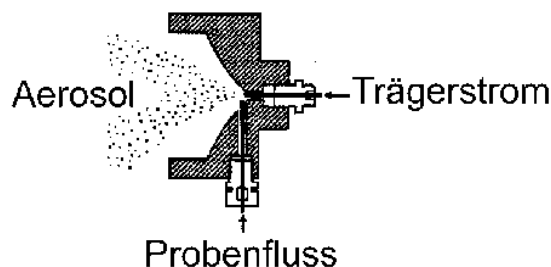


Abb. 19: Der Cross-Flow Zerstäuber

Aus dem erzeugten Probenaerosol werden die größeren Flüssigkeitstropfen in einer Sprühkammer abgetrennt, weil eine zu große Tröpfchengröße die Plasmastabilität stark einschränken kann. Das Aerosol wird in das Plasma geleitet und dort atomisiert und angeregt.

Um aus der emittierten Strahlung die interessierenden Spektrallinien aussondern zu können, werden Spektrometer eingesetzt. Die spektrale Zerlegung der Strahlung erfolgt entweder über ein Prisma oder ein Gitter als dispersives Element.

Wird durch das Spektrometer jeweils nur eine Wellenlänge ausgesondert, spricht man von einem Monochromator, sonst von einem Polychromator. Der Monochromator ist für Einzelementbestimmungen oder für die sequentielle Bestimmung

mehrerer Elemente einsetzbar. Die Strahlung wird im Monochromator durch den Eintrittsspalt eingebracht, auf den Kollimator gelenkt und so die Strahlung als paralleles Bündel auf das Gitter geleitet. Dort wird sie dann spektral zerlegt und die Linien als Bilder des Spaltes mit Hilfe des Kollektor in der Fokalebene abgebildet. Durch den Austrittsspalt wird die Linienstrahlung dem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) zugeführt, wo die Intensität verstärkt und gemessen wird. Moderne Monochromatoren haben meist eine *Czerny-Turner* Aufstellung (Abb. 20). Hier werden zwei unabhängige sphärische Spiegel für den Kollimator und den Kollektor verwendet. Hierdurch lassen sich Abbildungsfehler, wie z.B. Koma und chromatische Abberationen, minimieren.

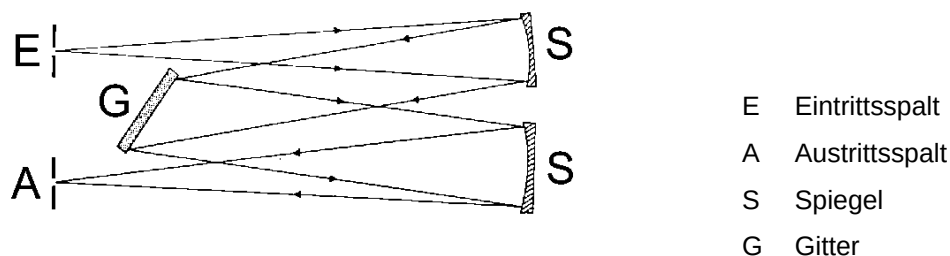


Abb. 20: Strahlengang in einem *Czerny-Turner* Gitter Monochromator [193]

Für die simultane Bestimmung mehrerer Elemente, wird auf Polychromatoren zurückgegriffen. Häufig haben diese eine Anordnung nach *Paschen-Runge*, bei der ein Eintrittsspalt, ein Konkavgitter und mehrere Austrittsspalte, die alle fest auf dem sogenannten *Rowland-Kreis* montiert sind, verwendet werden. Jeder Austrittsspalt ist genau auf eine Wellenlänge eingestellt. Die Linienintensitäten können nacheinander mit nur einem oder simultan mit mehreren SEV gemessen werden. Nachteilig wirkt sich hier die Beschränkung auf die durch die Austrittsspalte festgelegten Linien aus [197]. Werden indes die SEV durch Detektoren auf Halbleiterbasis in Form der 'Charge Transfer Devices' (CTD) ersetzt, können nahezu alle analytisch interessanten Wellenlängen gleichzeitig erfasst werden. Bei den CTD Detektoren wird zwischen 'Charge Coupled Devices' (CCD) und 'Charge Injection Devices' (CID) unterschieden [195]. Aufgrund des zweidimensionalen Aufbaus dieser Detektoren eignen sie sich ideal für den Einsatz in Echelle-Spektrometern. Neuerdings wird auch ein Aufbau mit vielen einzelnen CCD's nebeneinander in einer *Paschen-Runge* Aufstellung zur Erfassung des gesamten analytisch nutzbaren Wellenlängenbereiches eingesetzt [196].

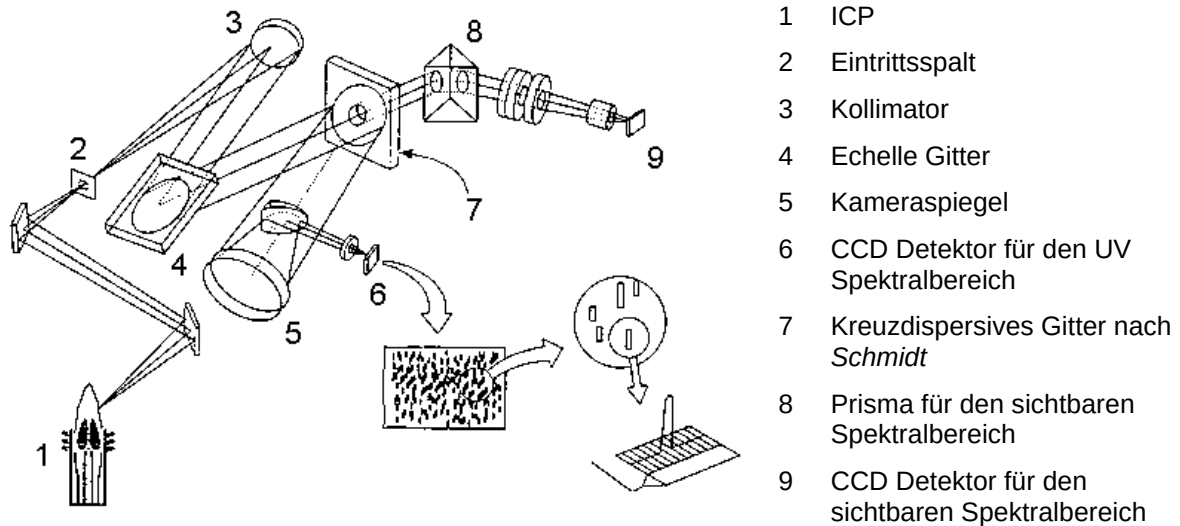


Abb. 21: Aufbau eines Echelle Spektrometers mit je einem segmentierten CCD Detektor für den UV und den sichtbaren Spektralbereich (nach Ref. [200])

2.4.3.1 Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP)

Im wesentlichen besteht ein ICP-Atomemissionsspektrometer aus einem Hochfrequenzgenerator mit Spannungsversorgung, dem Brennersystem mit Gasversorgung, der Probenzuführung und dem Spektrometer (Abb. 22) [197].

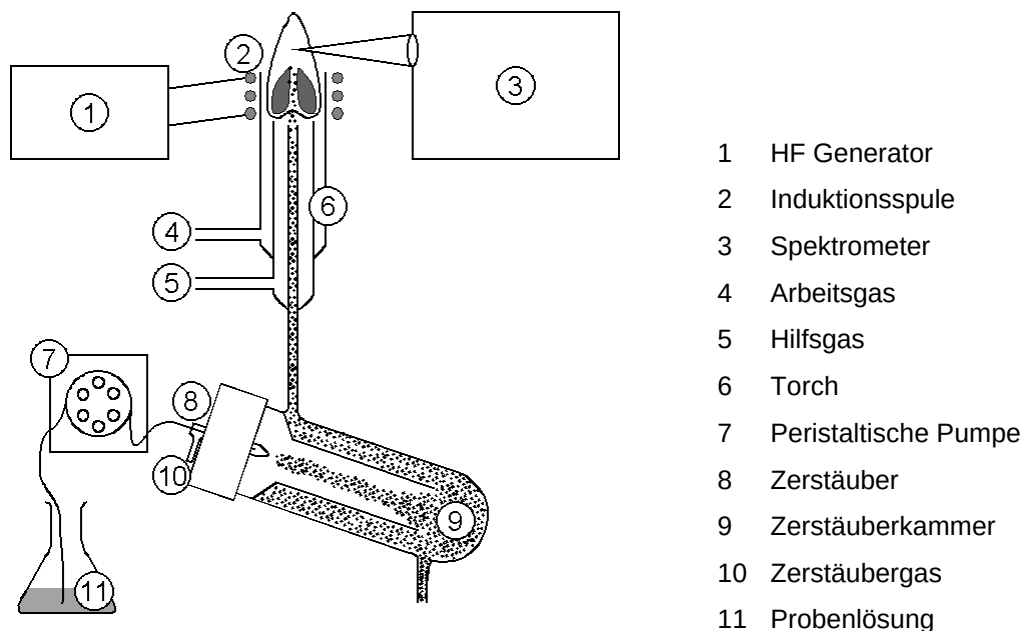


Abb. 22: Aufbau eines ICP-Atomemissionsspektrometer

Die für den stabilen Betrieb eines ICP erforderliche elektrische Leistung von 0,5 bis 3 kW wird von dem HF-Generator an die Induktionsspule geliefert. Der HF-Generator wird bei Frequenzen zwischen 20 und 100 MHz betrieben, wobei der Generator

entweder frequenzstabilisiert oder freischwingend arbeiten kann. Damit über einen langen Zeitraum gleichbleibende Anregungsverhältnisse auch bei wechselnden Belastungen garantiert werden können, ist im letzteren Fall eine Leistungsstabilisierung notwendig [197].

Das nach der Zündung durch einen Teslafunken und durch induktive Erhitzung der Arbeitsgase erzeugte Plasma ist eine nach außen hin neutrale Mischung von Atomen, Ionen und Elektronen. Über den Einsatz verschiedener Arbeitsgase wurde von *Sesi* [198] und *Montaser* [199] berichtet.

Die in Abb. 23 dargestellte Plasmafackel (Plasmatorch) besteht aus einer Anordnung von drei konzentrischen Rohren, in denen die Gasströme fließen. In dem innersten Rohr wird das zerstäubte Probenaaerosol mit Hilfe eines Trägergasstroms in das Plasma transportiert. Im mittleren Rohr kann zur Verhinderung von Ablagerungen am Brenner ein Hilfsgas eingesetzt werden. Durch den äußeren Gasstrom wird das Außenrohr vor Überhitzung geschützt. Die Plasmafackel wird in der Induktionsspule so positioniert, dass der Abstand zwischen den inneren Rohren und der Spule etwa 1 mm beträgt. Infolge der toroidalen Form des Plasmas wird die Probe mit großer Effizienz direkt in dessen Zentrum eingebracht. Eine Beeinträchtigung der Plasmastabilität durch die Probenzuführung kann so weitestgehend vermieden werden.

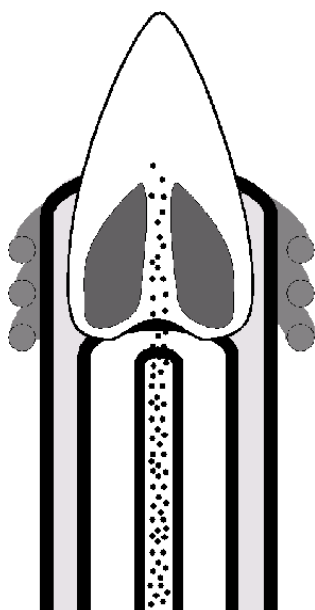


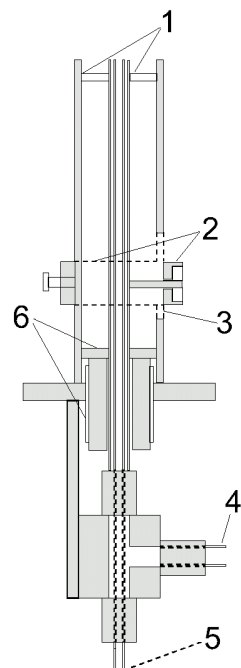
Abb. 23: Die Plasmafackel des ICP (nach Ref. [200])

2.4.3.2 Mikrowellen Plasmafackel (MPT)

Neben der optischen Emissionsspektrometrie mit dem ICP kann zur Erzeugung von analytischen Plasmen auch von Mikrowellenenergie Gebrauch gemacht werden. Die Vorteile liegen hier besonders in dem kostengünstigen Betrieb der Mikrowellenplasmen, da diese sowohl mit geringen Gasströmen von <3 L/min, als auch bei deutlich geringeren Leistungsaufnahmen von <1 kW betrieben werden können. Allerdings treten hier wegen der geringeren Gastemperaturen von <4000 K [201,202] eine Reihe von physikalischen und chemischen Effekten auf, die meistens zu hohen Matrixeffekten führen. Die wichtigsten Mikrowellenplasmen sind das von *Cobine* und *Wilbur* [203] entwickelte 'kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma' (CMP), das von *Hubert et al.* [204] beschriebenen 'Surfatron' und das von *Beenakker* [205] entwickelte 'mikrowelleninduzierte Plasma' (MIP).

Ein weiteres relativ neues Mikrowellenplasma ist die 'Mikrowellen Plasmafackel' (MPT), die 1991 von *Jin et al.* erstmals vorgestellt wurde [206]. Das MPT (Abb. 24) ist wie das ICP aus drei konzentrischen Rohren aufgebaut, die jedoch aus Messing (äußeres Rohr) bzw. Kupfer (mittleres und inneres Rohr) bestehen. Die Mikrowellenleistung wird über ein Koaxialkabel in das als Außen- bzw. Innenleiter fungierende äußere und mittlere Rohr eingekoppelt. Das mittlere Rohr dient gleichzeitig der Zuführung des Arbeitsgases und das Probenaerosol wird durch das innere Rohr in das Plasma geleitet. Das Plasma kann durch einen Funken gezündet werden und lässt sich bei Gasflüssen von 50 bis 1000 mL/min an Ar sowie Mikrowellenleistungen zwischen 50 und 200 W betreiben.

Das MPT wurde von *Bilgic et al.* [207] in Hinblick auf einen stabileren Betrieb, geringe Leistungsaufnahme und einfache Handhabung weiterentwickelt. *Prokisch und Broekaert* [228] haben gezeigt, dass im Falle des MPT auch aus acetonitrilhaltigen Lösungen erzeugte Aerosole in das Plasma geleitet werden können und dass es somit für die elementspezifische Detektion in der RP-HPLC geeignet sein könnte.



- 1 PTFE-Platzhalter
- 2 Höhenverstellbarer Anschluss für Koaxialkabel
- 3 Schlitz im Außenrohr
- 4 Arbeitsgas
- 5 Probenaaerosol
- 6 Kurzschlusschieber

Abb. 24: Mikrowellen Plasmafackel [208]

3 Charakterisierung der untersuchten Böden

Für die Untersuchungen zur Speziation von Cr in Böden wurden drei verschiedene Böden mit unterschiedlicher Morphologie ausgewählt. Es handelt sich um einen Quarzsand aus der „Hullernen Heide“, Westfalen (Abb. 25), eine tonige Erde aus dem Westerwald (Abb. 26) und eine sandige Erde (Abb. 27), welche einer landwirtschaftlich genutzten Fläche in Lünen entnommen wurde.

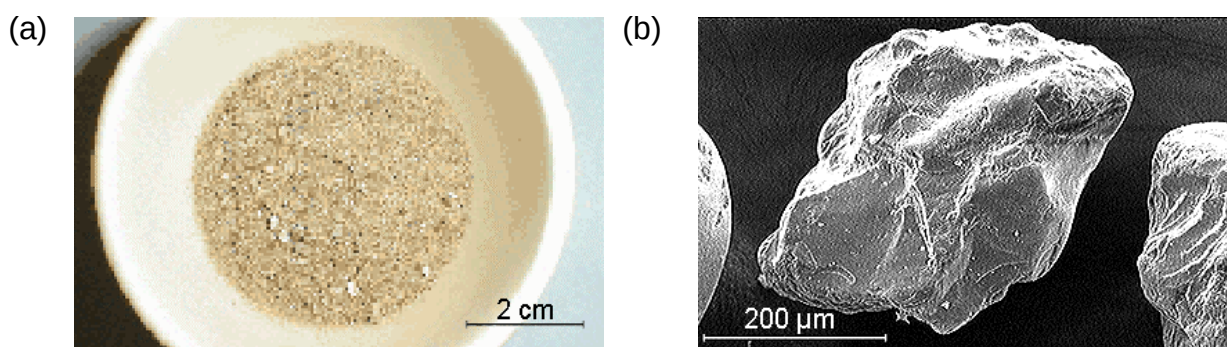


Abb. 25: Morphologie des Quarzsandes: a) Originalgröße, b) 200-fache Vergrößerung

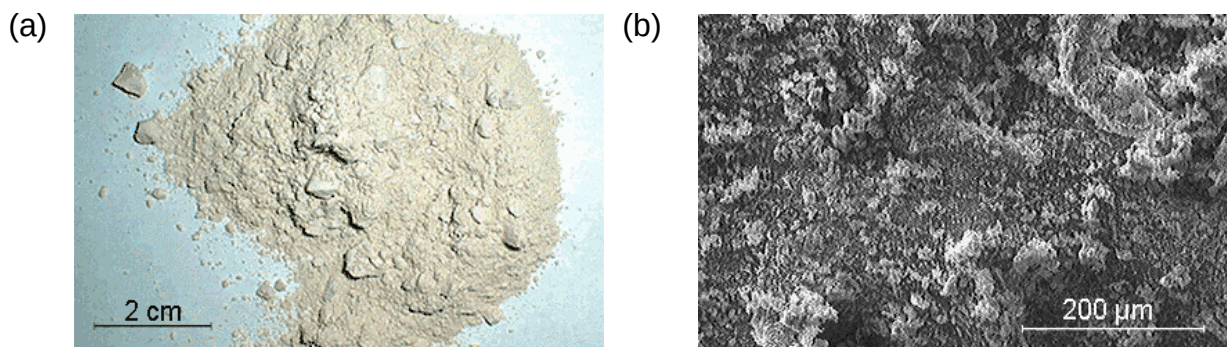


Abb. 26: Morphologie der tonigen Erde: a) Originalgröße, b) 200-fache Vergrößerung

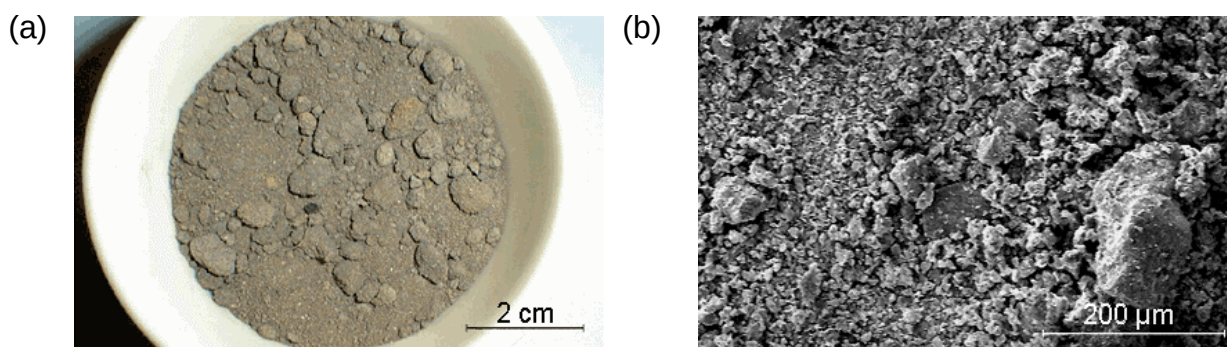


Abb. 27: Morphologie der sandigen Erde: a) Originalgröße, b) 200-fache Vergrößerung

Zunächst wurden die physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Böden und die Konzentration an Al, Cr, Fe und Mn in den Böden bestimmt. Die Auswahl der Elemente wurde im Hinblick auf ihren Einfluss auf den Redoxkreislauf bzw. der Mobilisierbarkeit von Cr in Böden getroffen (siehe Kap. 1.3). Dabei wurden nicht nur die Gesamtkonzentration der Metalle, sondern auch deren Mobilität in den Böden, die mit ihren Bindungsformen zusammenhängt, bestimmt.

3.1 Physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften

Die physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der drei untersuchten Böden sind in Tab. 11 wiedergegeben. Die Korngrößenverteilung und der Wassergehalt wurden nach dem Verfahren DIN 19683 T1/2 [209,210] bzw. T4 [211] und der pH-Wert sowie der Glühverlust nach dem Verfahren DIN 19684 T1 [212] bzw. T3 [213] bestimmt. Weiterhin wurde die Kationenaustauschkapazität nach dem in DIN ISO 11260 [214] beschriebenen Verfahren bestimmt.

Tab. 11: Physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften der untersuchten Böden

	Quarzsand	tonige Erde	sandige Erde
Bodenart	Sand (S)	lehmiger Ton (TI)	schwach toniger Sand (St ₂)
Korngrößenverteilung ^{*)} nach DIN 19683 T1/2	99,95% S	26,7% S 22,0% U 51,3% T	76,8% S 7,4% U 15,8% T
Wassergehalt [%] nach DIN 19683 T4	0,21	30,5	6,9
Glühverlust [%] nach DIN 19684 T3	0,1	4,09	2,03
pH-Wert nach DIN 19684 T1	7,45	7,69	6,5
Kationenaustausch- kapazität [cmol ⁺ /kg] nach DIN ISO 11260	1,9	12,2	2,7
Redoxverhalten nach <i>Bartlett</i> u. <i>James</i> [215]	redoxisch / manoxisch	suboxisch	redoxisch / manoxisch

^{*)} S = Sand-, U = Schluff-, T = Tonfraktion

Eine Bestimmung des Redoxvermögens ist nur bedingt möglich, da sich Böden in der Regel nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Wird das Redoxpotential elektrochemisch bestimmt, so wird eine Mischspannung erhalten, welche aufgrund der Heterogenität von Böden und der Abwesenheit des thermodynamischen Gleichgewichtes in Bodensystemen nur wenig Aussagekraft hat. Um trotzdem einen Einblick über das Redoxvermögen der Böden zu erhalten, wurde die von *Bartlett* und *James* [215] vorgestellte Einteilung der Böden in die Klassen 'superoxisch', 'manoxisch', 'suboxisch', 'redoxisch', 'anoxisch' und 'sulfidisch' gewählt. In Tab. 12 sind die Eigenschaften der jeweiligen Klassen aufgelistet.

Tab. 12: Klassifizierung des Redoxstatus von Böden nach *Bartlett* und *James* [215]

'superoxisch'	Stark oxidierende Böden, welche große Mengen an frei verfügbaren Oxidationsmitteln (Mn-Oxide oder freie O-radikale) erhalten.
'manoxisch'	Stark oxidierende Böden, welche Humus enthalten. Im feuchten Zustand wirken sie mineralisierend und nitrifizierend.
'suboxisch'	Die Böden sind oxidiert, wobei Nitrate und ein signifikantes Potential zur Reduktion vorhanden sind. Die oxidierenden und reduzierenden Eigenschaften der Böden halten sich die Waage.
'redoxisch'	Die reduzierenden und oxidierenden Tendenzen halten sich in den Böden die Waage. Fe(II) ist in der Regel abwesend, es kann jedoch frisch oxidiertes Fe(III) gefunden werden.
'anoxisch'	Stark reduzierende, neutrale Böden. Nitrate sind in den Böden kaum vorhanden.
'sulfidisch'	Sehr stark reduzierende Böden. O ist abwesend, CH ₄ und H ₂ S werden in den Böden produziert.

Aufgrund der Korngrößenverteilungen konnte die Bodenart des Quarzsandes anhand des Dreieckskoordinatensystems (Abb. 28) als 'Sand' (S) und die tonige Erde als 'lehmiger Ton' (TI) identifiziert werden. Die sandige Erde wird danach als 'schwach toniger Sand' (St₂) klassifiziert. Die pH-Werte sind zwischen schwach sauer und schwach basisch, und auch die effektiven Kationenaustauschkapazitäten der Böden liegen in den für Deutschland typischen Bereichen [100]. Der höhere pH-Wert, sowie der größere Glühverlust bei der tonigen Erde lassen sich durch eine erhöhte Konzentration an Na₂CO₃ in dem Boden erklären. Aufgrund der Einteilung der Böden hinsichtlich des Redoxvermögens nach *Bartlett* und *James* [215] kann weder auf ein

ausgeprägtes Oxidationsbestreben, noch auf ein besonderes Reduktionsbestreben geschlossen werden.

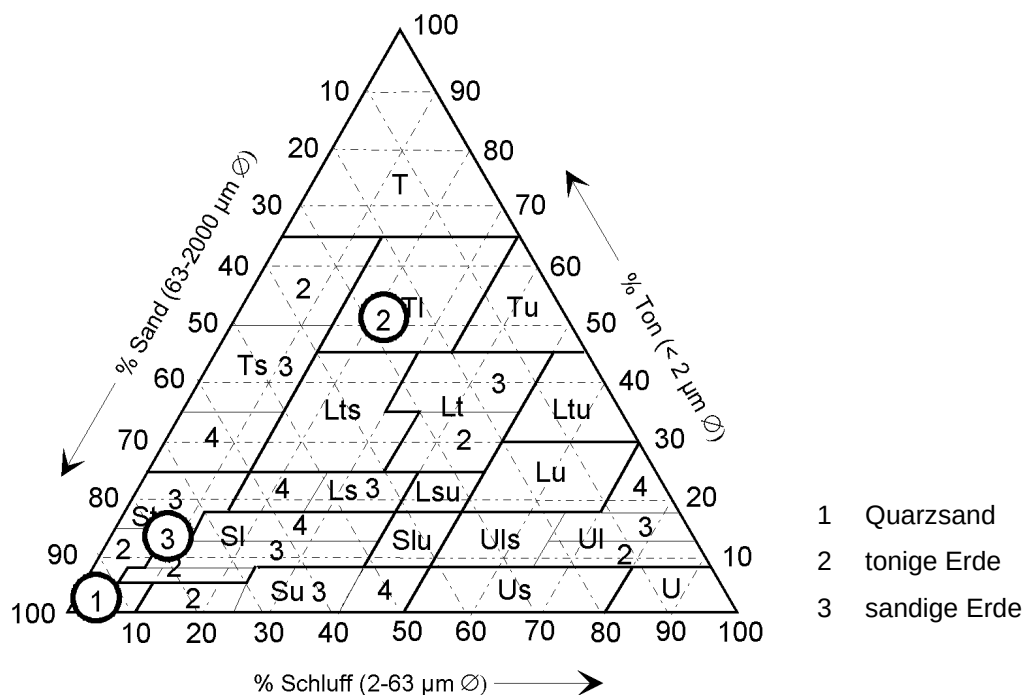


Abb. 28: Dreieckskoordinatensystem zur Charakterisierung der untersuchten Böden nach DIN 4220

Aufgrund ihrer gesamten Eigenschaften sollten sich die untersuchten Böden für die Untersuchung redoxlabiler Elementspezies und damit für die Speziation von Cr gut eignen.

3.2 Bestimmung der Metallkonzentrationen in den untersuchten Böden

Um einen Überblick über die Konzentrationen der untersuchten Elemente Al, Cr, Fe und Mn in den drei Böden zu erhalten, wurden für jeden Boden Aufschlussverfahren zur Bestimmung der Gesamtkonzentration entwickelt. Weiterhin wurde der säurelösliche Anteil nach dem in der DIN 38414 S7 [141], bzw. in der EPA 3051 [142] vorgestellten Verfahren bestimmt. Zur Bestimmung der Bindungsform der Elemente in den verschiedenen Böden wurde das von *Thomas et al.* [145] beschriebene sequentielle Extraktionsverfahren verwendet.

3.2.1 Bestimmung der Gesamtkonzentrationen an Al, Cr, Fe und Mn in den untersuchten Böden

Im Folgenden sollen der konventionelle Druckaufschluss sowie der mikrowellenassistierte Druckaufschluss für den Aufschluss der drei untersuchten Böden herangezogen werden und im Hinblick auf die Bestimmung der Gesamtkonzentrationen an Al, Cr, Fe und Mn verglichen werden.

Dazu ist es für jedes Verfahren erforderlich, die maximale aufschließbare Probenmenge, die optimale Säurezusammensetzung, das Gesamtsäurevolumen, sowie die benötigte Aufschlusstemperatur bzw. eingekoppelte Mikrowellenleistung zu bestimmen. Die Aufschlusszeit sollte hinsichtlich eines hohen Probendurchsatzes möglichst kurz sein. Der Auswahl der zu verwendenden Säuremischungen kommt eine große Bedeutung zu. Auf eine Verwendung von HF kann aufgrund der Anwesenheit von SiO_2 als Matrix nicht verzichtet werden. Da hierbei die Entstehung schwerlöslicher Fluoride nicht ausgeschlossen werden kann, muss in der Regel eine Komplexierung der überschüssigen HF durch H_3BO_3 durchgeführt werden. Gleiches gilt auch, wenn bei der Bestimmung mit der ICP-OES nicht auf spezielle HF-resistente Zerstäubersysteme zurückgegriffen werden kann.

Die Böden wurden mit dem konventionellen Druckaufschlusssystem DAB III (Fa. Berghof), und mit zwei verschiedenen mikrowellenassitierten Druckaufschlusssystemen, dem 'PMD'-System (Fa. Paar) sowie dem 'Multiwave'-System (Fa. Perkin Elmer) aufgeschlossen. Dadurch konnte der Einfluss der Art der Energiezuführung auf die Dauer und Effizienz der Aufschlüsse untersucht werden. Um die systematische Fehler bei der Durchführung der Aufschlüsse zu ermitteln, wurde ebenfalls ein zertifizierter Referenzboden (GBW 08303, Chinese farm soil) aufgeschlossen und analysiert.

3.2.1.1 Verwendete Druckaufschlusssysteme

Im folgenden sollen die für den Aufschluss der untersuchten Böden verwendeten Aufschlusssysteme kurz beschrieben werden.

3.2.1.1.1 Konventioneller Druckaufschluss mit der DAB III (Fa. Berghof)

Bei der Druckaufschlussapparatur DAB III handelt es sich um eine Apparatur, wie sie in ihren Prinzipien 1974 von Tölg [216] beschrieben wurde. Die Aufschlussgefäße

haben ein Volumen von 250 mL und sind aus PTFE oder PFA gefertigt. Sie befinden sich je in einem Druckmantel aus Edelstahl (siehe auch Abb. 13). Nach dem Befüllen wird das Aufschlussgefäß mit einem PTFE- bzw. PFA-Deckel bedeckt und in den Druckmantel eingelassen, welcher unter Anwendung eines Drehmomentes von 35 Nm verschlossen wird. Die Druckbehälter werden in einen Heizblock aus Al plziert und auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Übersteigt der erzeugte Reaktionsdruck den durch das Drehmoment festgelegten maximalen Druck, so öffnet sich der Deckel des Behälters und das Gas kann entweichen. Dabei kann es zu Verlusten von leichtflüchtigen Verbindungen kommen. Für alle Aufschlüsse wurde eine Temperatur von 220°C gewählt, um eine thermische Überbeanspruchung der Aufschlussgefäße zu vermeiden.

3.2.1.1.2 Mikrowellenassistierter Druckaufschluss mit der PMD (Fa. Paar)

Das Mikrowellenaufschlusssystem PMD arbeitet mit einem Mikrowellengenerator mit einer nominellen Leistung von 750 W. In dem Ofenraum können maximal zwei PFA-Aufschlussbehälter mit einem Volumen von 50 mL (Abb. 29) plziert werden. Die Steuerung der eingekoppelten Mikrowellenleistung erfolgt bei diesem System über den Reaktionsdruck. Wird der Grenzdruck von 35 bar in einem der Gefäße überschritten, so wird dies über eine Faseroptik registriert und der Mikrowellengenerator wird bis zum Unterschreiten des Grenzdrucks abgeschaltet. Im Gegensatz zur DAB III bleiben die Druckgefäße hier jederzeit geschlossen, so dass Verluste durch das Entweichen leichtflüchtiger Verbindungen vermieden werden.

Mit Hilfe des integrierten Kühlsystems, womit eine direkte Kühlung der Gefäßaußenwände möglich ist, wird schon während des Aufschlusses ein Teil der Reaktionswärme abgeführt und die Gefäßmaterialien so vor zu großer Aufheizung bewahrt. Die Aufschlüsse wurden bei voller Mikrowellenleistung (Leistungsstufe 12) durchgeführt, das integrierte Kühlsystem wurde zu Beginn des Aufschlusses für 15 min mit der reduzierten Kühlleistung und für die restliche Aufschlusszeit mit voller Kühlleistung betrieben. Anschließend wurden die Gefäße mit voller Kühlleistung während 15 min abgekühlt.

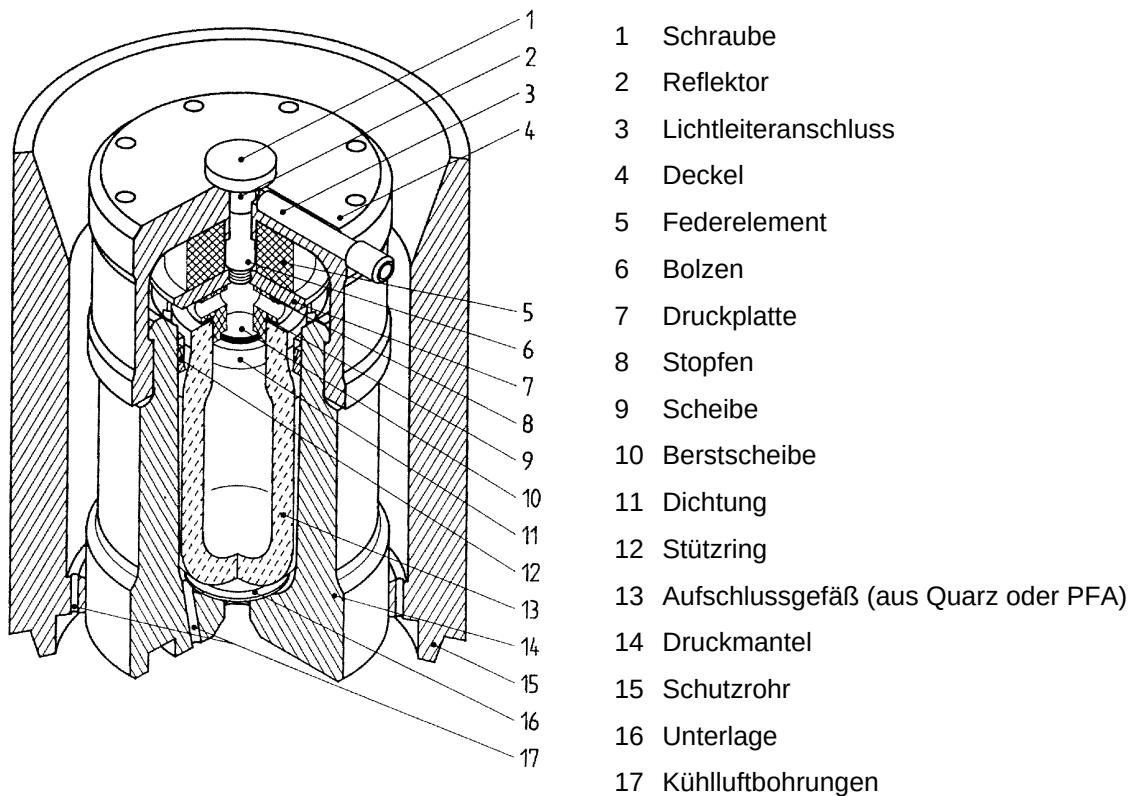


Abb. 29: Detailansicht eines PMD-Aufschlussgefäßes

Bestimmung der eingekoppelten Mikrowellenleistung

Die PMD hat einen gepulsten Mikrowellengenerator, der zur Verringerung der eingekoppelten Mikrowellenleistung alternierend ein- und ausgeschaltet wird. Somit musste die effektive eingekoppelte Mikrowellenleistung bestimmt werden. Dazu wurden 1 kg Wasser in ein mikrowellendurchlässiges Gefäß gefüllt, dieses wurde in den Ofenraum plziert und die Temperaturerhöhung bestimmt, die durch das Einstrahlen von Mikrowellen bei verschiedenen Leistungsstufen hervorgerufen wird [142]. Unter Berücksichtigung der isobaren Wärmekapazität C_p des Wassers lässt sich nach Glg. 21 die effektive eingekoppelte Mikrowellenleistung P bestimmen.

$$P = \frac{KC_p m \Delta T}{t} \quad \text{Glg. 21}$$

Dabei ist K ein Umrechnungsfaktor von cal s^{-1} nach W ($K = 4,184$), C_p die isobare Wärmekapazität des Wassers in $\text{cal g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, m die Masse des erwärmten Wassers in g , ΔT die Temperaturdifferenz in $^\circ\text{C}$ und t die Dauer der Mikrowelleneinstrahlung in s .

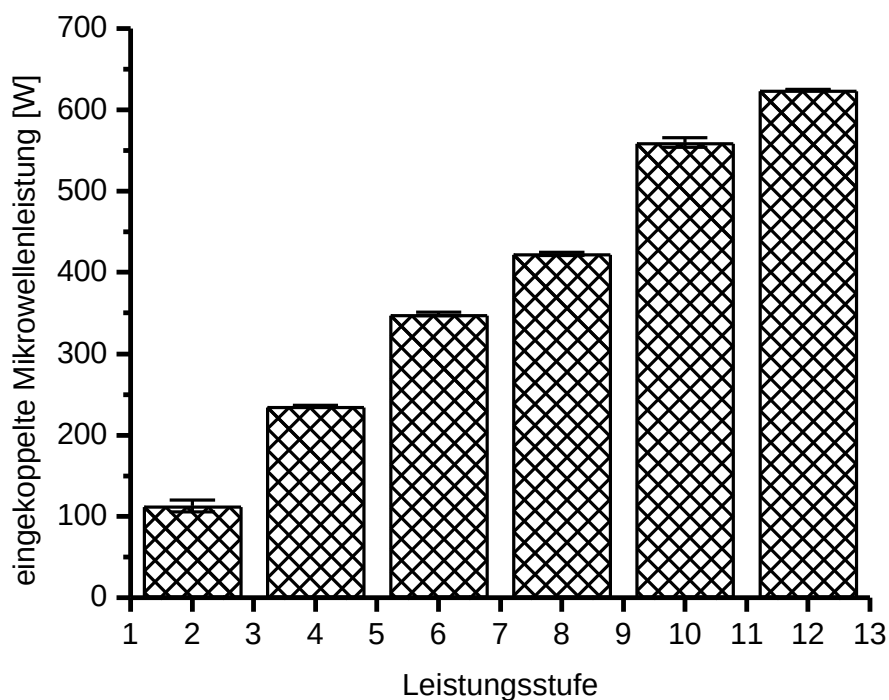


Abb. 30: Bestimmung der effektiven Mikrowellenleistung für das Mikrowellenaufschlusssystem PMD

Es stellte sich heraus, dass bei kontinuierlichem Betrieb des Mikrowellengenerators (Leistungsstufe 12) eine Mikrowellenleistung von 625 ± 4 W eingekoppelt wird.

3.2.1.1.3 Mikrowellenassistierter Druckaufschluss mit dem Multiwave-Aufschlusssystem (Fa. Perkin Elmer)

Das Multiwave Druckaufschlusssystem ist eine Weiterentwicklung des Mikrowellenaufschlussgerätes PMD. Es wird eine höhere Mikrowellenleistung von 1000 W verwendet, die von einem ungepult betriebenen Mikrowellengenerator erzeugt wird. Die Mikrowellenleistung wird über die Aufschlusstemperatur und den Reaktionsdruck gesteuert, was ein effizientes Mittel zur Kontrolle der Aufschlussbedingungen darstellt.

In Abb. 31 ist eine Detailansicht des Rotors des Multiwave Aufschlusssystems dargestellt. Dieser ermöglicht den gleichzeitigen Aufschluss von sechs Proben unter Kontrolle des Druckes und der Temperatur in jedem einzelnen Behälter. Für den Aufschluss der Böden wurden Aufschlussgefäße aus TFM bzw. PFA mit einem Volumen von 100 mL verwendet, die bei einer Temperatur von bis zu 260°C und einem maximalen Reaktionsdruck von 30 bar betrieben werden können.

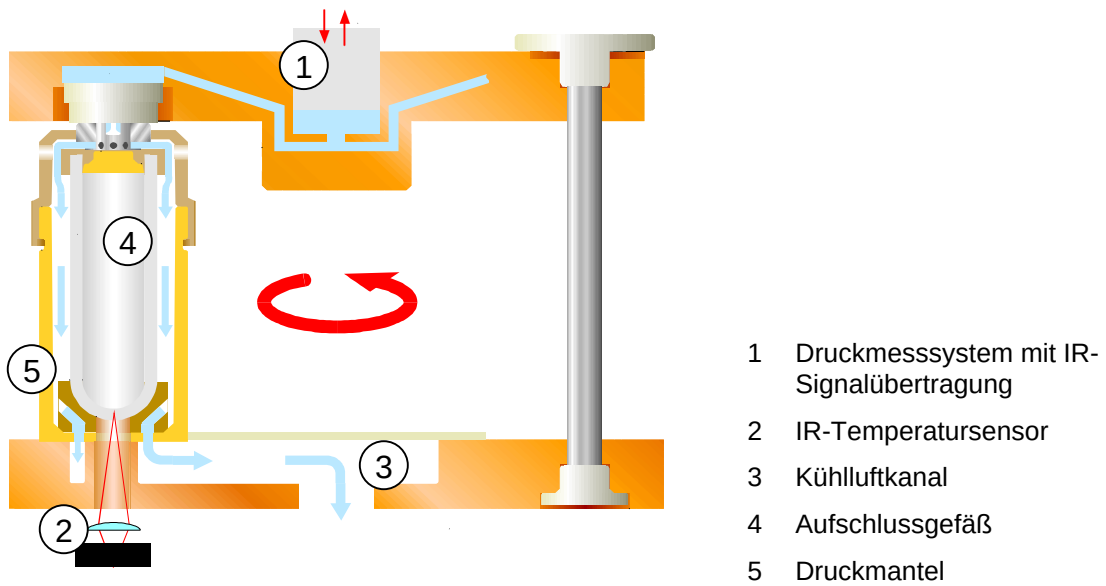


Abb. 31: Detailansicht des Multiwave Rotors

Mit Hilfe des integrierten Kühlsystems (3) wird während des Aufschlusses ein Temperaturgradient im Aufschlussgefäß erreicht, wobei durch Konvektion eine wirksame Durchmischung der Aufschlusssäuren mit der Probensubstanz erreicht wird (siehe Abb. 32).

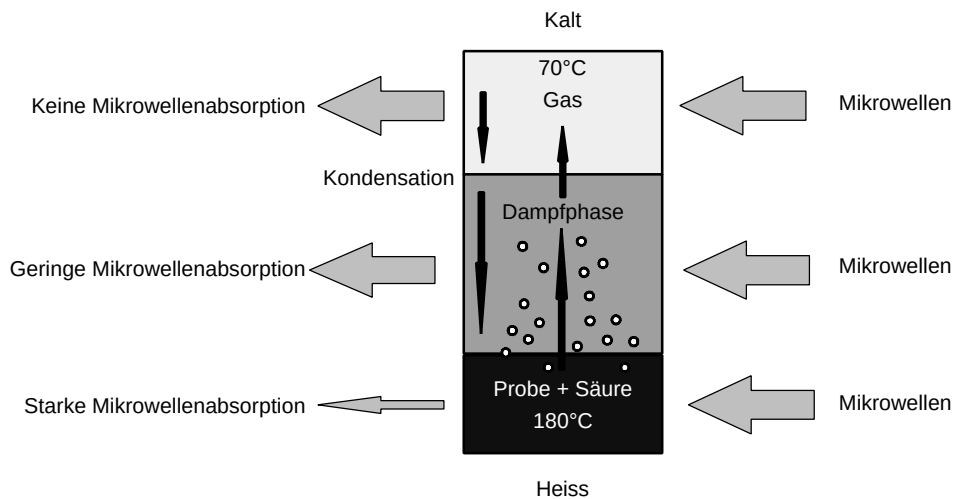


Abb. 32: Konvektive Durchmischung von Probensubstanz und Aufschlusssäuren im Mikrowellenaufschlussgefäß

3.2.1.2 Optimierte Bedingungen für den Druckaufschluss der untersuchten Böden

Für jeden der untersuchten Böden wurden Aufschlüsse in den drei Aufschlusssystemen durchgeführt. Als Kriterium für einen erfolgreichen Aufschluss diente das Erhalten einer klaren Aufschlusslösung.

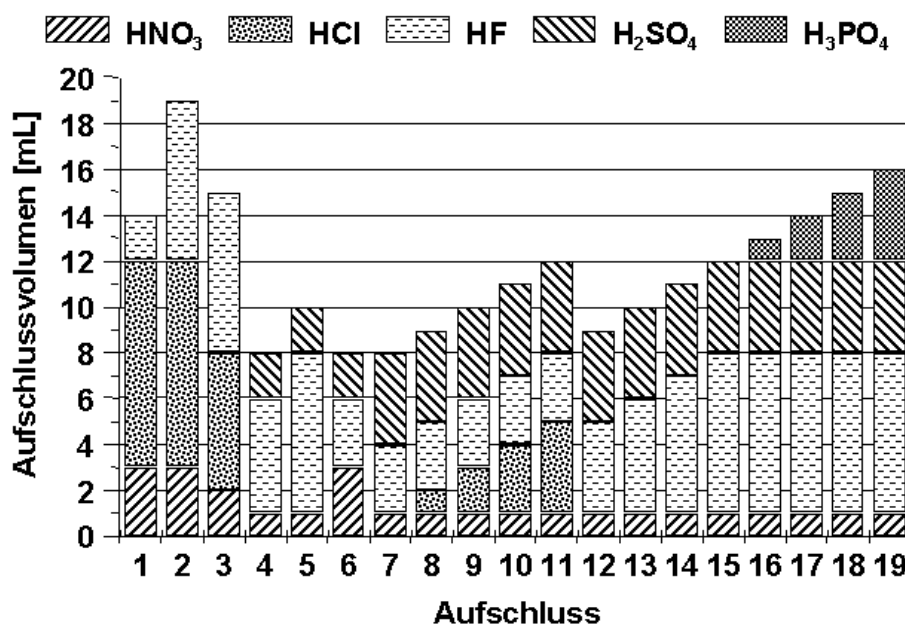


Abb. 33: Optimierung der Säurezusammensetzung für den Aufschluss des zertifizierten Referenzbodens GBW 08303 mit der DAB III

In Abb. 33 ist die Optimierung der Säurezusammensetzung für den Aufschluss des zertifizierten Referenzbodens GBW 08303 im DAB III-System dargestellt. Bei diesem Boden war es möglich, für jeden Aufschluss die Wiederfindungsrate mit Hilfe der ICP-OES zu bestimmen und so die Vollständigkeit des Aufschlusses zu überprüfen. So zeigte es sich, dass Cr, Fe und Mn nach dem Aufschluss mit einer Säuremischung von 1 mL HNO₃, 3 mL HF und 4 mL H₂SO₄ (Aufschluss 7) in den Aufschlusslösungen quantitativ wiedergefunden werden konnten. Für Al betrug die Wiederfindungsrate nur 50%. Nur nach einer Zugabe von H₃PO₄ (Aufschlüsse 16-19) konnte die Wiederfindungsrate für Al bis auf 100% gesteigert werden. Dieses lässt sich vermutlich dadurch erklären, dass ein großer Anteil des Al in diesem Boden als Al₂O₃ vorliegt, welches erst nach dem Einsatz von H₃PO₄ in Lösung gebracht werden kann [217]. Als geeignete Säuremischung für die quantitative Bestimmung von Al nach dem Aufschluss des zertifizierten Referenzmaterial stellten sich 1 mL HNO₃,

7 mL HF, 4 mL H₂SO₄ und 4 mL H₃PO₄ heraus. Allerdings konnte bei dieser Säuremischung das Fe nur zu 80%, sowie das Cr und das Mn nur zu 90% wiedergefunden werden. Die maximale Einwaage an Referenzboden lag bei 100 mg. Im Falle des 'Multiwave'-Systems zeigt sich ein ähnliches Bild (Abb. 34). Auch beim mikrowellenunterstützten Druckaufschluss konnte das Al erst nach Zugabe von H₃PO₄ gelöst werden (Aufschluss 19). Nach dem Aufschluss mit einem Säuregemisch aus 1 mL HNO₃, 3 mL HF, 2 mL H₂SO₄ und 6 mL H₃PO₄ und einer maximalen Einwaage von 150 mg konnten Al, Cr, Fe und Mn in den Aufschlusslösungen mit Hilfe der ICP-OES quantitativ wiedergefunden werden.

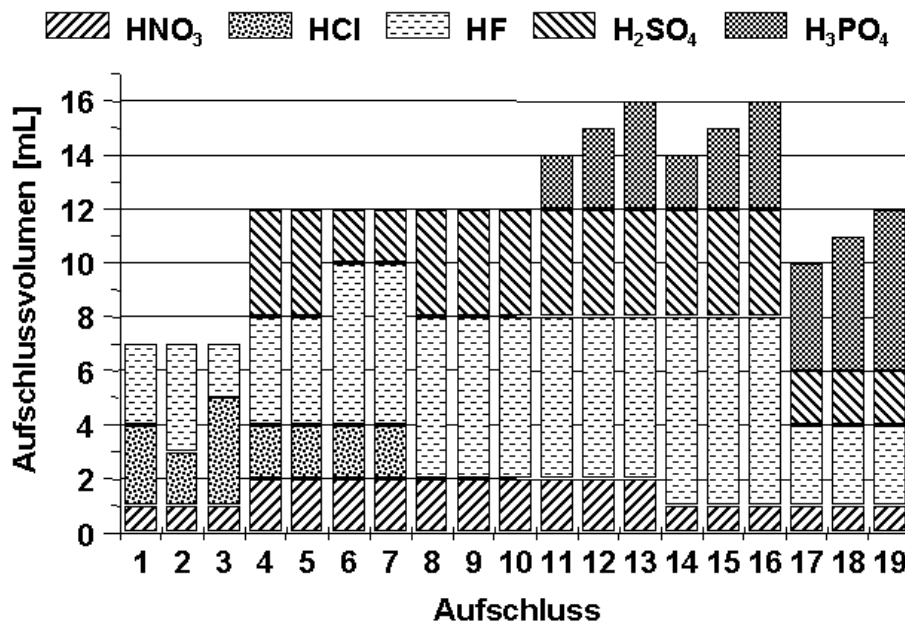


Abb. 34: Optimierung der Säurezusammensetzung für den Aufschluss des zertifizierten Referenzbodens GBW 08303 mit dem 'Multiwave'-System

In Tab. 13 sind die optimierten Bedingungen für den Druckaufschluss der drei untersuchten Böden, sowie des zertifizierten Referenzbodens wiedergegeben. Die bei dem mikrowellenassistenten Druckaufschluss mit dem 'Multiwave'-System verwendeten Arbeitsprogramme sind in Abb. 35 wiedergegeben.

Tab. 13: Optimierte Bedingungen für den Druckaufschluss der untersuchten Böden

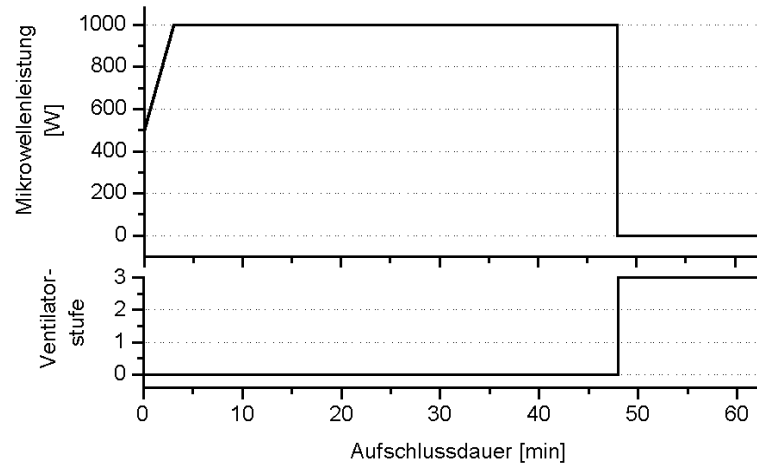
Boden	Aufschluss-system	Einwaage [mg]	HF [mL]	HNO ₃ [mL]	HCl [mL]	H ₂ SO ₄ [mL]	H ₃ PO ₄ [mL]	Aufschluss-dauer
Quarzsand	DAB III	150	6 ^{a)}	2	2			20 h
	PMD	100	3 ^{a)}	1	1			40 min ^{b)}
	Multiwave	400	6	2	2			63 min ^{b)}
Tonige Erde	DAB III	100	6 ^{a)}	2		4		20 h
	PMD ^{c)}	100	2 ^{a)}	1		2		40 min ^{b)}
	Multiwave	100	6 ^{a)}	2		4		63 min ^{b)}
Sandige Erde	DAB III	150	3 ^{a)}	1		2		20 h
	PMD	50	1,5 ^{a)}	0,5		1		70 min ^{b)}
	Multiwave	200	6 ^{a)}	2		4		63 min ^{b)}
Farm soil	DAB III ^{d)}	100	7 ^{a)}	1		4	4	20 h
GBW 08303	DAB III ^{e)}	100	3 ^{a)}	1		4		20 h
	Multiwave	100	3 ^{a)}	1		2	6	85 min ^{b)}

^{a)} nach dem Aufschluss werden 20 mL Borsäure zur Komplexierung der HF zugesetzt
^{b)} inkl. Abkühlzeit
^{c)} nur ein Aufschlussbehälter
^{d)} nur Al
^{e)} Cr, Fe und Mn

Es zeigte sich, dass die untersuchten Böden mit allen verwendeten Aufschlussystemen vollständig in Lösung gebracht werden können. Im Hinblick auf den Probendurchsatz und die maximal aufzuschließende Probenmenge haben die mikrowellenassistenten Druckaufschlussysteme deutliche Vorteile. Mit dem 'Multiwave'-System können die größten Probenmengen (100-400 mg) aufgeschlossen werden und dies bei einem Zeitbedarf von 63-85 min für sechs Proben. Auch mit dem 'PMD'-System sind die Aufschlusszeiten kurz, jedoch beträgt die maximal aufschließbare Probenmenge aufgrund der geringeren Mikrowellenleistung und der kleineren Gefäßvolumina nur bei 50-100 mg. Bei dem 'DAB III'-System liegen die maximal aufschließbaren Probenmengen nahe bei denen, die auch mit dem 'Multiwave'-System erreicht werden. Bei beiden Systemen werden annähernd gleiche Aufschlusstemperaturen erreicht, wobei die Aufheizrate beim 'DAB III'-

System wesentlich niedriger ist als bei dem 'Multiwave'-System. Dies führt auch zu längeren Aufschlusszeiten von etwa 20 h.

(a)



(b)

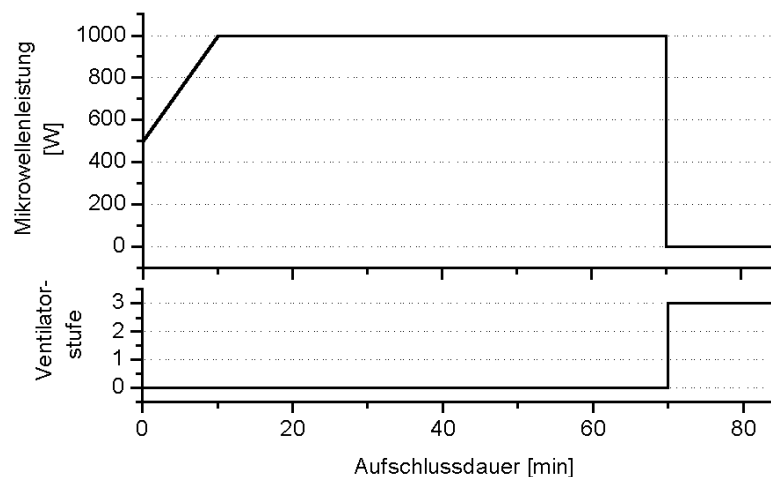


Abb. 35: Leistungsprogramme für den mikrowellenassistenten Druckaufschluss des Quarzsandes, der tonigen Erde und der sandigen Erde (a), bzw. den Referenzboden GBW 08303 (b) mit dem 'Multiwave'-System

3.2.1.3 Bestimmung der Wiederfindungsrate

Um festzustellen, ob Kontaminationen oder Verluste beim Druckaufschluss der Bodenproben die Bestimmungen stören, wurden für die untersuchten Böden unter Verwendung der verschiedenen Aufschlussysteme die Wiederfindungsraten bestimmt. Dazu wurden Standardlösungen (je 10 mL) mit den in Tab. 14 aufgelisteten Mengen an Al, Cr, Fe und Mn in den jeweiligen Aufschlussbehältern bei 105°C eingetrocknet. Anschließend wurden diese bei den jeweils optimierten

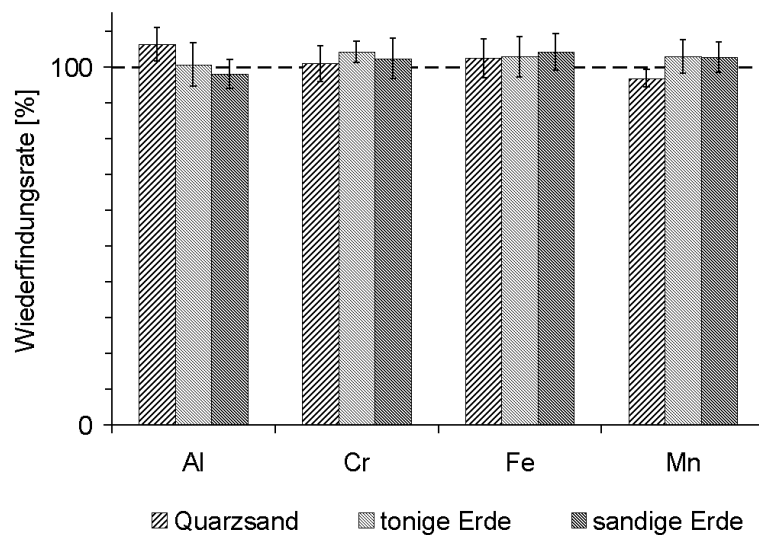
Bedingungen (Tab. 13) aufgeschlossen. Eine weitere Standardlösung (10 mL) mit den gleichen Elementkonzentrationen wurde ohne Eintrocknen mit den benötigten Aufschlusssäuren versetzt und als Bezugslösung bei der Bestimmung der Wiederfindungsrate gewählt.

Tab. 14: Mengen an Al, Cr, Fe und Mn in 10 mL Lösung zur Bestimmung der Wiederfindungsraten bei dem Druckaufschluss der untersuchten Böden

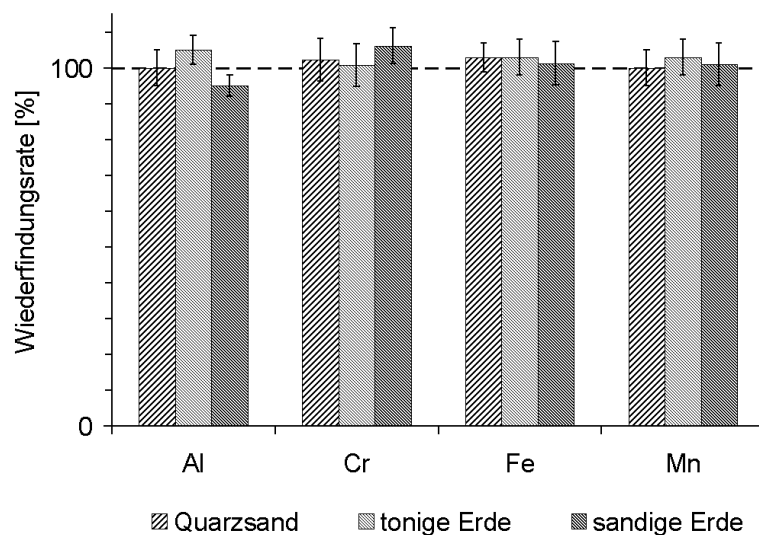
	Al [mg]	Cr [µg]	Fe [mg]	Mn [µg]
Quarzsand	3,75	3,00	0,375	6,00
tonige Erde	9,00	15,00	0,50	5,00
sandige Erde	1,50	4,50	0,75	18,00

Nach dem Auffüllen der Lösungen aller Proben auf ein Nennvolumen von 100 mL wurden die Elementkonzentrationen mit der ICP-OES bestimmt und die Wiederfindungsrate berechnet. Die Analysenfehler wurden aus der Variation der einzelnen Ansätze von Aufschlüssen und Bestimmungen mit je zehn Einzelmessungen ermittelt. Für den konventionellen Druckaufschluss mit dem 'DAB III'-System sowie für den mikrowellenassistierten Druckaufschluss mit dem 'PMD'-System wurden vier und mit dem 'Multiwave'-System sechs Aufschlüsse zur Bestimmung der Wiederfindungsrate durchgeführt. Die Ergebnisse bei den in Tab. 13 genannten Aufschlussbedingungen erhalten wurden, sind in Abb. 36 für den konventionellen Druckaufschluss mit dem 'DAB III'-System (a) und dem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss mit dem 'PMD'-System (b), sowie dem 'Multiwave'-System (c) wiedergegeben.

(a)



(b)



(c)

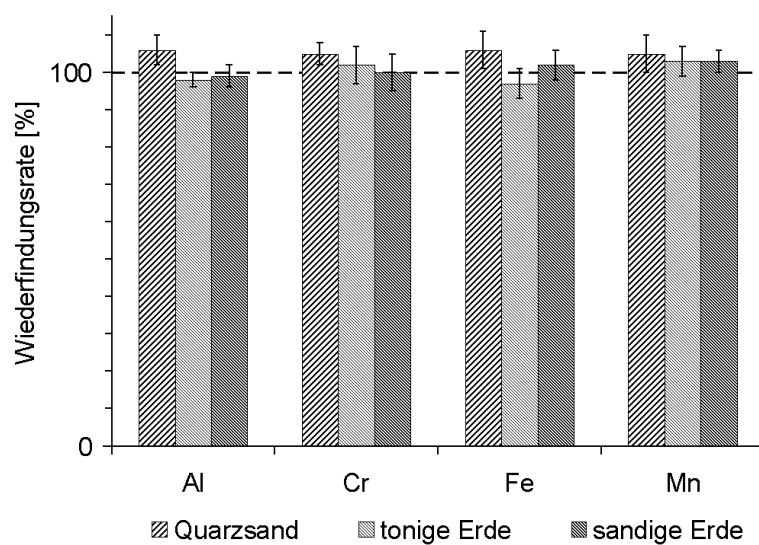


Abb. 36: Wiederfindungsrate beim konventionellen Druckaufschluss mit dem 'DAB III'-System (a), dem mikrowellenassistenten Druckaufschluss mit dem 'PMD'-System (b) und dem 'Multiwave'-System (c) bei den optimierten Bedingungen (nach Tab. 13)

Es stellte sich heraus, dass bei allen optimierten Parametersätzen sowohl mit dem konventionellen als auch mit den mikrowellenassistierten Druckaufschlüssen unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen Wiederfindungsraten von nahezu 100% erhalten werden können. Somit sind bei dem konventionellen und dem mikrowellenassistierten Druckaufschluss die in Tab. 13 aufgelisteten optimierten Parametersätze für den Aufschluss der untersuchten Bodenproben hervorragend geeignet.

3.2.1.4 Quantitative Analyse der untersuchten Böden mit der ICP-OES

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der quantitativen Bestimmung der untersuchten Böden mit der ICP-OES nach konventionellem bzw. mikrowellenassistiertem Druckaufschluss wiedergegeben.

Tab. 15: Instrumentelle Parameter der ICP-OES bei der Analyse der Böden nach Aufschluss

	JY-24	Liberty 200	Optima 3200 RL
Beobachtungsrichtung	seitlich	seitlich	seitlich
Messart	sequentiell	sequentiell	simultan
RF-Frequenz	40,68 MHz	40,68 MHz	40,68 MHz
RF-Leistung	800 W	1200 W	1300 W
Zerstäuberdruck	1,9 bar	1,5 bar	
Zerstäuber-Gasstrom	0,3 L/min		0,85 L/min
„Coater“-Gasstrom	0,3 L/min	-	-
Hilfs-Gasstrom	-	1,5 L/min	0,5 L/min
Äußerer Gasstrom	16 L/min	15 L/min	15 L/min
Zerstäuber	‘Cross-Flow’	konzentrisch	‘Cross-Flow’

Es wurden bei jedem Aufschlussverfahren sechs Aufschlüsse durchgeführt und die Konzentrationen der Elemente Al, Cr, Fe und Mn bestimmt. Die Analysen wurden mit verschiedenen ICP-OES Systemen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden zwei sequentielle (JY 24 der Fa. ISA Jobin Yvon und Liberty 200 der Fa. Varian) und ein simultanes ICP-Atomemissionsspektrometer (Optima 3200 RL der Fa. Perkin Elmer) eingesetzt. Die instrumentellen Parameter sowie die verwendeten Atomemissionslinien bei den Analysen der Aufschlusslösungen mit der ICP-OES

sind in Tab. 15 und Tab. 16 wiedergegeben. Vor der Analyse wurden die Aufschlusslösungen auf 50 mL aufgefüllt und es wurde mit matrixangepasste Standardlösungen kalibriert.

Tab. 16: Bei der Bestimmung der Elementkonzentrationen in den Aufschlusslösungen mit der ICP-OES verwendete Emissionslinien

Element	Wellenlänge [nm]	
	JY 24 und Liberty 200	Optima 3200 RL
Al	236,706; 396,152	237,335; 308,215; 309,284; 394,401
Cr	205,552; 267,716	205,552; 206,158; 267,716; 283,563; 357,869
Fe	234,349 ^{*)} ; 238,204; 259,400 ^{**)}	234,349; 238,204; 239,562; 259,940
Mn	259,373; 260,569	257,610; 259,373; 260,569; 293,305; 294,920

^{*)} nur JY 24; ^{**)} nur Liberty 200;

Die Analysenergebnisse der ICP-OES für die Aufschlusslösungen der untersuchten Böden und des Referenzbodens sind in Tab. 17 und Tab. 18 wiedergegeben. Die angegebenen Analysenfehler tragen der Streuung der Ergebnisse für die sechs Aufschlüsse, sowie der Fehler für jeweils 10 Einzelbestimmungen Rechnung. Es stellte sich heraus, dass bei allen Aufschlussverfahren im Rahmen der statistischen Fehler eine gute Übereinstimmung der Analysenergebnisse erhalten wurde. Die zum Teil recht hohen Schwankungen bei den Ergebnissen der einzelnen Aufschlüsse sind vermutlich auf die geringe maximal aufschließbare Probenmenge und den daraus resultierenden größeren Einfluss von Probeninhomogenitäten zurückzuführen. Als weiteren Grund könnten Korrosionserscheinungen im Innern der Aufschlussbehälter eine Rolle spielen. Für den Referenzboden konnte mit den hier eingesetzten Aufschlussystemen im Rahmen der statistischen Fehler richtige Analysenergebnisse erhalten werden.

Tab. 17: Analysenergebnisse der ICP-OES für die untersuchten Böden nach Druckaufschluss (n = 6)

		'PMD' [mg/kg]	'Multiwave' [mg/kg]	'DAB III' [mg/kg]
Quarzsand	Al	5600 ± 600	6500 ± 200	6500 ± 300
	Fe	1900 ± 500	2210 ± 50	2200 ± 600
	Cr	13 ± 3	14,4 ± 0,2	14 ± 2
	Mn	30 ± 3	27,8 ± 0,4	30 ± 2
tonige Erde	Al	55000 ± 2000	53000 ± 3000	54000 ± 5000
	Fe	5700 ± 900	5400 ± 200	5700 ± 300
	Cr	170 ± 30	162 ± 6	164 ± 8
	Mn	42 ± 9	35 ± 5	35 ± 2
sandige Erde	Al	15600 ± 1000	15600 ± 100	15000 ± 900
	Fe	6300 ± 900	6700 ± 200	6300 ± 300
	Cr	40 ± 10	40 ± 1	37 ± 2
	Mn	150 ± 10	146 ± 1	145 ± 6

Tab. 18: Analysenergebnisse der ICP-OES für den Referenzboden GBW 08303 nach Druckaufschluss (n = 6)

	zertifizierter Wert [218] [mg/kg]	'Multiwave' [mg/kg]	'DAB III' [mg/kg]
GBW 08303 (Chinese farm soil)			
Al	68600 ± 3400	64100 ± 400	67400 ± 500
Fe	29700 ± 2000	29800 ± 500	27200 ± 600
Cr	112 ± 12	103,2 ± 0,3	114 ± 3
Mn	519 ± 36	524,0 ± 0,9	530 ± 10

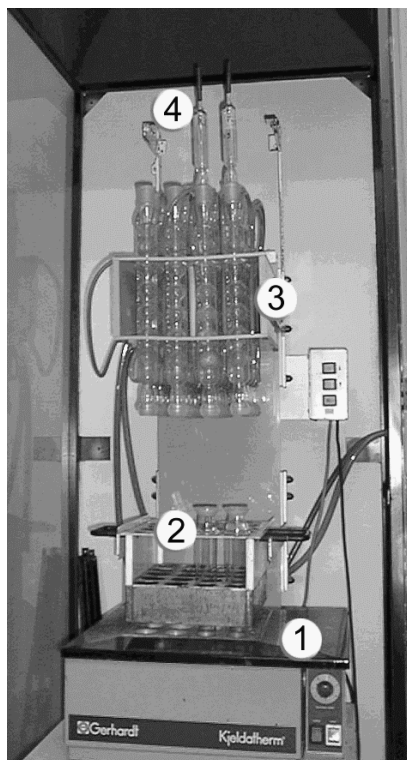
3.2.2 Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Al, Cr, Fe und Mn in den untersuchten Böden

Neben der Gesamtkonzentration relevanter Elemente ist der säurelösliche Anteil dieser Elemente in Böden eine wichtige Prüfgröße, z.B. wenn eine Beurteilung der

Bodengüte gefragt wird [104]. Aus diesem Grund soll im Folgenden der säurelösliche Anteil der Elemente Al, Cr, Fe und Mn in den untersuchten Böden bestimmt und mit den in Kap. 3.2.1.4 bestimmten Gesamtkonzentrationen verglichen werden. Dazu wurden der Quarzsand, die tonige Erde, sowie die sandige Erde einem 'Königswasserauszug' nach DIN 38414 S7 [141] mit konventioneller Aufheizung, sowie einem 'Salpetersäureauszug' nach EPA 3051 [142] mit mikrowellenassistierter Aufheizung unterzogen. Somit konnte auch hier der Einfluss der Art der Energiezuführung auf die Effizienz der Auszüge untersucht werden.

3.2.2.1 'Königswasserauszug' nach DIN 38414 S7

Für den 'Königswasserauszug' werden 3 g Boden in das Reaktionsgefäß gegeben, mit 21 mL HCl sowie 7 mL HNO₃ versetzt und das Gefäß wird in den Heizblock eingesetzt. In das Absorptionsgefäß werden zusätzlich 10 mL 0,5 mol/L HNO₃ hineingegeben. Die Aufschlusssäuren werden für 2 h am Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Absorptionsgefäßes in das Reaktionsgefäß gegeben und der Inhalt des Reaktionsgefäßes auf 100 mL aufgefüllt. Die 'Königswasserauszüge' wurden mit Hilfe des Aufschlusssystem Kjeldatherm der Fa. Gerhardt (Abb. 37) durchgeführt.



- 1 Heizblock
- 2 Reaktionsgefäß
- 3 Rückflusskühler
- 4 Absorptionsgefäß

Abb. 37: Apparatur zur Bestimmung des säurelöslichen Anteils der Elemente nach dem DIN 38414 S7 Verfahren (Kjeldatherm, Fa. Gerhardt)

3.2.2.2 'Salpetersäureauszug' nach EPA 3051

Der 'Salpetersäureauszug' wurde mit Hilfe eines mikrowellenassistierten Druckaufschlusssystems durchgeführt, wobei die Temperatur im Reaktionsgefäß über die Mikrowellenleistung eingestellt werden kann. Dazu wurde von zwei Aufschlusssystemen Gebrauch gemacht, zum einen von dem in Kap. 3.2.1.1 beschriebenen 'Multiwave'-Aufschlusssystem, sowie vom Aufschlusssystem 'MDS 1100' der Fa. CEM. Bei letzterem System erfolgt die Druck- und Temperaturmessung in einem Referenzgefäß, wobei die Temperatur mit Hilfe eines Eintauchsensors direkt in der Aufschlusslösung bestimmt wird.

Beim Verfahren nach EPA 3051 werden 500 mg an Boden in die Aufschlussgefäße eingewogen und 10 mL HNO_3 zugegeben. Die Aufschlussgefäße werden verschlossen, in den Mikrowellenofen gestellt und die Aufschlussäure wird innerhalb von 5,5 min auf $175 \pm 5^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Nach insgesamt 10 min ist der Auszug beendet, die Probe wird abgekühlt und die erhaltene Lösung auf 50 mL aufgefüllt. In Abb. 38 ist ein typischer Druck- und Temperaturverlauf im Innern des Aufschlussgefäßes während des Auslaugungsvorganges mit dem 'MDS 1100'-System wiedergegeben.

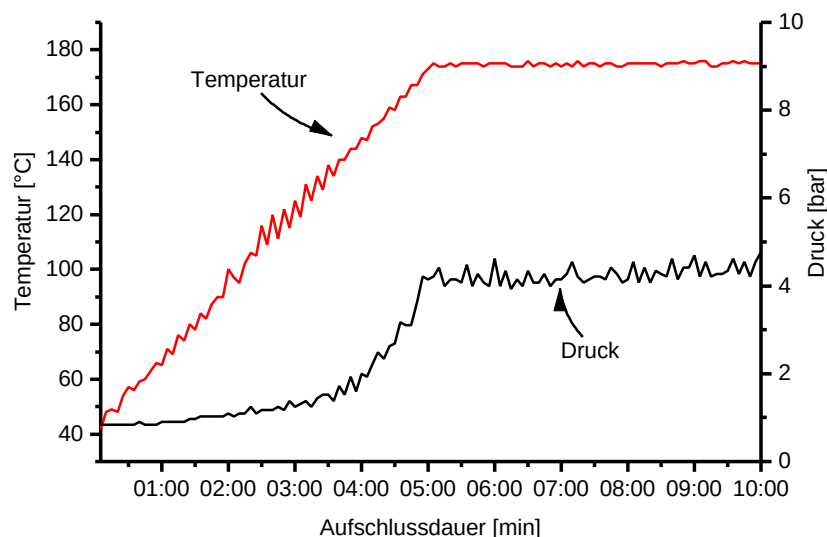


Abb. 38: Temperatur- und Druckverlauf beim 'Salpetersäureauszug' nach dem EPA 3051 Verfahren unter Einsatz des 'MDS 1100'-Mikrowellenaufschlusssystem

3.2.2.3 Quantitative Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Al, Cr, Fe und Mn in den untersuchten Böden mit Hilfe der ICP-OES

Zur Ermittlung der mit diesen Verfahren erreichbaren Präzision, wurden für jeden Boden sechs Auszüge durchgeführt und die Elementkonzentrationen mit Hilfe der in Kap. 3.2.1.4 angegebenen ICP-OES Geräten bestimmt. Bei den Auszugslösungen wurde wieder mit Hilfe von matrixangepassten Standardlösungen kalibriert. Die Ergebnisse sind in Tab. 19 wiedergegeben. Die angegebenen Vertrauensbereiche sind aus der Streuung für die sechs Wiederholungsauszüge, sowie der Standardabweichung für je 10 Einzelmessungen berechnet worden.

Tab. 19: Analysenergebnisse der ICP-OES für die untersuchten Böden nach Auszug nach dem DIN 38414 S7 Verfahren bzw. dem EPA 3051 Verfahren (n = 6)

		DIN 38414 S7 [mg/kg]	EPA 3051 (Multiwave) [mg/kg]	EPA 3051 (MDS 1100) [mg/kg]
Quarzsand	Al	720 ± 30	1100 ± 100	1100 ± 200
	Fe	1150 ± 50	1100 ± 100	1200 ± 300
	Cr	1,8 ± 0,5	2,2 ± 0,7	3 ± 1
	Mn	13 ± 1	11 ± 1	13 ± 4
tonige Erde	Al	9300 ± 900	16000 ± 1000	13000 ± 900
	Fe	1300 ± 90	1500 ± 100	1300 ± 200
	Cr	20 ± 1	28 ± 2	27 ± 1
	Mn	26 ± 1	26 ± 2	26 ± 5
sandige Erde	Al	4500 ± 100	4700 ± 400	4800 ± 300
	Fe	5300 ± 300	5000 ± 600	4900 ± 400
	Cr	10 ± 1	10 ± 2	11 ± 3
	Mn	117 ± 5	120 ± 10	103 ± 7

Es stellte sich heraus, dass mit Hilfe der gewählten Auszugsverfahren für die drei untersuchten Böden und für die Elemente Cr, Fe und Mn Ergebnisse erhalten wurden, die im Rahmen der Fehler gut übereinstimmen. Nur beim Al im Quarzsand und der tonigen Erde sind nach dem Auszug nach DIN 38414 S7 signifikante

Minderbefunde zu verzeichnen. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für Cr bei der tonigen Erde erhalten. Beim Ackerboden (sandige Erde) führen die Verfahren dagegen für alle untersuchten Elemente zu vergleichbaren Ergebnissen. Die größeren Schwankungen bei den mikrowellenassistenten Auszügen nach EPA 3051 lassen sich zum Teil auf die geringere Verwirbelung der Probe während des Auszuges zurückführen.

3.2.2.4 Vergleich des säurelöslichen Anteils mit der Gesamtkonzentration

In Abb. 39 sind die säurelöslichen Anteile an Al, Cr, Fe und Mn und deren Gesamtkonzentrationen für die betrachteten Böden dargestellt. Dazu wurden jeweils die Werte für die Gesamtkonzentrationen bzw. für die säurelöslichen Anteile den Tab. 17 und Tab. 19 entnommen und der Mittelwert berechnet.

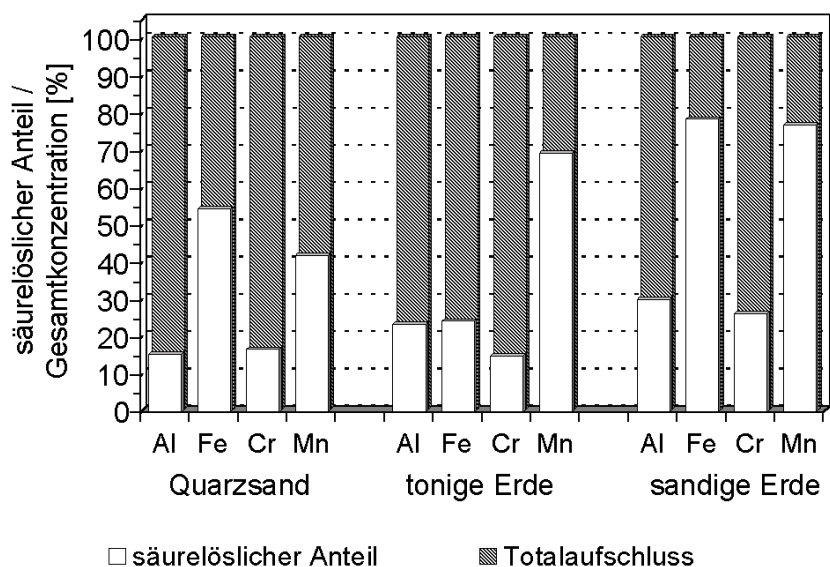


Abb. 39: Vergleich der säurelöslichen Anteile und der Gesamtkonzentrationen von Al, Cr, Fe und Mn in den untersuchten Böden (Gesamtkonzentration = 100%)

Es zeigt sich, dass mit Hilfe des 'Königswasserauszeuges' bzw. des 'Salpetersäureauszuges' in dem Quarzsand nur 15% des gesamten Al und in der sandige Erde nur maximal 30% der Gesamtkonzentration an Al mobilisiert werden können. Für Cr sind die Ergebnisse ähnlich. In dem Quarzsand und der tonigen Erde können maximal 15% und in der sandigen Erde 25% des gesamten Cr mobilisiert werden. Für die Elemente Fe und Mn gibt es zwischen den Bodenarten sehr deutliche Unterschiede. Während sich bei der tonigen Erde nur maximal 22% des Fe

mobilisieren lassen, liegt dieser Wert für die sandige Erde bei 78%. Für Mn können beim Quarzsand maximal 40% und in der sandigen Erde 75% des gesamten Mn mobilisiert werden.

3.2.3 Sequentielle Extraktion der untersuchten Böden

Um Informationen darüber zu erlangen, als welche Verbindungen Al, Cr, Fe und Mn in dem Quarzsand, der tonigen Erde sowie in der sandigen Erde vorliegen, wurden die Elemente nach der in Tab. 7 angegebenen vierstufigen Extraktionssequenz von *Thomas et al.* [145] extrahiert. Um besonders Informationen über die Bindungsformen von Cr zu erlangen, wurden der Quarzsand und die sandige Erde mit einer Cr(III)- bzw. Cr(VI)-Lösung konditioniert und dann der Extraktionssequenz unterzogen. Für die sandige Erde wurde weiterhin untersucht, wie der Anteil an den Verbindungen der Elemente bei den einzelnen Bodenfraktionen (Sand, Schluff oder Ton) variieren. Dazu wurde die Extraktionssequenz zusätzlich für eine Fraktion mit einer Partikelgröße von <0,1 mm durchgeführt.

3.2.3.1 Konditionierung der untersuchten Böden mit Cr(III) bzw. Cr(VI)

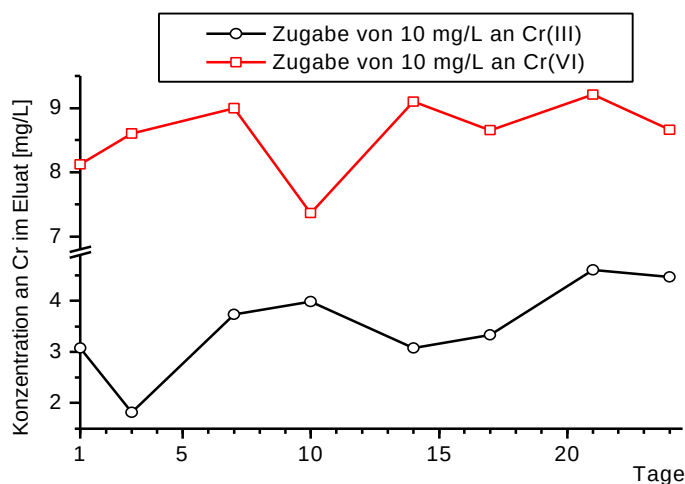
Zur Untersuchung der Anteile der beiden Cr-Spezies wurden der Quarzsand und die sandige Erde über einen Zeitraum von drei Wochen mit einer Cr(III)- bzw. Cr(VI)-Lösung (10 mg/L) konditioniert. Dazu wurden 600 g des jeweiligen Bodens in einen 2 L Erlenmeyerkolben mit einem offenen Auslass gegeben und zweimal je Woche 200 mL der Cr-Lösung so zugetropft, dass eine komplette Benetzung des Bodens mit der Cr-Lösung gewährleistet war, ein Überstand jedoch vermieden wurde. Das ablaufende Eluat wurde aufgefangen und die Konzentration an Cr mittels FAAS bestimmt. Die instrumentellen Parameter für die Bestimmung von Cr in den Eluaten mit Hilfe der FAAS sind in Tab. 20 wiedergegeben.

Tab. 20: Instrumentelle Parameter bei der Bestimmung von Cr mit der FAAS

Flammen Atomabsorptionsspektrometer 1100 B (Fa. Perkin Elmer)	
Flammengase	Acetylen/Luft
Brenngasstrom [L/min]	8,0
Oxidansgasstrom [L/min]	4,4
Analysenlinie [nm]	Cr 357,9
Beobachtungshöhe [mm]	10
Zerstäuber	konzentrisch

In Abb. 40 werden die in dem Eluat gefundenen Konzentrationen an Cr(III) bzw. Cr(VI) über einen Zeitraum von 24 bzw. 22 Tagen wiedergegeben. Aus der Differenz der zugegebenen Konzentration an Cr (10 mg/L) und der im Eluat gefundenen Konzentration lässt sich auf das vom Boden gebundene Cr schließen. Für den Quarzsand lässt sich weder beim Cr(III) noch beim Cr(VI) ein signifikanter Anstieg der Konzentration an Cr im Eluat über den Zeitraum von 24 Tagen erkennen. Die Werte variieren für das Cr(III) um einen Mittelwert von 3,5 mg/L und für das Cr(VI) um einen Wert von 8,6 mg/L. Bei der sandigen Erde ist in dem Eluat ein leichter Anstieg der Konzentration an Cr zu erkennen. So nahm im Falle von Cr(III) die Konzentration von 0,5 mg/L auf 2 mg/L und im Falle von Cr(VI) von 4,5 mg/L auf 7 mg/L zu.

(a)



(b)

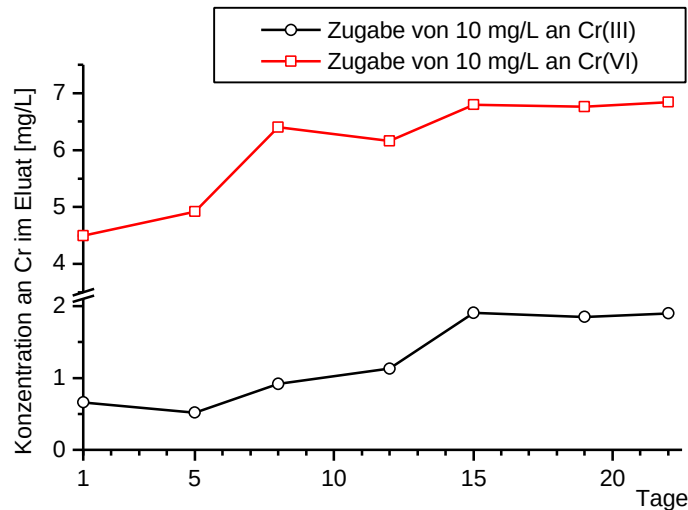


Abb. 40: Mit der FAAS ermittelte Konzentrationen an Cr im Eluat für den Quarzsand (a) und die sandige Erde (b) nach Zugabe von jeweils 200 mL einer Lösung mit der Konzentration von 10 mg/L an Cr(III) bzw. 10 mg/L an Cr(VI) über einen Zeitraum von 24 bzw. 22 Tagen

Tab. 21: Analysenergebnisse der ICP-OES für die untersuchten Böden nach konventionellen Druckaufschluss mit Hilfe des 'DAB III'-Systems (berechnete Werte in Klammern)

	nicht konditioniert [mg/kg]	konditioniert mit Cr(III) [mg/kg]	konditioniert mit Cr(VI) [mg/kg]
Quarzsand	14 ± 2	33 ± 1 (31)	17 ± 1 (18)
sandige Erde	37 ± 2	59 ± 5 (57)	48 ± 5 (46)

Nach dem Abschluss der Konditionierung wurden die Böden gemäß DIN 19683 [211] bei 105°C getrocknet und bei den in Tab. 13 angegebenen optimierten Bedingungen für den konventionellen Druckaufschluss mit dem 'DAB III'-System aufgeschlossen. Die mit Hilfe der ICP-OES erhaltenen Konzentrationen an Cr bei den untersuchten Böden sind in Tab. 21 wiedergegeben. Bei den beiden Böden wird eine gute Übereinstimmung zwischen der zugegebenen Menge an Cr und den aus den Eluatkonzentrationen berechneten Mengen an Cr erhalten.

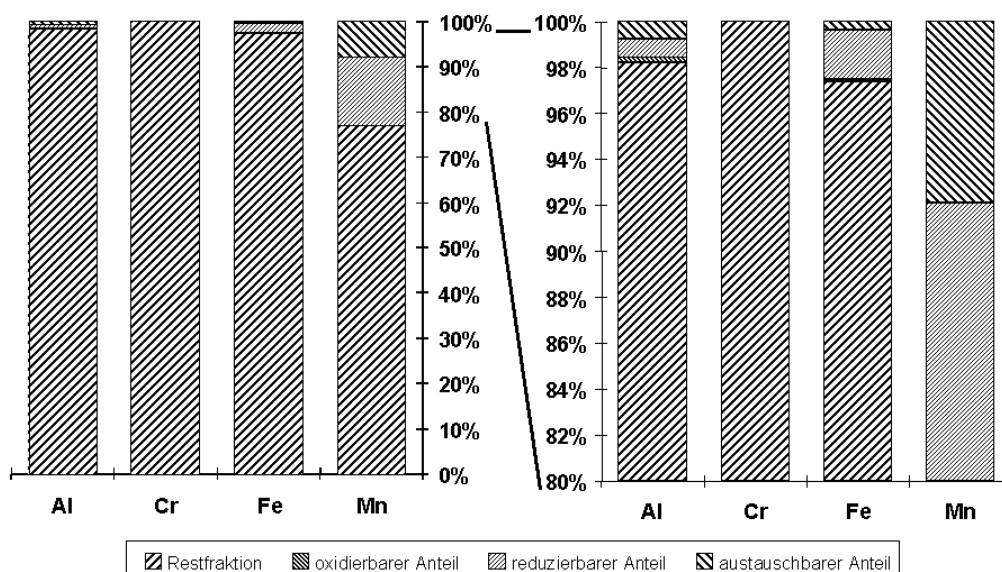
3.2.3.2 Quantitative Bestimmung der Elementkonzentrationen nach sequentieller Extraktion

Zur Durchführung der sequentiellen Extraktion für die Elemente Al, Cr, Fe und Mn und deren nachfolgende Bestimmung in den Extraktionslösungen wurde der

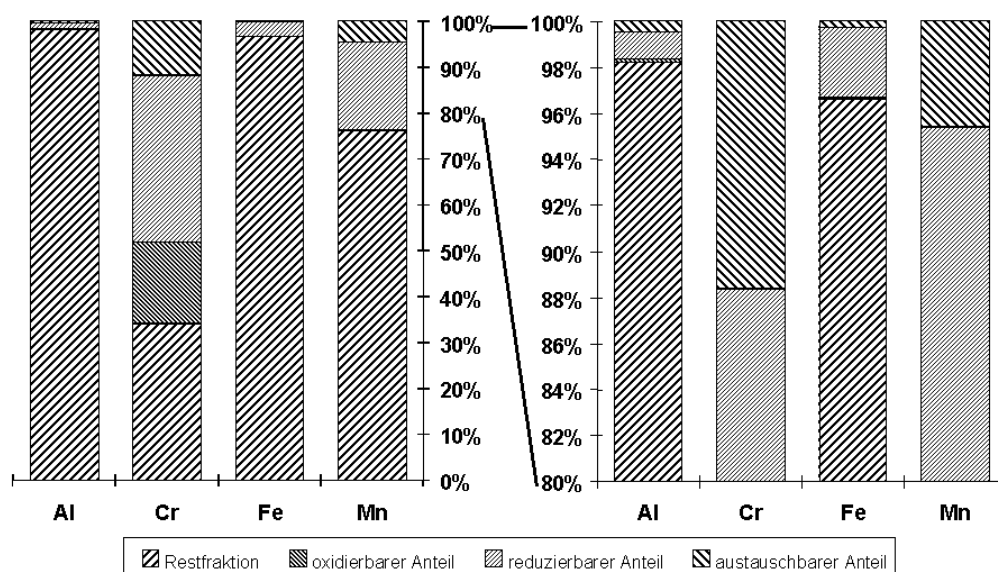
Grobboden nach der Trocknung bei 105°C abgesiebt. Für jeden Boden wurden 500 mg der Bodenfraktion <2 mm in ein 50 mL PE-Zentrifugengefäß gewogen und der Extraktionssequenz unterzogen. Nach jedem Extraktionsschritt wurde der Rückstand abzentrifugiert und die Extraktionslösungen auf 50 mL aufgefüllt. Der Rückstand wurde mit 20 mL Wasser gewaschen, abzentrifugiert und der nächsten Extraktionsstufe unterworfen. Die Extraktionslösungen wurde mit Hilfe der ICP-OES unter Kalibrierung mit matrixangepasste Standardlösungen analysiert.

In den Abb. 41 - Abb. 43 wird die relative Zusammensetzung der nach sequentieller Extraktion erhaltenen Anteile von Al, Cr, Fe und Mn an der sorbierten, der reduzierbaren und oxidierbaren Fraktion sowie der Restfraktion wiedergegeben. Dabei wurde auf die nach einem Totalaufschluss (Tab. 17) erhaltene Konzentration normiert. Die Wiederfindungsraten für die sequentielle Extraktion lagen bei 85-105% und befinden sich damit in dem von *Ho* und *Evans* [219] für dieses Extraktionsverfahren erwähnten Bereich. Die Streuung für die einzelnen Extraktionsschritte liegen zwischen 5 und 10% und wurden durch Fehlerfortpflanzung bei drei (sandige Erde) bzw. fünf (Quarzsand und tonige Erde) Parallelextraktionen sowie jeweils 10 Einzelmessungen berechnet. Auch diese Streuung liegt in dem von *Ho* und *Evans* [219] für dieses und von *Li et al.* [220] bzw. *Hall et al.* [221] für andere Extraktionssequenzen erhaltenen Bereich.

(a)



(b)



(c)

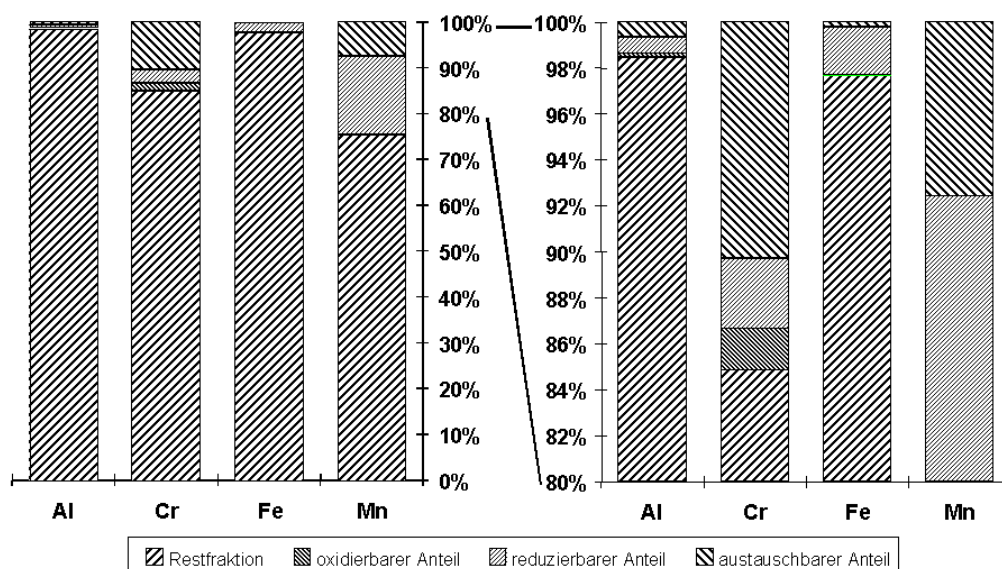


Abb. 41: Zusammensetzung der mit Hilfe der sequentiellen Extraktion erhaltenen Anteile von Al, Cr, Fe und Mn in den einzelnen Fraktionen für den Quarzsand (a), den mit Cr(III) konditionierten Quarzsand (b) sowie den mit Cr(VI) konditionierten Quarzsand (c)

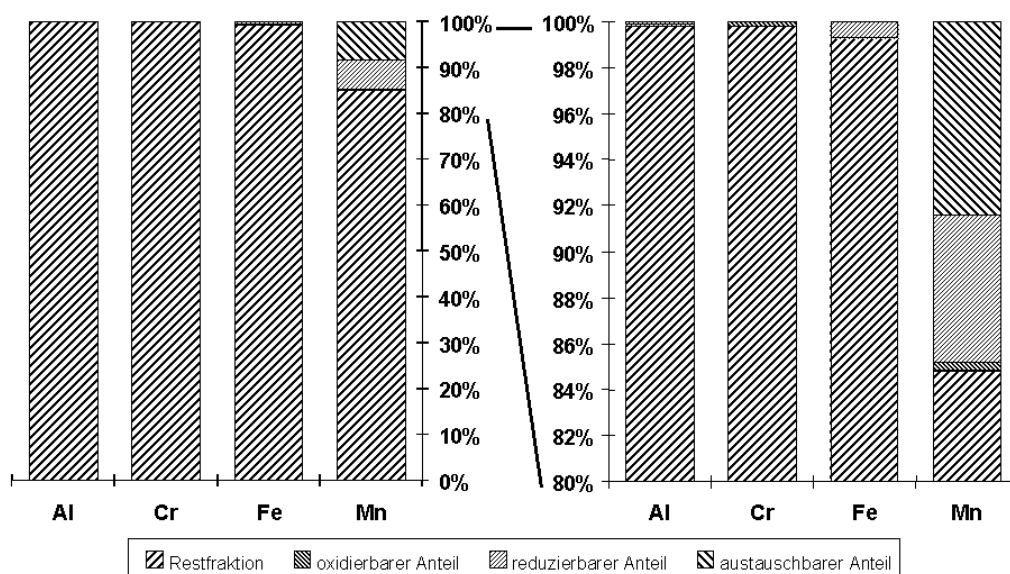
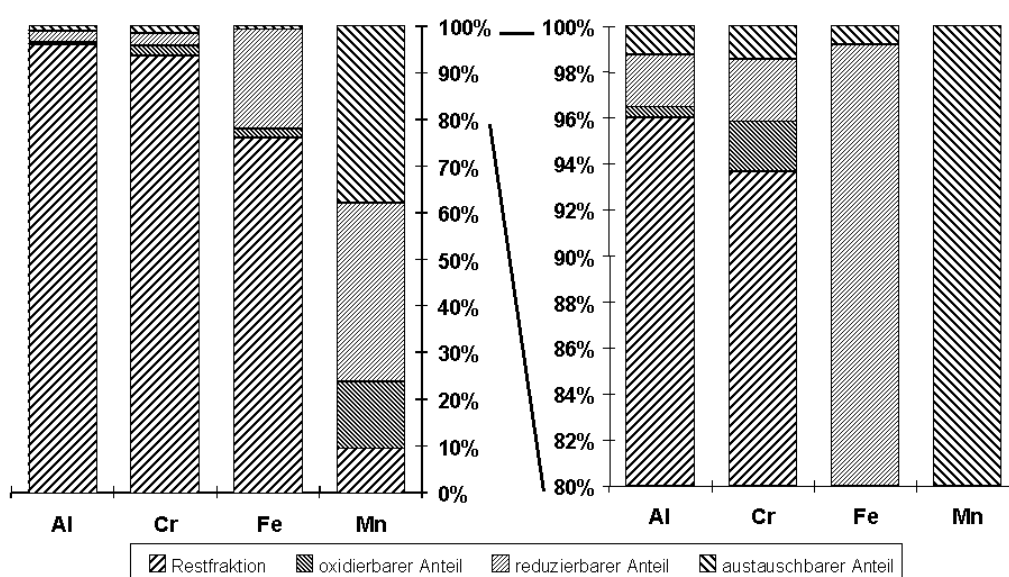
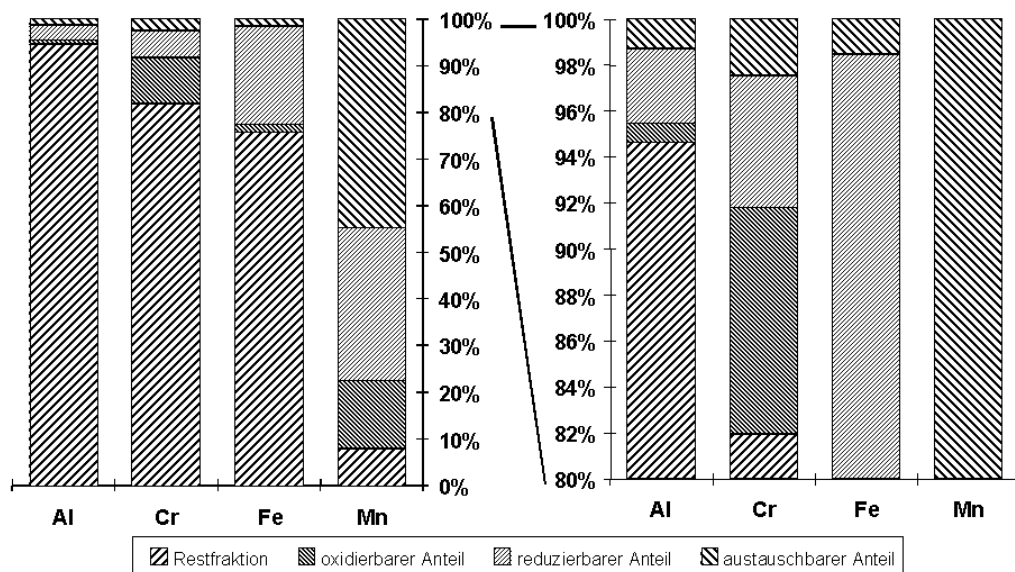


Abb. 42: Zusammensetzung der mit Hilfe der sequentiellen Extraktion erhaltenen Anteile von Al, Cr, Fe und Mn in den einzelnen Fraktionen für die tonige Erde

(a)



(b)



(c)

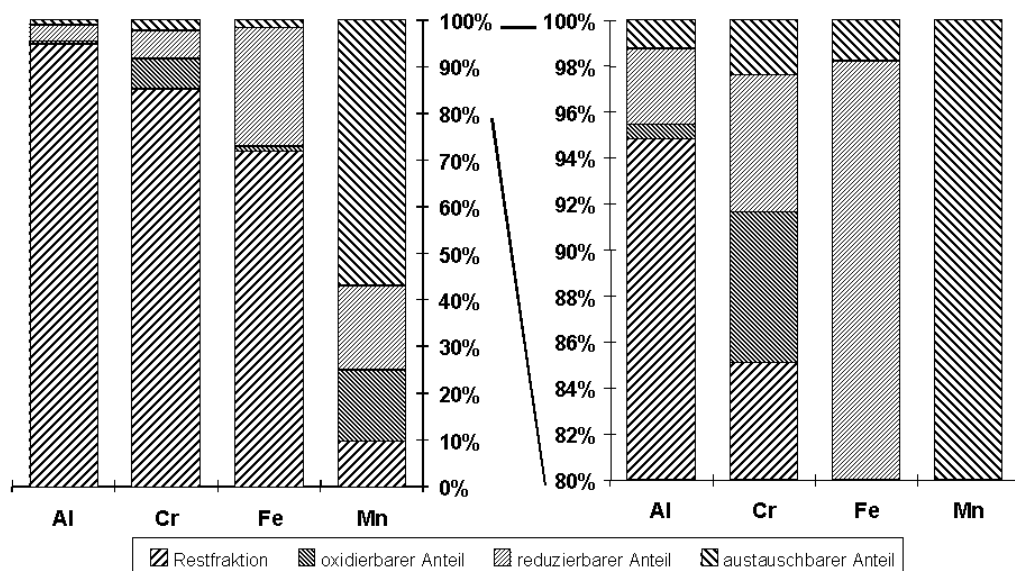


Abb. 43: Zusammensetzung der mit Hilfe der sequentiellen Extraktion erhaltenen Anteile von Al, Cr, Fe und Mn in den einzelnen Fraktionen für die sandige Erde (a), die mit Cr(III) konditionierte sandige Erde (b) sowie die mit Cr(VI) konditionierte sandige Erde (c)

Es stellte sich heraus, dass für die untersuchten Böden die Verteilung der Elemente sehr von der Bodenart abhängt. Während beim Quarzsand die Metalle Al, Cr und Fe in der Restfraktion, also im Kristallgitter gebunden vorliegen, befinden sich bei den beiden anderen Böden und hier gerade bei der sandigen Erde, auch größere Anteile in der reduzierbaren (oxidisch gebunden) und in der sorbierten Fraktion (bioverfügbar). Mn ist bei allen Böden zu einem signifikanten Anteil in der bioverfügbaren bzw. oxidisch gebundenen Fraktion anwesend. Während dieser Anteil für den Quarzsand und die tonigen Erde bei ca. 15% liegt, ist das Mn in der sandigen Erde zu 90% in den ersten drei Fraktionen zu finden.

Die Bindung des auf den Quarzsand und die sandige Erde aufgetragenen Cr, ist sowohl von der Bodenart als auch von der Oxidationsstufe des Cr abhängig. Während beim Quarzsand (Abb. 41 b und c) signifikante Unterschiede bei der Verteilung der beiden Cr-Spezies auf die Fraktionen „sorbiert“, „reduzierbar“ und „oxidierbar“ auftreten, ist das Verteilungsmuster bei der sandigen Erde (Abb. 43 b und c) sehr ähnlich. Hier sind für beide Spezies ein größerer Anteil in den fester gebundenen Fraktionen zu finden. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine Reduktion des aufgetragenen Cr(VI) zum Cr(III) aufgetreten ist.

3.2.3.2.1 Einfluss der Korngröße auf die Bindungsformen von Al, Cr, Fe und Mn

Im folgenden Abschnitt wird untersucht, an welchen Bodenpartikeln die Elemente Al, Cr, Fe und Mn gebunden werden. Dazu wurde der sandigen Erde die Kornfraktion <0,1 mm entnommen und diese Fraktion der beschriebenen sequentiellen Extraktion unterzogen. In der Kornfraktion <0,1 mm sind die tonigen und schluffigen Anteile des Bodens enthalten. Bei der Bodenart 'schwach toniger Sand (St₂)' (Tab. 11) beträgt diese Kornfraktion ca. 30% der Gesamtkornfraktion. In Tab. 22 werden die Konzentrationen an Al, Cr, Fe und Mn, welche nach Analyse der Extraktionslösungen mit Hilfe der ICP-OES erhalten wurden, für die Kornfraktion <0,1 mm und die Gesamtkornfraktion wiedergegeben. Annähernd gleiche Konzentrationen in beiden Fraktionen lassen auf eine homogene Verteilung der Elemente in der Gesamtkornfraktion schließen. Je größer das Verhältnis zwischen der Elementkonzentration in der Kornfraktion <0,1 mm und der Elementkonzentration in der Gesamtkornfraktion wird, desto mehr tritt das Element in der Kornfraktion <0,1 mm auf.

Die Untersuchungen zeigen, dass die Konzentration der Elemente in der Kornfraktion <0,1 mm in der Regel zunimmt, je fester diese an dem Boden gebunden werden. Während beim bioverfügbaren Anteil die Elementkonzentrationen gleich oder maximal doppelt so hoch sind wie in der Gesamtkornfraktion, also eine nahezu gleichmäßige Verteilung über die Gesamtkornfraktion zu erwarten ist, liegen beim organisch gebundenen Anteil die Elementkonzentrationen in der Fraktion <0,1 mm dreifach bis achtfach über denen der Gesamtkornfraktion.

Tab. 22: Vergleich der Elementkonzentrationen von Al, Cr, Fe und Mn in der Kornfraktion <0,1 mm und der Gesamtkornfraktion nach sequentieller Extraktion der sandigen Erde (a), der mit Cr(III) konditionierten sandigen Erde (b) und der mit Cr(VI) konditionierten sandigen Erde (c)

(a)	Kornfraktion	Al [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Mn [mg/kg]
sorbierter Anteil	<0,1 mm	304 ± 1	0,7 ± 0,1	61 ± 4	181 ± 1
	Gesamtfraktion	193 ± 3	0,6 ± 0,1	54 ± 3	79 ± 1
reduzierbarer Anteil	<0,1 mm	1120 ± 10	1,6 ± 0,1	3400 ± 30	214 ± 3
	Gesamtfraktion	500 ± 80	1,1 ± 0,2	1390 ± 60	80 ± 7
oxidierbarer Anteil	<0,1 mm	390 ± 10	6,8 ± 0,3	190 ± 30	60 ± 1
	Gesamtfraktion	70 ± 10	0,87 ± 0,04	130 ± 30	30 ± 6
(b)	Kornfraktion	Al [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Mn [mg/kg]
sorbierter Anteil	<0,1 mm	313 ± 3	1,82 ± 0,03	131 ± 5	290 ± 10
	Gesamtfraktion	203 ± 1	1,23 ± 0,05	100 ± 1	110 ± 2
reduzierbarer Anteil	<0,1 mm	1120 ± 10	4,1 ± 0,1	3240 ± 40	95 ± 1
	Gesamtfraktion	519 ± 4	2,8 ± 0,2	1390 ± 60	80 ± 7
oxidierbarer Anteil	<0,1 mm	500 ± 80	21,8 ± 0,6	230 ± 20	110 ± 10
	Gesamtfraktion	130 ± 10	4,8 ± 0,1	120 ± 20	35 ± 5

(c)	Kornfraktion	Al [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Mn [mg/kg]
sorbiertes Anteil	<0,1 mm	292 ± 2	2,13 ± 0,04	160 ± 2	287 ± 1
	Gesamtfraktion	198 ± 3	1,12 ± 0,04	126 ± 2	117 ± 1
reduzierbarer Anteil	<0,1 mm	1170 ± 10	7,9 ± 0,1	3560 ± 30	100 ± 1
	Gesamtfraktion	517 ± 4	2,8 ± 0,1	1750 ± 7	37 ± 2
oxidierbarer Anteil	<0,1 mm	480 ± 20	25 ± 1	256 ± 4	62,6 ± 0,4
	Gesamtfraktion	97 ± 9	3,1 ± 0,2	90 ± 8	31,4 ± 0,4

Eine Veränderung bei der Bindung in der Kornfraktion <0,1 mm nach der Konditionierung mit den Cr-Lösungen wurde bei Mn gefunden. Durch die Cr(III) bzw. Cr(VI) Zugabe könnte hier ein signifikanter Teil des Mn aus der oxidisch gebundenen Fraktion (reduzierbarer Anteil) in den sorbierten Anteil überführt worden sein (Abb. 44). Die Erhöhung der Mobilität des Mn lässt sich durch Redoxreaktionen, die durch die Zugabe von Cr(III) und Cr(VI) initiiert werden, erklären. Dabei werden die im Boden vorliegenden Mn-Oxide zu Mn(II) reduziert und dieses wird an der Ton- und Schlufffraktion adsorbiert. Für Al und Fe hat sich durch die Zugabe von Cr keine Veränderung in der Verteilung auf die untersuchten Bindungsformen ergeben.

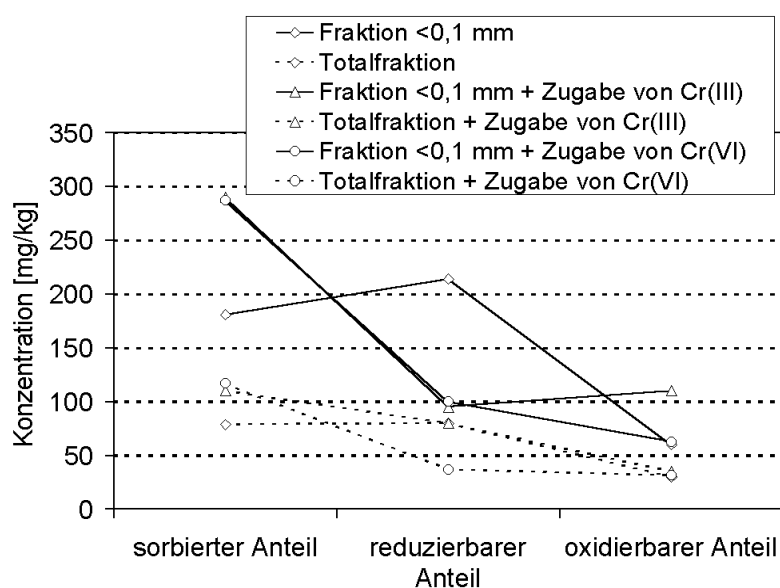


Abb. 44: Vergleich der Elementkonzentrationen von Mn in der Kornfraktion <0,1 mm und in der Gesamtkornfraktion nach sequentieller Extraktion der mit Cr(VI) konditionierten sandigen Erde

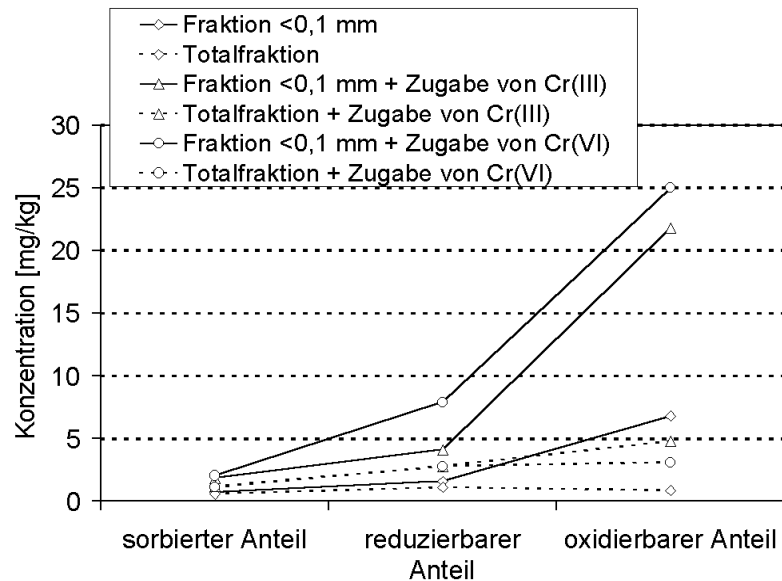


Abb. 45: Vergleich der Elementkonzentrationen von Cr in der Kornfraktion <0,1 mm und in der Gesamtkornfraktion nach sequentieller Extraktion der sandigen Erde

In Abb. 45 sind die Ergebnisse bezüglich des Bindungsverhaltens von Cr in der sandigen Erde mit und ohne Zugabe von Cr(III) bzw. Cr(VI) wiedergegeben. Es stellte sich heraus, dass gerade beim oxidierbaren Anteil, aber auch beim reduzierbaren Anteil das Cr hauptsächlich in der Ton- und Schlufffraktion gebunden ist. Hier spielt nicht nur der geringe Teilchendurchmesser, sondern auch die Schichtstruktur der Tonmineralien (Abb. 46) eine Rolle. Weiterhin ist auch der Anteil an Huminsäuren in der Ton- und Schlufffraktion besonders groß, was auch den hohen Konzentration an Cr in dem oxidierbaren Anteil erklärt. In der bioverfügbaren Fraktion ist dagegen eine Bevorzugung der Kornfraktion <0,1 mm nicht zu erkennen.

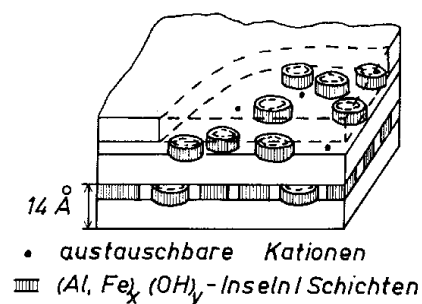


Abb. 46: Strukturmodell eines dreischichtigen Tonminerals [100]

4 Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Chrom

Ein weiterer notwendiger Schritt bei der Entwicklung eines Verfahrens zur Speziesanalyse von Cr in Böden, ist die Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Cr(III) und Cr(VI) an verschiedenen Böden. Hierbei ist es besonders wichtig, den Einfluss des pH-Wertes sowie der Konzentration an Cr in der zugegebenen Pufferlösung auf das Sorptionsverhalten mit in die Betrachtungen einzubeziehen. Dies erlaubt es, Aussagen über die Abhängigkeit der Sorption der Spezies von Cr vom pH zu treffen.

Dazu wurden mit den in Kap. 3 erwähnten Böden, dem Quarzsand, der tonigen Erde sowie der sandigen Erde, je fünf Untersuchungsreihen mit pH-Werten zwischen pH 2 und 10 durchgeführt. Für jeden pH-Wert wurde darüber hinaus die Konzentration an Cr von 1-5 mg/L (Quarzsand) bzw. 2-10 mg/L (tonige und sandige Erde) variiert. Bei den beiden Erden wurde eine höhere Konzentration an Cr eingesetzt, da hier aufgrund der größeren Tonfraktion mit einer erhöhten Sorption des Cr zu rechnen ist. Für die Untersuchungen wurden 5 g an Boden in eine 100 mL PE-Flasche eingewogen, mit 50 mL des jeweiligen Puffers versetzt und für 24 h auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Der Feststoff wurde abzentrifugiert und die Konzentration an Cr in der überstehenden Lösung mittels der FAAS bestimmt. Lösungen, deren Konzentration an Cr $< 200 \mu\text{g/L}$ war, wurden zusätzlich mittels der GFAAS analysiert. Die instrumentellen Parameter der FAAS sind in Tab. 20, das Temperaturprogramm für die Bestimmung von Cr mittels GFAAS in Tab. 23 wiedergegeben. Zur Bestimmung des an dem Boden sorbierten Anteils an Cr wurde die in der überstehenden Lösung vorhandene Konzentration an Cr mit der zugegebenen Konzentration an Cr korreliert und daraus der sorbierte Anteil berechnet.

Tab. 23: Temperaturprogramm zur Analyse der chromhaltigen Lösungen

	Temperatur [°C]	„Ramp-Time“ [s]	„Hold-Time“ [s]	Ar-Fluss [mL/min]
Trocken	90	15	15	300
Trocknen II	120	15	15	300
Veraschung	1200	15	15	300
Atomisierung	2650	1	6	50
Ausheizen	2700	2	2	300
Abkühlen	20	10	5	300

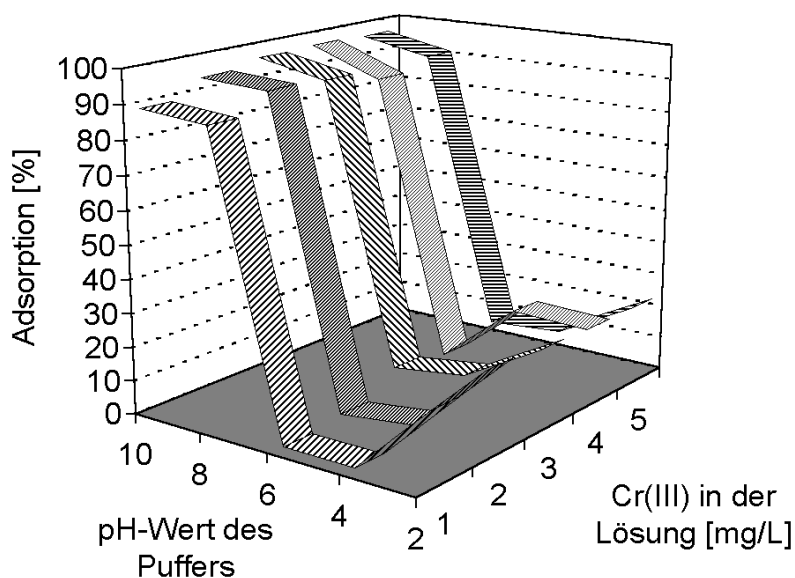
In Abb. 47 ist der an dem Quarzsand adsorbierte Teil an Cr für verschiedene pH-Werten und Zugaben von Cr(III) (a) und Cr(VI) (b) wiedergegeben. Für Cr(III) ist eine Abhängigkeit der Adsorption vom pH-Wert deutlich zu erkennen. Während bei $\text{pH} \geq 8$ Cr zu mehr als 90% auf dem Boden verbleibt, lässt sich im pH-Bereich von 4-6 ein Minimum in der Aufnahme von Cr erkennen. Für das Cr(VI) lässt sich über den gesamten pH-Bereich für Cr nur eine Aufnahme von etwa 10% erkennen. Es stellt sich heraus, dass die zugegebene Konzentration keinen signifikanten Einfluss auf die Aufnahme von Cr durch den Boden hat.

Für die tonige Erde waren die Ergebnisse ähnlich. Im Falle der Zugabe von Cr(III) (Abb. 48a) konnte auch hier bei $\text{pH} \geq 8$ eine nahezu vollständige Aufnahme des Cr auf dem Boden festgestellt werden, während bei pH 6 ein Minimum in der Adsorption (10%) erreicht wird. Wie schon bei dem Quarzsand festgestellt wurde, tritt bei weiter fallendem pH wieder ein Anstieg der Aufnahme von Cr auf. Auch für die Zugabe von Cr(VI) (Abb. 48b) ist der Kurvenverlauf mit dem beim Quarzsand vergleichbar. Die Aufnahme von Cr ist hier nahezu unabhängig vom pH-Wert sowie von der Zugabekonzentration und schwankt zwischen 0 und 10%.

In Abb. 49 sind die Kurvenverläufe für die Adsorption bei der Zugabe von Cr(III) (a) und Cr(VI) (b) auf die sandige Erde wiedergegeben. Im Falle der Zugabe von Cr(III) entsprechen die Kurvenverläufe für die Abhängigkeit der Aufnahme an Cr vom pH nahezu den beim Quarzsand und der tonigen Erde. Allerdings wird hier das Minimum der Aufnahme von Cr bei einem pH von 4 erreicht, eine vollständige Aufnahme erfolgt bei pH 6-8. Im Falle der Zugabe von Cr(VI) sind die Ergebnisse jedoch völlig

anders als bei dem Quarzsand sowie der tonigen Erde. Die Aufnahme liegt hier bei 60-70% und erreicht mit 70-80% bei pH 6 ein Maximum. Diese deutliche Unterschiede könnten wieder mit Redox-Reaktionen, die in dem Boden ablaufen, erklärt werden. Auf das Verhalten bei der sandigen Erde wurde schon in Kap. 3.2.3.2 bei der Bestimmung des Bindungsverhaltens von Al, Cr, Fe und Mn hingewiesen.

(a)



(b)

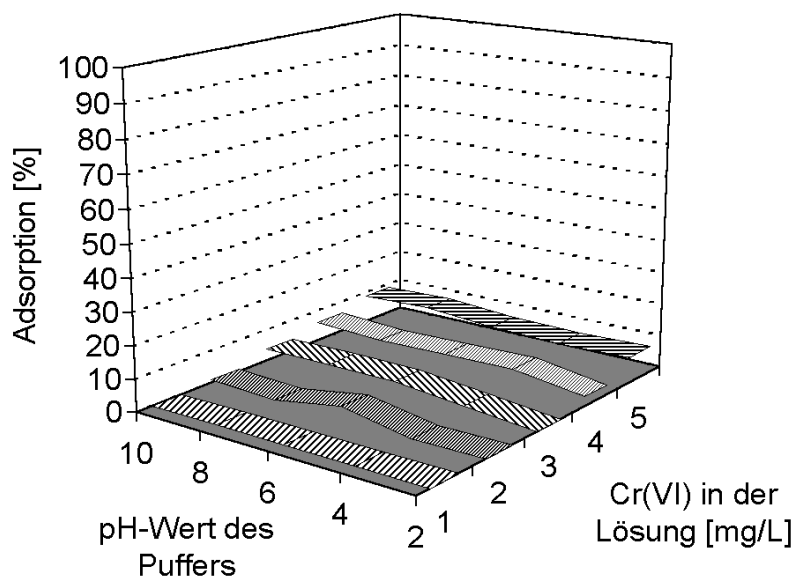
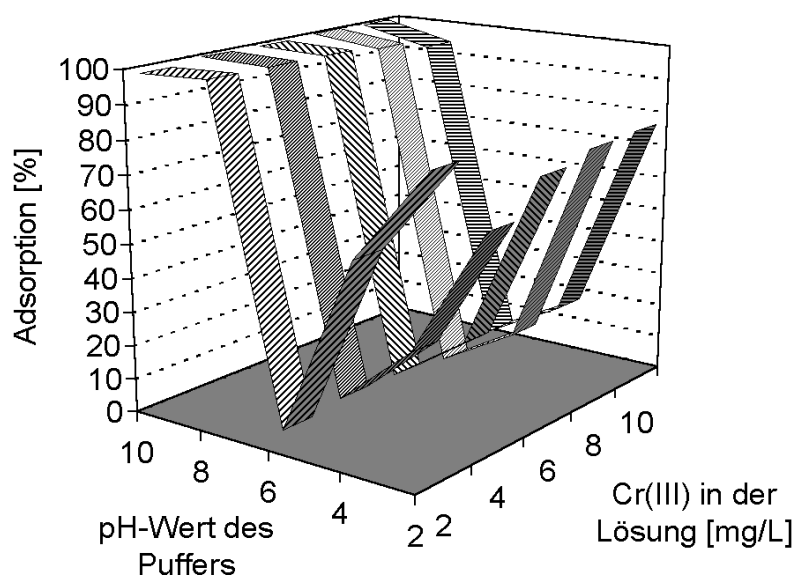


Abb. 47: Adsorption von Cr(III) (a) und Cr(VI) (b) an den Quarzsand in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Konzentration an Cr

(a)



(b)

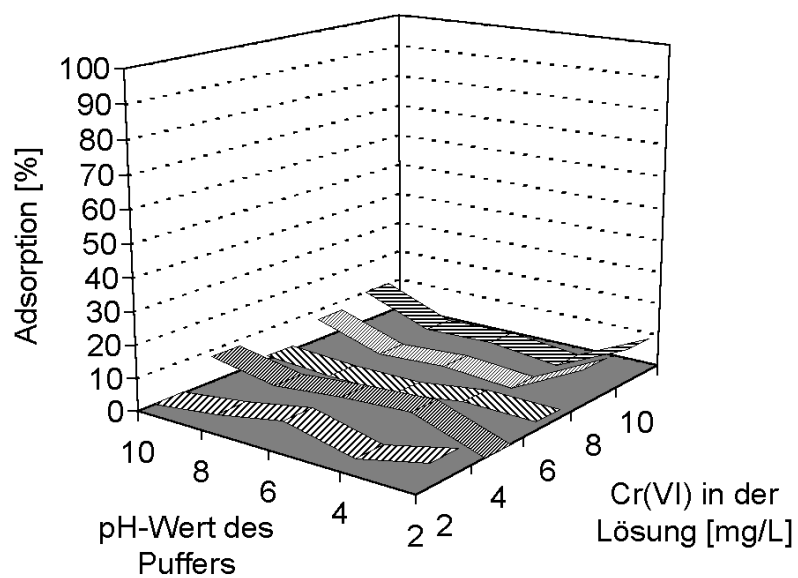
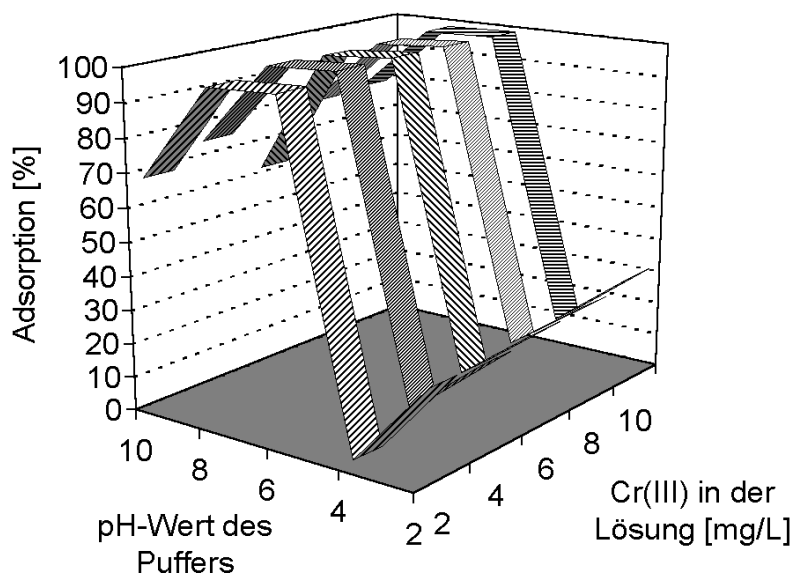


Abb. 48: Adsorption von Cr(III) (a) und Cr(VI) (b) an die tonige Erde in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Konzentration an Cr

(a)



(b)

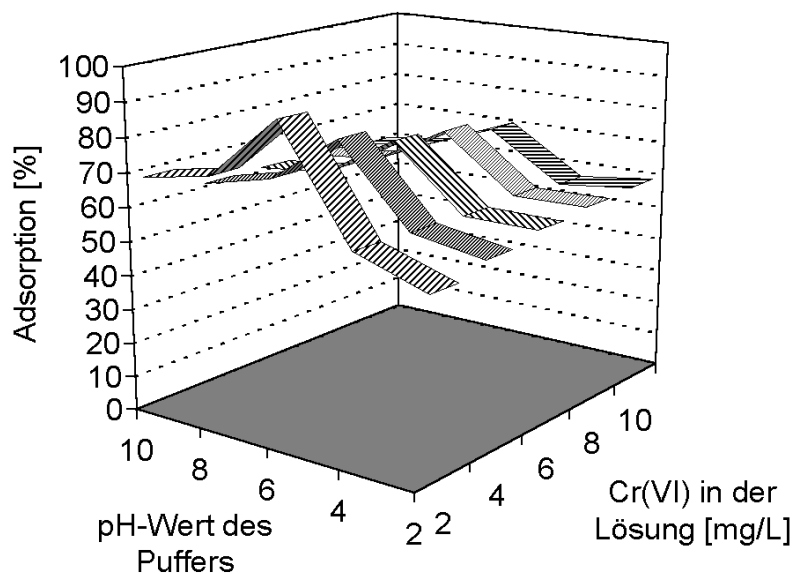
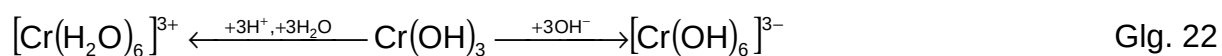


Abb. 49: Adsorption von Cr(III) (a) und Cr(VI) (b) an die sandige Erde in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Konzentration an Cr

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass das Bestreben Cr(III) aufzunehmen bei den untersuchten Böden im pH-Bereich von 4-6 am geringsten ausgeprägt ist. Steigt der pH-Wert dagegen über pH 6 an, so wird das Cr(III) zu 80-90% von dem Boden aufgenommen. Dies lässt sich auf die Bildung unlöslicher Cr-Hydroxid-Gele (Glg. 22) bei hohen pH-Werten zurückführen. Bei niedrigen pH-Werten (<4) liegt das Cr(III) als

kationischer Hexaqua-Komplex vor. Dieser wird gerade von Böden mit hohem Ton- und Schluffanteil (tonige Erde) stark sorbiert.



Im Falle von Cr(VI) muss das Adsorptionsverhalten der Böden dagegen differenziert betrachtet werden. Bei dem Quarzsand sowie der tonigen Erde werden nur etwa 10% des Cr(VI) aufgenommen. Bei der sandigen Erde ist die Adsorption des Cr(VI) wesentlich höher als bei den anderen Böden. Dies lässt vermuten, dass die sandige Erde über eine höhere Redox-Aktivität verfügt und somit Umwandlungen von Cr(VI) nach Cr(III) erfolgen können. Diese Eigenschaft der sandigen Erde wurde auch in Kap. 3.2.3.2 diskutiert. Für die geringe Sorption des Cr(VI) an den Quarzsand und die tonige Erde ist zudem die große Löslichkeit der meisten Verbindungen von Cr(VI) sowie die geringe unspezifische Adsorption des Chromats verantwortlich.

5 Mitteldruck-Flüssigextraktion der Dithioat-Komplexe von Cr aus Böden

Nachdem sich die SPE in vorangegangenen Untersuchungen [222] bei der Speziation von Cr in Wasser als sehr nützlich erwiesen hat, soll sie nun auch in modifizierter Form bei der Speziation von Cr in Böden angewendet werden. Hierbei wird von dem von *Hüttenhain et al.* [1,178] vorgestellten Verfahren der Mitteldruck-Flüssigextraktion (MPLE) zur Extraktion von PAH's aus Böden ausgegangen. Danach wird der Boden mit Kieselgel oder Aluminiumoxid vermahlen, um die Bodenmatrix zu zerstören und eine einheitliche, vom Bodentyp unabhängige Matrix zu schaffen. Dadurch soll eine Verbesserung der Extrahierbarkeit erreicht werden. Der Mahlzusatz dient nicht nur als Inertstoff zur Zerstörung der Bodenmatrix sondern auch als Sorbens für die Extraktion.

5.1 Wahl des Adsorptionsmediums

Es können sowohl unmodifizierte als auch modifizierte Kieselgele als Sorbentien für die MPLE eingesetzt werden, da die bei der Reaktion von Cr(III) und Cr(VI) mit APDC entstehenden Produkte sowohl unpolare als auch polare Wechselwirkungen zeigen. Es hat sich gezeigt, dass sich die mit C₁₈-Ketten modifizierten Kieselgele besonders gut als Sorbentien für die SPE eignen [222]. Der Einsatz dieser Materialien ist aus ökonomischen Gesichtspunkten jedoch nicht sinnvoll, da bei der MPLE das Sorbens nur jeweils für eine Elution verwendet werden kann und zudem relativ viel Sorbens benötigt wird (Mischungsverhältnis Boden/Sorbens = 1:1). Es ist somit auf günstigere Sorbentien zurückzugreifen. Da die Dithioat-Komplexe von Cr auch polare Wechselwirkungen zeigen, können auch unmodifizierte Kieselgele verwendet werden, die viel kostengünstiger sind. Bei den im Rahmen dieser Arbeiten durchgeführten Extraktionen wurde Adsorptionsmittel ein Kieselgel mit einer Partikelgröße von $\leq 63 \mu\text{m}$ verwendet.

5.2 Vorbereitung der Böden

Wie schon in Kap. 2.2.3.3 beschrieben ist bei der MPLE eine homogene Vermischung zwischen dem untersuchten Boden und dem Kieselgel erforderlich. Dazu wird der Boden mit dem Kieselgel im Verhältnis 1:1 vermischt und das Gemisch für 30 min mit einer Pulverisette gemahlen.

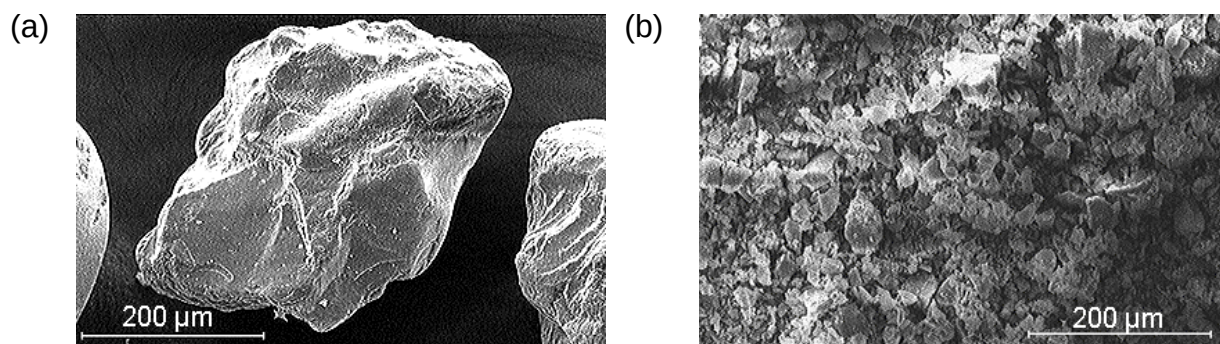


Abb. 50: REM-Aufnahmen des verwendeten Quarzsandes (a) und des Kieselgels (b)

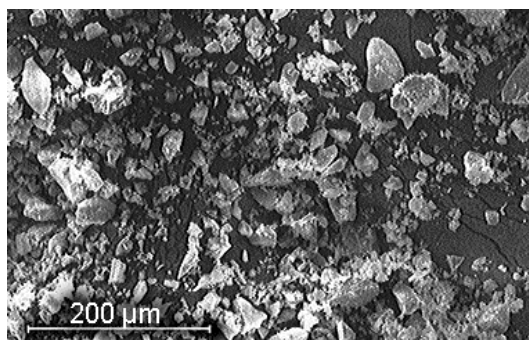


Abb. 51: REM-Aufnahme für eine Mischung Quarzsand/Kieselgel im Verhältnis 1:1 nach 30-minutigem Mahlen

In Abb. 50a erkennt man, dass die ca. 500 µm großen Sandkörner durch das Mahlen mit dem Kieselgel (Abb. 50b) auf nahezu die gleiche Größe wie die Kieselgel-Partikel gebrochen wurden (Abb. 51). Die Größe der Partikel beträgt nach dem Mahlen ca. 50 µm. Dadurch wird die Oberfläche des Quarzsandes und somit die Kontaktfläche mit dem Komplexbildner um ein Vielfaches vergrößert. Weiterhin wird eine homogene Mischung des Bodens mit dem Sorbens erreicht. Zum Abtrennen von Agglomeraten wurde das erhaltene Pulver durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 1 mm gegeben und konnte dann direkt für die MPLE verwendet werden.

5.3 Trennung der Dithioat-Komplexe von Cr mittels RP-HPLC/UV

Zur Trennung der Dithioat-Komplexe von Cr wurde ein konventionelles HPLC-System verwendet. Dabei wird mit zwei HPLC-Pumpen gearbeitet, die als Hochdruckgradientensystem geschaltet sind. Zum Mischen wird ein mit Glaskügelchen gefüllter statischer Mischer verwendet. Zur Detektion und Bestimmung der Dithioat-Komplexe von Cr wird die UV-Spektralphotometrie bei einer Wellenlänge von 254 nm eingesetzt. Die Steuerung des HPLC-Systems erfolgt mit Hilfe eines HPLC-Controllers. Die Chromatogramme werden mit Hilfe eines Schreibers registriert. Dieser ermöglicht es, eine Auswertung der Analysensignale sowohl über die Signalfläche als auch über die Signalthöhe durchzuführen. Bei den Arbeiten von *Andrle* und *Broekaert* [88] konnte gezeigt werden, dass eine Integration über die Signalfläche gegenüber der Auswertung über die Signalthöhe Vorteile hat. Aus diesem Grund wurde eine Auswertung der Analysensignale über die Peakfläche verwendet. In Tab. 24 sind die instrumentellen Parameter für die chromatographische Trennung der Dithioat-Komplexe von Cr wiedergegeben.

Tab. 24: Instrumentelle Parameter bei der Auftrennung der Dithioat-Komplexe von Cr mittels RP-HPLC und UV-Detektion

	HPLC
Laufmittel	67% Acetonitril, 33% Wasser
Flussrate	0,4 mL/min
Wellenlänge	254 nm
Trennsäule	RP-8 125-4 mm LiChrospher 60 RP-select B (5 µm) (Fa. Merck)
Probenschleife	20 µL
Säulentemperatur	22-25°C

5.4 Entwicklung der Extraktionssäulen

Für die Mitteldruck-Flüssigextraktion (MPLE) der Dithioat-Komplexe von Cr wurden verschiedene Arten von Extraktionssäulen verwendet und für die Verwendbarkeit für

dieses Verfahren hin optimiert. Die ersten Untersuchungen wurden in konventionellen, für die SPE erhältlichen Kartuschen durchgeführt. Diese Extraktionssäulen waren aus PE bzw. aus Glas gefertigt und mit Keramikfritten mit einem Porendurchmesser von 10-16 μm versehen. Die Komplexbildung wurde mit den in früheren Arbeiten [222,223] als optimal gefundenen Parametern für die Komplexbildung von Cr mit APDC in wässrigen Proben durchgeführt. Für die MPLE (Abb. 52) wurden Säulen verwendet, die trocken mit 10 g der gemahlene Boden/Kieselgel-Mischung (1:1) befüllt wurden.

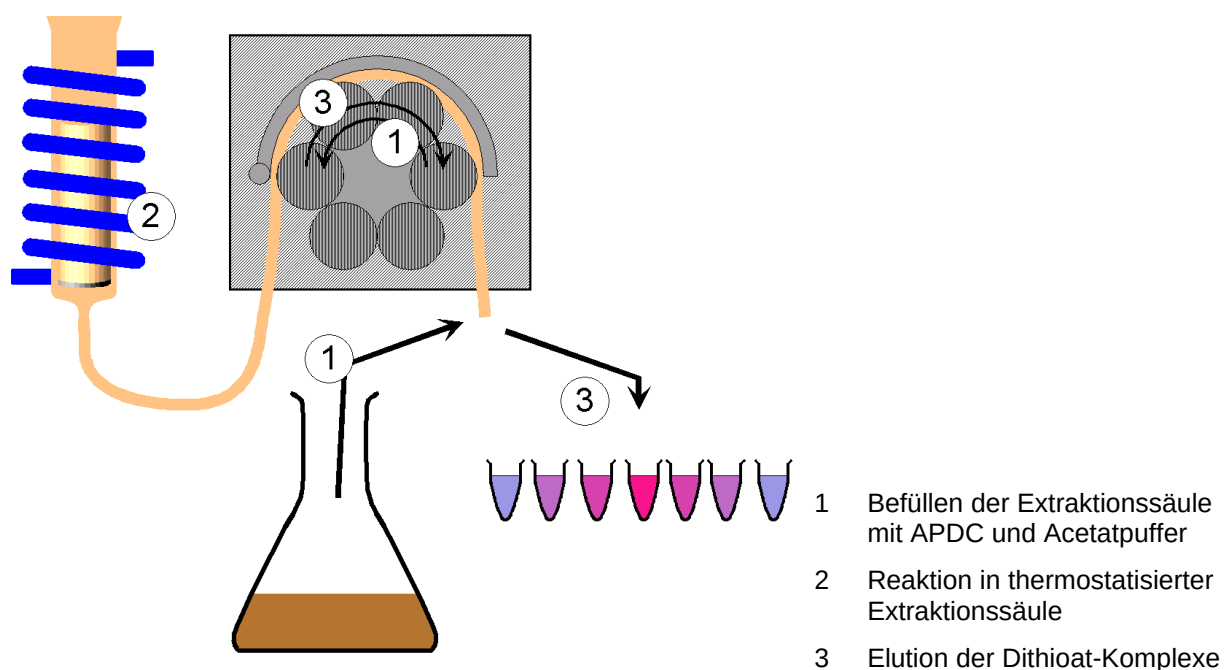


Abb. 52: Schematische Darstellung der MPLE mit offenen Extraktionssäulen

Danach wurden 15 mL des Extraktionsmittels (6 mg APDC in Acetatpuffer pH 4,6) über eine Schlauchpumpe in die Extraktionssäule gefördert. Um die Bildung von Flüssigkeitskanälen innerhalb der Boden/Kieselgel-Mischung zu vermeiden, wurde das Extraktionsmittel von unten in die Extraktionssäule gepumpt. Nach einer Reaktionszeit von 20 min in der auf 60°C thermostatisierten Säule, wurde das Extraktionsmittel mit Hilfe der Schlauchpumpe abgesaugt und die Extraktionssäule für die Elution der Dithioat-Komplexe mit Acetonitril befüllt. Da mit der Schlauchpumpe keine gleichmäßige Pumprate bei der Elution erzielt werden konnte, wurde die Fraktionierung des Eluates nur nach dem Volumen durchgeführt. Der Zeitbedarf lag für ein Volumen von 1,5 mL zwischen 3:15 min und 12:10 min. Es wurden jeweils 15 Fraktionen gesammelt und mittels RP-HPLC analysiert. In Abb. 53 sind die Chromatogramme für die Fraktionen einer Elution dargestellt. Für diese

Extraktion wurde die Quarzsand/Kieselgel-Mischung vor der Aufgabe des Extraktionsmittels mit 50 µg Cr(III) versetzt. Es ist deutlich zu erkennen, wie die Konzentration an Puffer von den Fraktionen 1 bis 7 stetig abnimmt. Bei den Fraktionen 5 bis 12 wurden die Dithioat-Komplexe von Cr eluiert. Somit kann während der Elution der Acetatpuffer von den Dithioat-Komplexen von Cr abgetrennt werden.

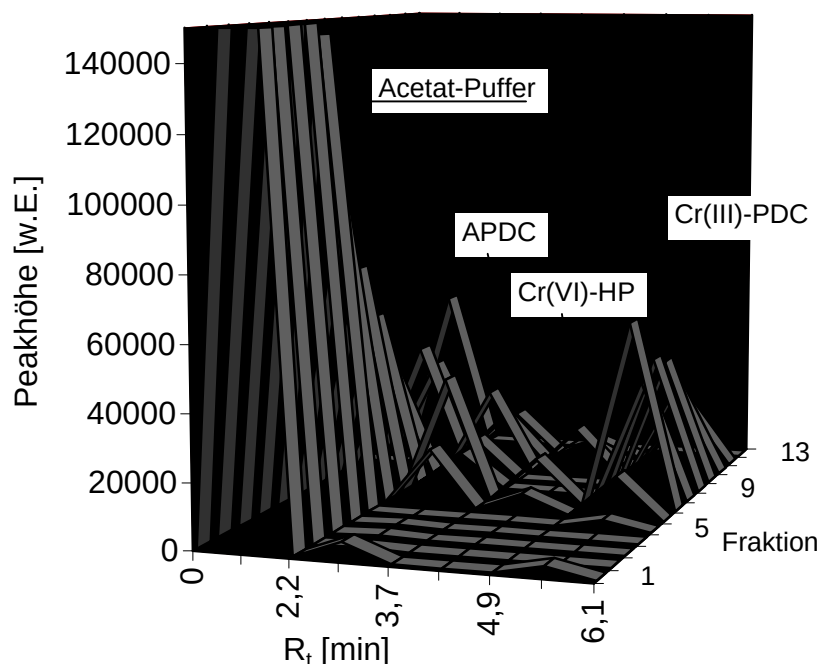


Abb. 53: Chromatogramme für die Fraktionen nach MPLE der Dithioat-Komplexe von Cr in der offenen Extraktionssäule. Zugabe von Cr: 50 µg; Extraktionsmittel: 4 mg APDC in 15 mL Acetatpuffer pH 4,6; Elutionsmittel: Acetonitril; Fraktionen: je 1,5 mL

Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass mit der MPLE eine Elution der Dithioat-Komplexe von Cr aus Böden möglich ist. Die Anwendung einer offenen Extraktionssäule in Verbindung mit einer Schlauchpumpe stellte sich dagegen als ungeeignet heraus, da aufgrund des hohen Säulendruckes die Elution der Komplexe von Cr nicht reproduzierbar ist. So ist erforderlich, die Extraktion bzw. Elution mit Hilfe einer HPLC-Pumpe durchzuführen, die auch bei höheren Drücken eine reproduzierbare Pumprate gewährleistet. Für eine hohe Druckverträglichkeit, sollte die Extraktionssäule aus chemisch inertem Material bestehen.

5.4.1 Extraktionssäule aus Edelstahl

Die oben genannten Anforderungen führten zu der Entwicklung der in Abb. 54 dargestellten Extraktionssäule. Sie besteht aus einem Edelstahlmantel, in den ein PTFE-Einsatz platziert wird. Der Kontaktbereich zwischen der Extraktionslösung und dem Edelstahlkörper wird auf die Deckel- und Bodenplatte reduziert. In die Bodenplatte der Säule wurde eine Keramikfritte mit Glasrand ($\varnothing$: 2,4 cm), die Poren mit einer Weite von 10-16 μm hat, eingesetzt. Der PTFE-Einsatz wird zwischen die Boden- und Deckelplatte gepresst, wodurch die Extraktionssäule bis zu Drücken von 50 bar abgedichtet wird. Bei dieser Säule kann eine HPLC-Pumpe zur Förderung der Extraktions- und Elutionsmittel verwendet werden.

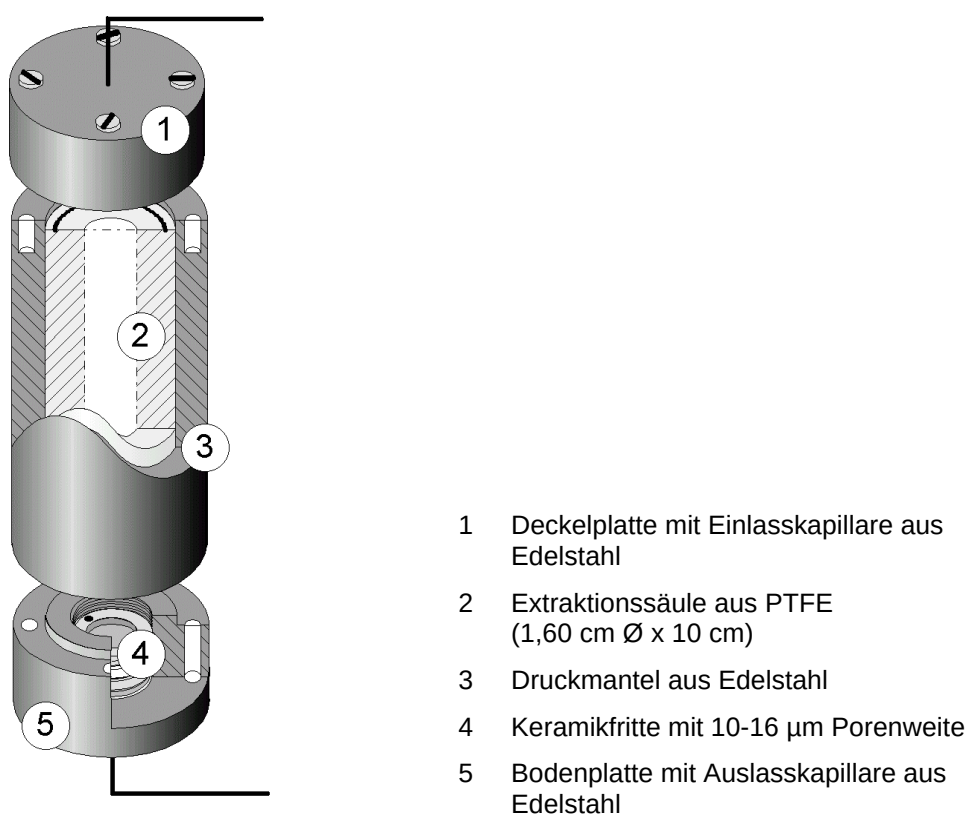


Abb. 54: Schematische Darstellung der Extraktionssäule („MPLE Säule 1“) zur MPLE der Dithioat-Komplexe von Cr aus Böden

Es stellte sich jedoch heraus, dass die Säule einige Schwachpunkte aufwies. Zur Reinigung der Säule mussten die Keramikfritten nach jeder Extraktion demontiert werden und hielten der mechanischen Beanspruchung bei der erneuten Fixierung in der Säule nur kurze Zeit stand. Dieses führte zu einem hohen Verschleiß an Fritten. Weiterhin wies der Säulenboden ein großes Totvolumen auf, was zu einer Herabsetzung der Reproduzierbarkeit der Bestimmungen führte. Diese Einschrän-

kungen machten eine Veränderung der Säulenkonstruktion (Abb. 55) erforderlich. Die Keramikfritte wurde durch eine Edelstahlfritte ersetzt, welche mit einem PTFE-Adapter in die Bodenplatte eingesetzt wird und eine Porenweite von 0,5 µm besitzt. In Abb. 56 ist eine neue Edelstahlfritte, sowie eine Fritte mit der 15 Extraktionen durchgeführt wurden, abgebildet. Die durch den Säulendruck hervorgerufene Verformung der Fritte ist deutlich zu erkennen. Trotzdem lies sich die Fritte noch für weitere Extraktionen verwenden. Zur Vermeidung von Totvolumina in der Säule wurden die HPLC-Kapillaren direkt in den Säulendeckel bzw. -boden eingeschraubt. Um auch bei Drücken über 50 bar eine vollständige Dichtigkeit der Säule zu erreichen, wurde sie vor jeder Extraktion für 45 min in einem Trockenschrank bei 100°C temperiert, wobei infolge der thermischen Ausdehnung des PTFE-Einsatz eine hohe Druckbeständigkeit der Säule erreicht werden konnte.

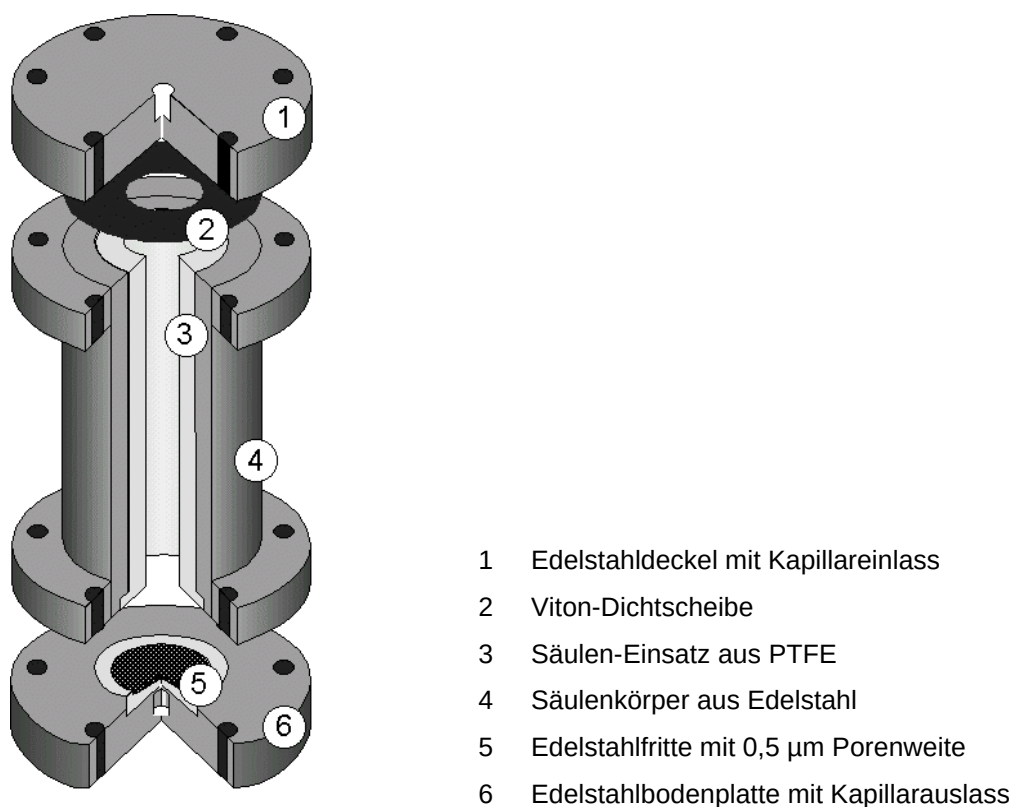


Abb. 55: Modifizierte Extraktionssäule („MPLE-Säule“) für die MPLE von Dithioat-Komplexen von Cr aus Böden



Abb. 56: Neue Edelstahlfritte (1" Ø, 0,5 µm Porenweite) für die modifizierte Extraktionssäule (links) und Edelstahlfritte nach 15 Extraktionen (rechts)

Um möglichst reproduzierbare Bedingungen für die Elution zu schaffen, wurde die MPLE-Säule zwischen zwei Schaltventile platziert (Abb. 57). Die Schaltventile (OSP-2, Fa. Merck) konnten über die Niederdruckgradienten-HPLC-Pumpe (LiChrograph L-6200A, Fa. Merck) zeitabhängig geschaltet werden. Dies ermöglichte eine Automation der Elution. Mit Hilfe dieses Versuchsaufbau wurde die in Kap. 5.6 beschriebene Elution der Dithioat-Komplexe von Cr optimiert.

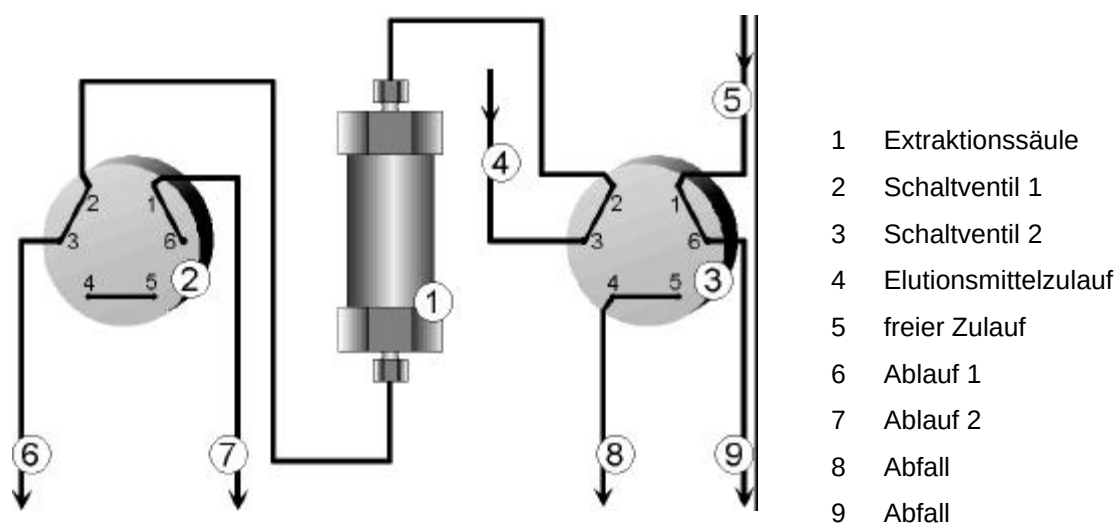


Abb. 57: Kapillarverbindungen des Aufbaus zur MPLE der Dithioat-Komplexe von Cr

5.5 Bildung der Dithioat-Komplexe von Cr

Mit dem in Abb. 57 dargestellten Versuchsaufbau ist es nicht möglich, eine Bildung der Dithioat-Komplexe von Cr direkt auf der Extraktionssäule durchzuführen. Aus diesem Grund erfolgte die Komplexbildung in einem Erlenmeyerkolben. In den Kolben wurden 5 g der 1:1 Mischung aus dem Boden und dem Kieselgel eingewogen

und mit 17 mL Acetatpuffer (pH 4,6) sowie 1 mL einer 0,6%-igen APDC-Lösung (6 mg APDC) versetzt. Bei pH 4,6 war die Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Cr(III) und Cr(VI) im Vergleich zu dem in den Proben minimal [98]. Der Kolben wurde für 20 min in ein auf 60°C thermostatisiertes Wasserbad plaziert. Nach Ablauf der Reaktion wurde die Reaktionsmischung in die vorgewärmte Extraktions-säule überführt.

5.6 Optimierung der Elution der Cr-Dithioat-Komplexe

5.6.1 Einfluss des Elutionsmittels

Um eine rasche und vollständige Elution der Dithioat-Komplexe von Cr zu erreichen, muss das Elutionsmittel an die Polarität des Kieselgels angepasst werden.

Das Elutionsmittel muss eine geringere Polarität als die Boden/Kieselgel-Mischung aufweisen, so dass die Wechselwirkungen zwischen den Cr-Dithioat-Komplexen und dem Elutionsmittel größer sind als die zwischen den Komplexen und dem MPLE-Sorbens. Es wurden daher Elutionsmittel mit verschiedenen Polaritäten bzw. unterschiedlichen funktionellen Gruppen ausgewählt und auf ihre Verwendbarkeit für die MPLE der Dithioat-Komplexe von Cr hin untersucht. In Tab. 25 sind die Dipolmomente der verwendeten Elutionsmittel sowie von Wasser und n-Hexan wiedergegeben.

Tab. 25: Dipolmoment der in der MPLE verwendeten Elutionsmittel [224]

Elutionsmittel	Dipolmoment μ [C·m]
n-Hexan	0
Methanol	$5,63 \cdot 10^{-30}$
Tetrahydrofuran	$5,70 \cdot 10^{-30}$
Wasser	$6,17 \cdot 10^{-30}$
Acetonitril	$11,47 \cdot 10^{-30}$

In Abb. 58 wird die Verteilung der Dithioat-Komplexe auf die verschiedenen Fraktionen nach Elution mit Tetrahydrofuran, Acetonitril und Methanol wieder-

gegeben. Dazu wurden 5 g der Boden/Kieselgel-Mischung mit 10 µg Cr(III) sowie 10 µg Cr(VI) versetzt und nach der Zugabe von 18 mL Extraktionsmittel (6 mg APDC in Acetatpuffer, pH 4,6) für 20 min in das bei 60°C thermostatisierte Wasserbad plaziert.

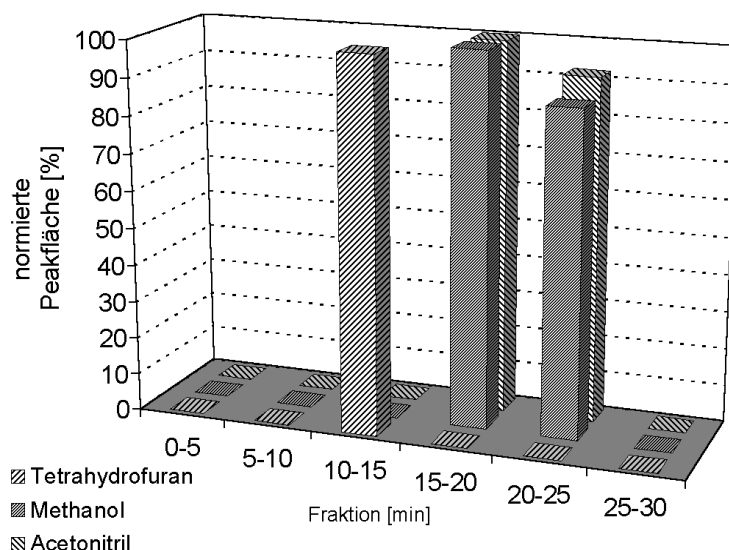


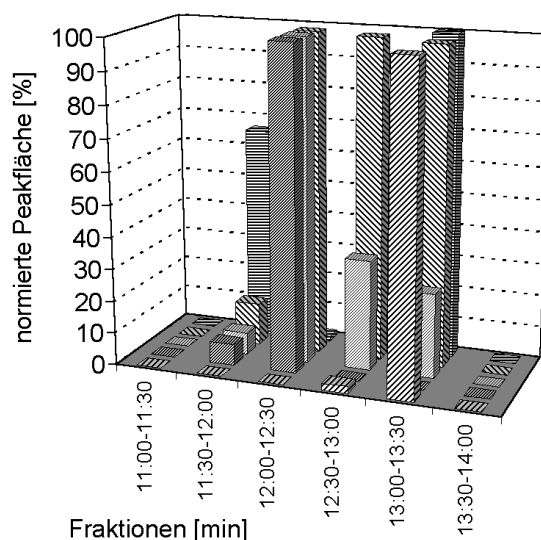
Abb. 58: Verteilung der Dithioat-Komplexe von Cr über die verschiedenen Fraktionen nach Elution mit Acetonitril, Methanol und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel bei einer Flussrate von 2 mL/min. Bestimmung der Fraktionen mittels RP-HPLC und UV-Detektion

Nach der Überführung der Reaktionsmischung in die vorgewärmte Extraktionssäule wurden die Elutionen bei einer Flussrate von 2 mL/min durchgeführt. Unter diesen Bedingungen stieg der Druck in der Extraktionssäule auf etwa 15-20 bar. Die Untersuchungen wurden mit der in Abb. 54 dargestellten Extraktionssäule („MPLE Säule 1“) durchgeführt. Es wurden während 5 min jeweils Fraktionen gesammelt und die Fraktion mit der größten Peakfläche für die Dithioat-Komplexe auf 100% normiert.

Im Falle der Verwendung von Methanol und Acetonitril als Elutionsmittel wurden die Dithioat-Komplexe in den Fraktionen zwischen 15 und 20 min sowie zwischen 20 und 25 min innerhalb von 10 min eluiert. Mit Tetrahydrofuran dagegen konnten die Komplexe in der Fraktion 10 und 15 min eluiert werden. Um die Zeit, in der die Dithioat-Komplexe eluiert wurden, näher einzugrenzen, wurden für Tetrahydrofuran Elutionen durchgeführt, bei denen zwischen 10 und 15 min Fraktionen innerhalb von 0,5 min gesammelt und mit der RP-HPLC analysiert wurden. Wegen der längeren Elutionszeiten wurde auf die Verwendung von Acetonitril und Methanol als Elutionsmittel verzichtet.

In Abb. 59 sind die Verteilungen der Dithioat-Komplexe von Cr auf die verschiedenen Fraktionen nach fünf Extraktionen mit Tetrahydrofuran als Elutionsmittel dargestellt. Dazu wurde die Boden/Kieselgel-Mischung mit 10 µg Cr(III) (a) bzw. 10 µg Cr(VI) (b) versetzt und die Elutionen bei einer Flussrate von 2 mL/min durchgeführt. Die Fraktionen wurden jeweils mit Hilfe der RP-HPLC und UV-Detektion analysiert (Abb. 60). Die Fraktion mit der größten Peakfläche für die Dithioat-Komplexe wurde wieder auf 100% normiert. Es lässt sich erkennen, dass die Elution der Dithioat-Komplexe innerhalb der Zeit von 11:30-13:30 min nach dem Beginn der Elution erfolgt. Allerdings ist die Verteilung auf die einzelnen Fraktionen nur wenig reproduzierbar, so dass hier keine optimale Fraktion gefunden werden konnte.

(a)



(b)

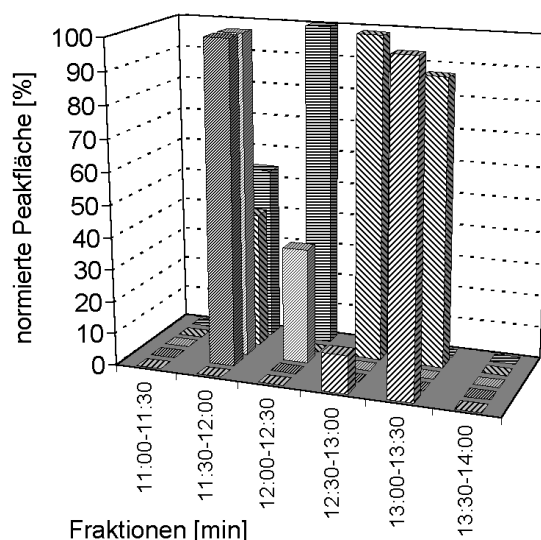


Abb. 59: Verteilung der Dithioat-Komplexe von Cr auf die verschiedenen Fraktionen für fünf Extraktionen mit Tetrahydrofuran als Elutionsmittel. Zugabe von 10 µg Cr(III) (a) und 10 µg Cr(VI) (b), Flussrate der Elution: 2 mL/min. Analyse der Fraktionen mittels RP-HPLC mit UV-Detektion; Fraktion mit größter Peakfläche für die Dithioat-Komplexe von Cr = 100%

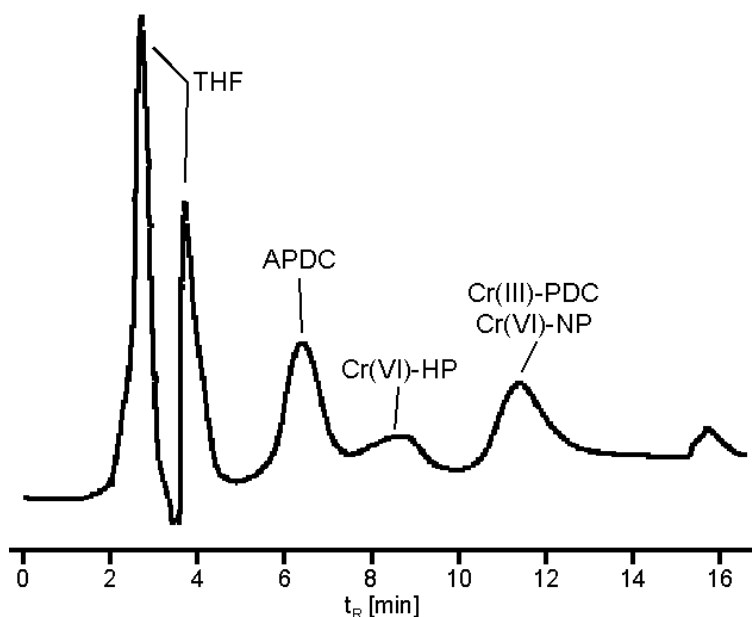


Abb. 60: Chromatogramm für die zwischen 12:00 und 12:30 min eluierten Fraktion. Elutionsmittel: Tetrahydrofuran; Zugabe von 10 µg Cr(VI); Flussrate der HPLC: 0,4 mL/min.

5.6.2 Elution nach Trocknung der Extraktionssäule

Bei den vorangegangenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Tetrahydrofuran als Elutionsmittel für die MPLE der Dithioat-Komplexe von Cr geeignet ist. Um die Reproduzierbarkeit der Elution zu erhöhen, soll nun das optimale Verhältnis von Tetrahydrofuran zu Wasser im Elutionsmittel bestimmt werden. Ziel ist es dabei, die Elution der Komplexe mit einem möglichst geringem Lösungsmittelvolumen durchzuführen. Das optimale Elutionsmittelverhältnis kann allerdings nur dann bestimmt werden, wenn das Extraktionssorbens vor der Elution von dem Extraktionsmittel befreit wird. Dieses wird am zweckmäßigsten durch Trocknen der Extraktionssäule („MPLE Säule 1“) im N₂-Strom erreicht. Dazu wurde der in Abb. 57 wiedergegebene Versuchsaufbau dahingehend erweitert, dass der 'freien Zulauf' (5) an eine N₂-Versorgung angeschlossen wurde.

Ausgehend von 100% an Tetrahydrofuran als Elutionsmittel wurden Elutionen mit einem Wasseranteil von 10% bis 90% durchgeführt. Der N₂-Druck wurde auf 2 bar eingestellt, wodurch das Boden/Kieselgel-Gemisch nach ca. 15 min trocken war. Die Extraktionen wurden unter Zugabe von 10 µg Cr(III) und 10 µg Cr(VI) durchgeführt, was einer Konzentration von je 4 mg/kg an Cr in dem Quarzsand entspricht. Für die

Aufnahme der Elutionskurven wurde der in Abb. 57 mit 'Auslauf 1' (6) gekennzeichnete Ausgang direkt mit dem UV-Detektor verbunden und die Verläufe der Elutionen mittels eines Schreibers registriert. In Abb. 61 sind die Elutionsvolumina die bei einer Flussrate von 2 mL/min erhalten wurden, wiedergegeben. Es zeigt sich, dass bei einer Elutionsmittelzusammensetzung von 60% an Tetrahydrofuran und 40% Wasser das für die Elution der Dithioat-Komplexe von Cr erforderlichen Elutionsmittelvolumen am geringsten war.

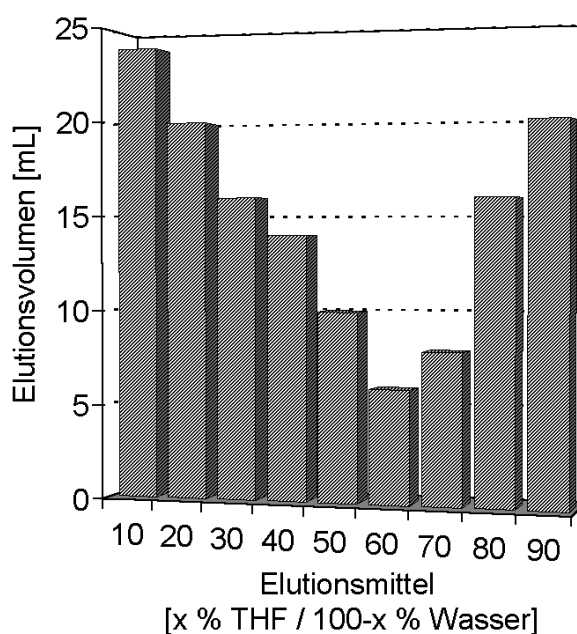


Abb. 61: Optimierung der Elutionsmittelzusammensetzung für die Elution der Cr-Dithioat-Komplexe. Zugabe von 10 µg Cr(III) und 10 µg Cr(VI)

Es zeigte sich jedoch, dass anstatt einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit genau das Gegenteil eingetreten ist. So kam es immer wieder vor, dass keine Elution der Dithioat-Komplexe von Cr erfolgte. Nach dem Zerlegen der Extraktionssäule konnten die Komplexe aufgrund ihrer violetten Farbe in der Boden/Kieselgel-Mischung lokalisiert werden. Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass durch das Trocknen der Extraktionssäule, innerhalb der Boden/Kieselgel-Mischung Kanäle gebildet wurden. Bei der nachfolgenden Elution kann das Elutionsmittel durch diese Kanäle abfließen und es tritt so mit den Dithioat-Komplexen kaum in Wechselwirkung. Das Trocknen der Extraktionssäule vor der Elution hat somit einen negativen Einfluss auf das Elutionsverhalten der Dithioat-Komplexe von Cr.

5.7 Bestimmung der optimalen Fraktion

Da für die Elution der Dithioat-Komplexe von Cr die maximale Konzentration an den Komplexen nicht immer in der gleichen Einzelfraktion gefunden werden konnte, soll nun der Zeitbereich bestimmt werden, in dem die Elution aller Dithioat-Komplexe erfolgt. Für diese Untersuchungen wurde der in der Abb. 57 mit 'Auslauf 1' (6) gekennzeichnete Ausgang direkt mit dem UV-Detektor verbunden und die Verläufe der Elutionen unter Verwendung eines Programmes zur Messwerterfassung auf der Basis von LabView [225] aufgenommen. In Abb. 62 sind die Chromatogramme für Elutionen mit Flussraten zwischen 1 und 5 mL/min für das Elutionsmittel Tetrahydrofuran wiedergegeben. Anhand dieser Chromatogramme lässt sich der Start- und Endpunkt der Elution der Dithioat-Komplexe von Cr genau ermitteln. Das Plateau bei den gefundenen Signalen lässt sich dadurch erklären, dass durch die hohe Konzentration an UV-aktiven Substanzen der Sättigungsbereich des UV-Detektors überschritten wurde.

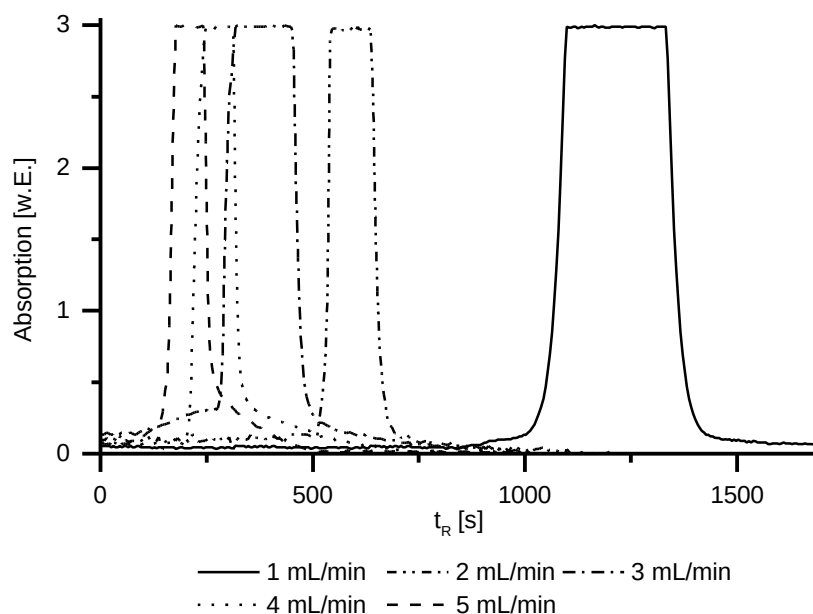


Abb. 62: Chromatogramme bei den Dithioat-Komplexen von Cr für verschiedene Flussraten des Elutionsmittels Tetrahydrofuran bei der MPLE mit UV-Detektion. Zugabe von 10 μg Cr(III) und 10 μg Cr(VI)

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit dieser Elutionsverläufe wurden jeweils vier Extraktionen durchgeführt. In Abb. 63 sind die Chromatogramme der Elutionen für eine Flussrate von 2 mL/min wiedergegeben. Es stellte sich deutlich heraus, dass eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse für die einzelnen Elutionen erreicht wird.

In Verbindung mit den sehr scharfen Elutionspeaks lassen sich daraus die Elutionszeiten für die Dithioat-Komplexe von Cr genau bestimmen. In Tab. 26 sind neben der Start- und Endzeiten der Elution auch die Elutionsdauer sowie die resultierenden Volumen der Fraktionen für Flussraten zwischen 1 und 5 mL/min an Tetrahydrofuran aufgelistet.

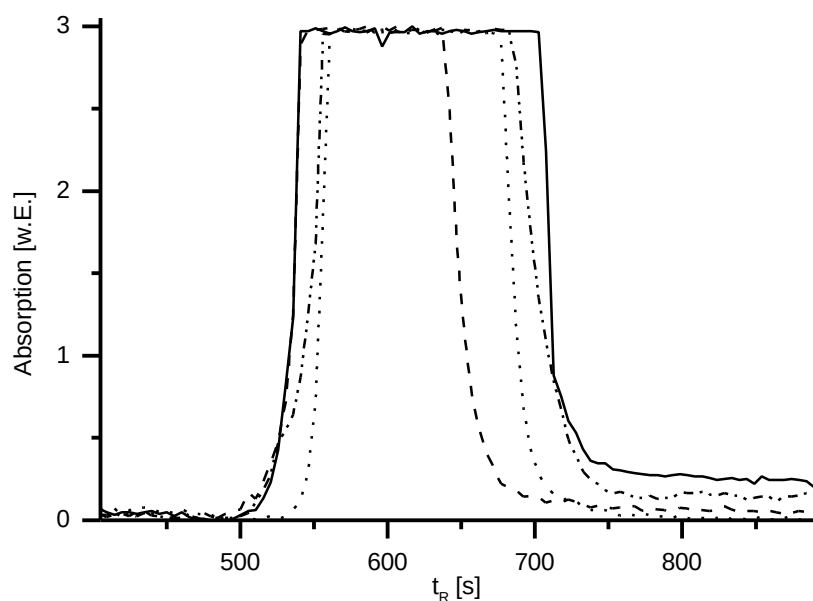


Abb. 63: Reproduzierbarkeit der Elution für die Dithioat-Komplexe von Cr mittels MPLE mit einer Flussrate von 2 mL/min Tetrahydrofuran. Zugabe von 10 µg Cr(III) und 10 µg Cr(VI)

Tab. 26: Optimale Fraktion für die Elution der Dithioat-Komplexe von Cr mit Hilfe der MPLE für verschiedene Flussraten von Tetrahydrofuran als Elutionsmittel

Flussrate [mL/min]	Fraktion von – bis [min]	Elutionsdauer [min]	Elutionsvolumen [mL]
1	16,5-25,0	8,5	8,5
2	7,7-12,5	4,8	9,6
3	4,7-9,0	4,3	12,9
4	3,5-6,0	2,5	10,0
5	2,5-5,0	2,5	12,5

Für jede Flussrate wurden nun fünf Extraktionen nach der Zugabe von je 10 µg an Cr(III) und Cr(VI) durchgeführt. Die jeweils optimale Fraktion wurde gesammelt und mit Hilfe der RP-HPLC mit UV-Detektion analysiert. In Abb. 64 ist ein Chromato-

gramm der optimalen Fraktion bei der MPLE der Dithioat-Komplexe von Cr für eine Flussrate von 2 mL/min wiedergegeben.

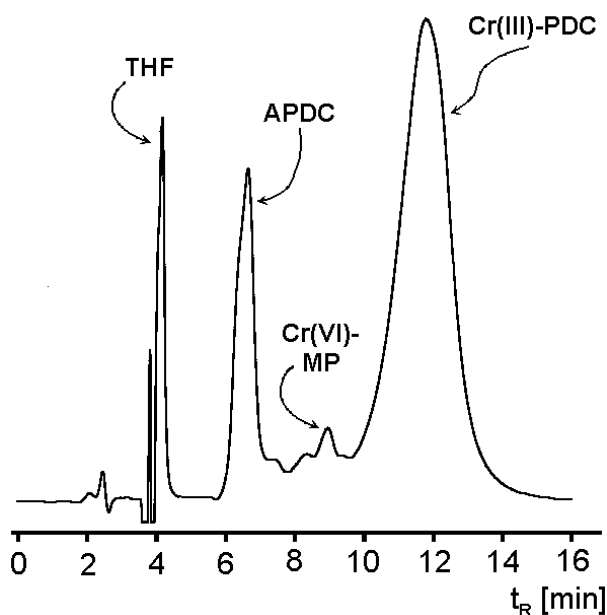


Abb. 64: Chromatogramm für die Fraktion von 7,7-12,5 min bei der MPLE der Dithioat-Komplexe von Cr bei einer Flussrate von 2 mL/min an Tetrahydrofuran; Zugabe von je 10 µg Cr(III) und Cr(VI); Flussrate der HPLC: 0,4 mL/min

In Abb. 65 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen wiedergegeben. Hierzu wurden die Peakflächen für die Dithioat-Komplexe addiert und die relative Standardabweichung (RSD) unter Durchführung einer Fehlerfortpflanzung für die fünf Extraktionen und jeweils fünf Einzelbestimmungen berechnet.

Es stellte sich heraus, dass bei Flussraten von 3-5 mL/min weniger Dithioat-Komplexe eluiert werden, als bei Flussraten von 1 mL/min und 2 mL/min. Die relative Standardabweichung ist bei diesen Flussraten mit 10-20% deutlich größer als bei höheren Flussraten. Hier liegen die RSD-Werte unterhalb von 5%, so dass eine reproduzierbare Elution der Dithioat-Komplexe möglich ist. Weiterhin ermöglichen die hohen Elutionsflüsse auch eine rasche Elution, wobei eine Flussrate von 5 mL/min an Tetrahydrofuran für die MPLE der Dithioat-Komplexe von Cr als am geeignetsten erscheint. Bei dieser Flussrate stieg der Druck in der Extraktionssäule auf 30 bis 40 bar an.

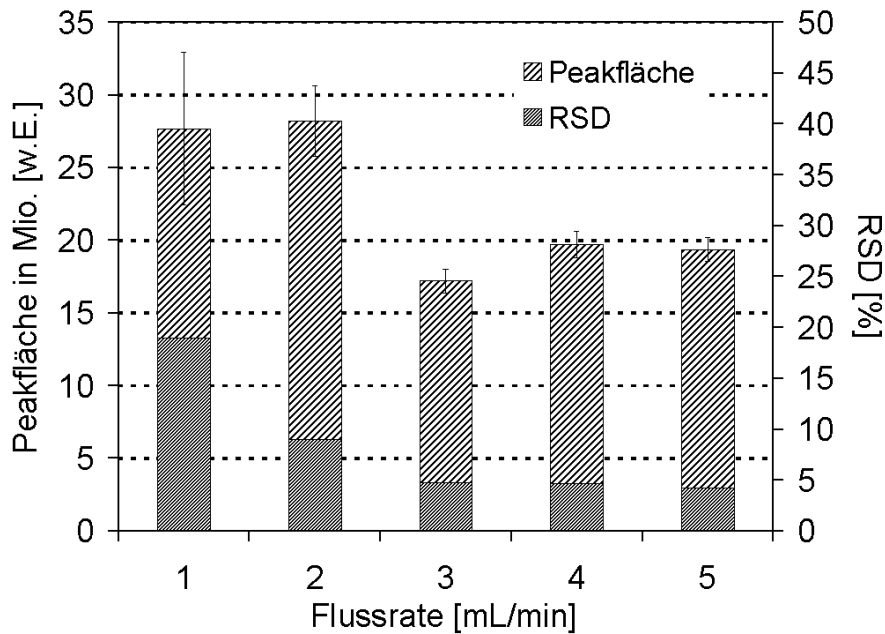


Abb. 65: Vergleich der Peakflächen und der Reproduzierbarkeit bei der Elution der Dithioat-Komplexe unter Verwendung von verschiedenen Flussraten an Elutionsmittel

5.8 Interferenzen bei der MPLE

Bei der Durchführung von Extraktionen ohne eine Zugabe von Cr stellte es sich heraus, dass das Signal für Cr(III)-PDC von einem Interferenten überlagert wird. In Abb. 66 sind die Chromatogramme für Extraktionen nach einer Zugabe von je 10 µg an Cr(III) und Cr(VI) (1), von 10 µg an Cr(III) (2) und ohne einer Zugabe von Cr (3) wiedergegeben. Dabei ist die Störung des Signals für Cr(III)-PDC deutlich zu erkennen. Nachdem *Andrle et al.* [226] bei der Anwendung der ICP-MS für die Detektion der Dithioat-Komplexe nach chromatographischer Trennung mittels RP-HPLC zeigen konnten, dass die Dithioat-Komplexe von Cr(III) und Fe bei der gleichen Elutionszeit erscheinen, wurde in den Eluaten nach einer MPLE mit Hilfe der GFAAS Fe bestimmt. In Abb. 67 sind die Konzentrationen an Fe in den Eluaten der verschiedenen Extraktionen wiedergegeben.

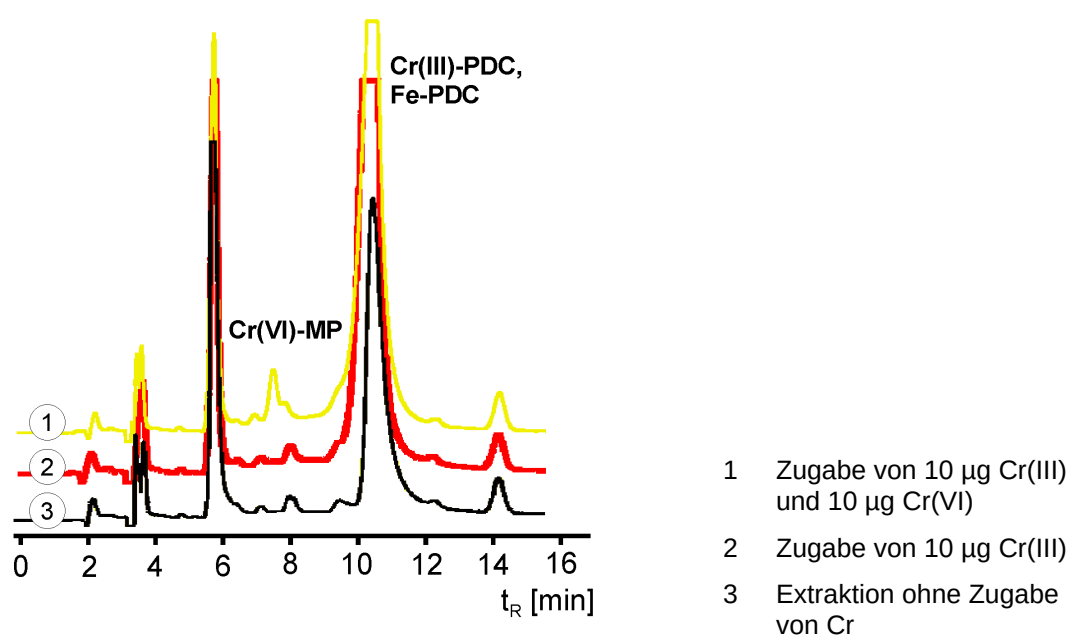


Abb. 66: Chromatographische Auftrennung der Dithioat-Komplexe unter optimalen Bedingungen nach einer MPLE mit Hilfe der RP-HPLC mit UV-Detektion; Flussrate für die Elution: 5 mL/min an Tetrahydrofuran; Flussrate der HPLC: 0,4 mL/min

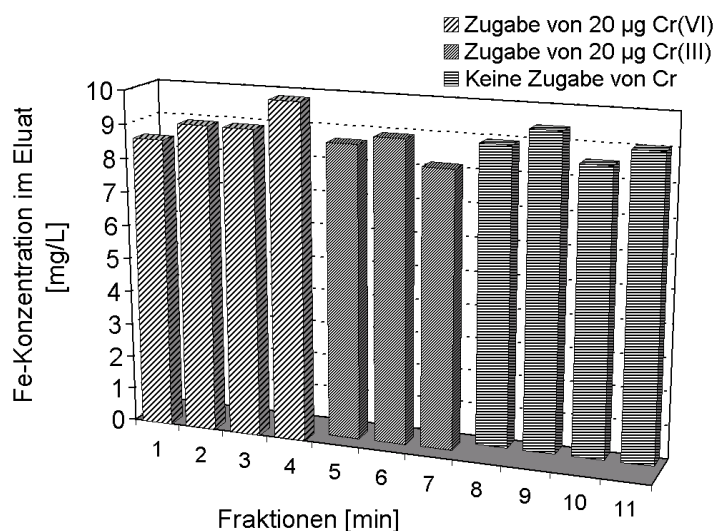


Abb. 67: Bestimmung der Konzentration an Fe in den Eluaten bei der MPLE mit und ohne Zugabe von Cr mit Hilfe der GFAAS

In Wasserproben sind die Konzentrationen an Fe in der Regel nicht so hoch, dass die Bestimmung der Dithioat-Komplexe von Cr gestört wird. In Böden sind die Konzentrationen an Fe jedoch wesentlich höher, so dass eine Störung bei der Bestimmung von Cr(III)-PDC durch die gebildeten Dithioat-Komplexe von Fe nicht ausgeschlossen werden kann. Hier ist die UV-Detektion nachteilig. Durch die Verwendung elementspezifischer Bestimmungsmethoden für die Detektion der

Dithioat-Komplexe von Cr, wie die ICP-MS, können diese Nachteile beseitigt werden. Aus diesem Grund soll der Einsatz der optischen Emissionsspektrometrie mit dem ICP sowie dem MPT für die Detektion der Dithioat-Komplexe von Cr nach ihrer chromatographischen Trennung untersucht werden.

Die Untersuchungen von *Andrle* [223] zur Verwendung atomspektrometrischer Detektionsmethoden in der RP-HPLC haben gezeigt, dass die Nachweisgrenzen bei der ICP-OES um mehr als zwei Dekaden höher sind als beim Einsatz der UV-Spektralphotometrie bzw. der ICP-MS. Aus diesem Grund ist bei der ICP-OES und der OES mit dem MPT eine weitere Anreicherung der Dithioat-Komplexe von Cr erforderlich. Daher wurde im Anschluss an die MPLE noch eine flüssig-flüssig Extraktion der Elutionsfraktion durchgeführt, wobei die von *Andrle* [223] entwickelte Extraktionsprozedur für die flüssig-flüssig Extraktion der Dithioat-Komplexe von Cr heraus wässrigen Proben eingesetzt wurde. Den Elutionsfraktionen wird daher 30 mL an Ethylacetat zugegeben und es wird für 15 min auf einem Flachbettschüttler geschüttelt. Nach einer Absetzzeit von 15 min wird die Tetrahydrofuran-Phase abgesaugt und das Ethylacetat wird mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mit 1-2 mL an Acetonitril aufgenommen und die Komplexe von Cr werden chromatographisch getrennt. Um die Gefahr von Probenverlusten oder Kontaminationen möglichst gering zu halten, wird die gesamte flüssig-flüssig Extraktion, wie von *Andrle* vorgeschlagen, in einem Reaktionsgefäß durchgeführt (Abb. 68).

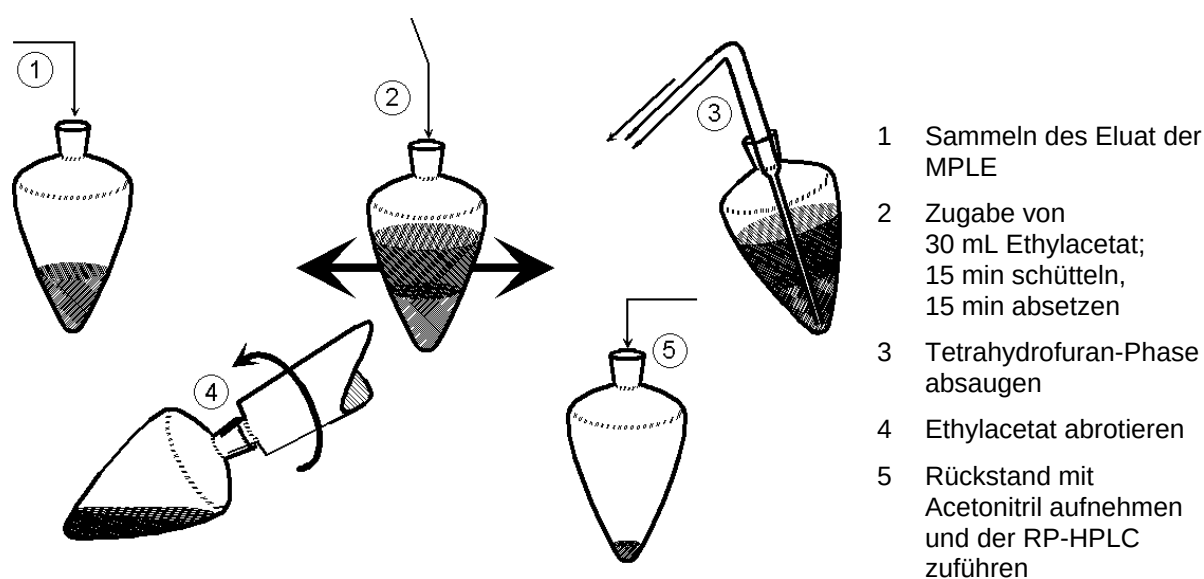
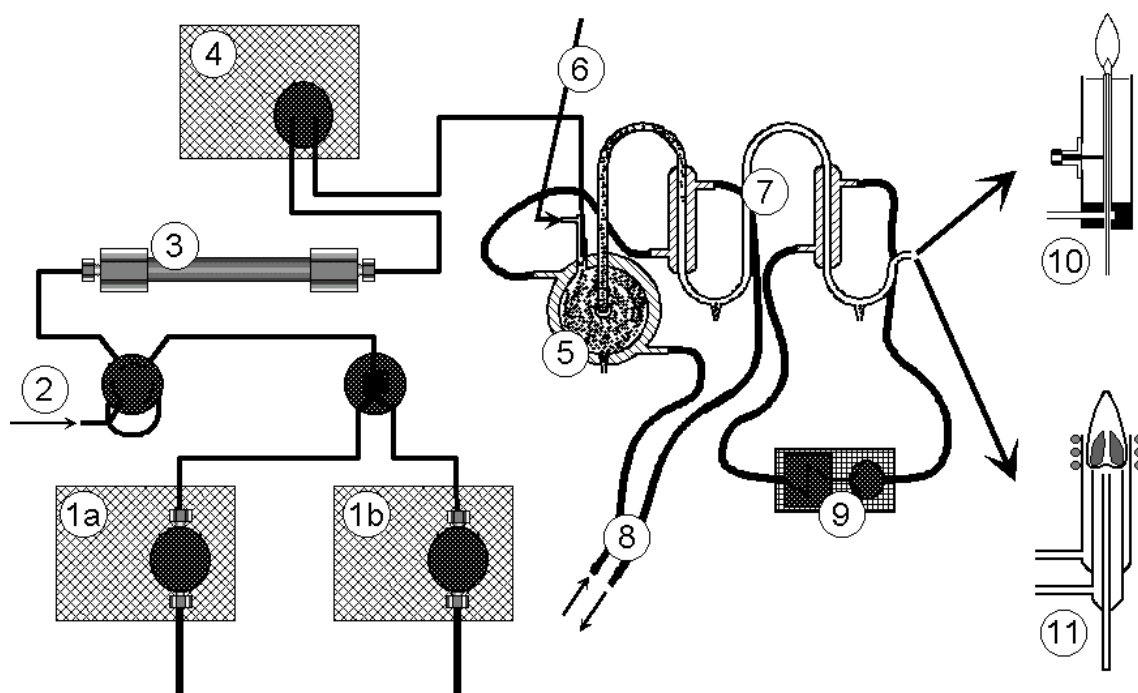


Abb. 68: Ablauf der flüssig-flüssig Extraktion

5.9 Einsatz der OES für die Detektion in der RP-HPLC

Nachdem es sich gezeigt hat, dass der Einsatz der UV-Detektion für die Dithioat-Komplexe von Cr nach einer MPLE aus Böden aufgrund der geringen Selektivität nicht sinnvoll ist, wurde zur elementspezifischen Detektion für die RP-HPLC die OES erprobt. Dabei werden die ICP-OES, sowie die MPT-OES verwendet. In Abb. 69 ist der instrumentelle Aufbau für die Bestimmung der Dithioat-Komplexe von Cr im Effluenten der RP-HPLC dargestellt. Über ein Probenaufgabeeventil werden 20 μL Probe in das System injiziert und die Dithioat-Komplexe von Cr werden mit Hilfe der RP-HPLC getrennt. Nach der Detektion mit der UV-Spektralphotometrie wird der Effluent mittels eines pneumatischen Zerstäubers zerstäubt. Aufgrund der geringeren Anfälligkeit gegenüber Matrixeffekte und der höheren Transporteffizienz, wurde die Cyclon-Sprühkammer der Sprühkammer nach Scott vorgezogen [227]. Die verwendete Cyclon-Sprühkammer hat ein inneres Volumen von 42 cm^3 , sie ist aus Glas gefertigt und verfügt über eine tangentielle Einführung des Probenaaerosols.



- | | |
|--|------------------------------|
| 1 HPLC-Pumpe | 6 Zerstäubergaszuführung |
| 2 Probenaufgabe | 7 Desolvatisierung |
| 3 HPLC-Pumpe | 8 Wasserkühlung |
| 4 UV-Detektion | 9 Peltierkühlung |
| 5 Zerstäubereinheit mit Meinhard-Zerstäuber und Cyclon-Sprühkammer | 10 Detektion mit der MPT-OES |
| | 11 Detektion mit der ICP-OES |

Abb. 69: Aufbau des HPLC-OES Systems

Um einen möglichst hohen Teil der Flüssigkeit in dem Probenaerosol auskondensieren zu können, werden die Zerstäuber- und Desolvatisierungseinheit sowie eine erste Kühlstrecke mit Hilfe einer Wasserkühlung auf 9°C und eine weitere Kühlstrecke mit Hilfe einer Peltierkühlung auf 3°C gekühlt. Das so behandelte Aerosol wird in das jeweilige Plasma geleitet.

5.9.1 Einsatz der ICP-OES für die Detektion in der HPLC

Das für die Detektion und Bestimmung der Dithioat-Komplexe von Cr eingesetzte ICP-OES (JY24, ISA Jobin Yvon) hat ein sequentielles Spektrometer mit einem SEV als Detektor. Für die Aufnahme der transienten Signale wurde das analoge Signal des SEV mit Hilfe einer Messwerterfassung auf der Basis der LabView-Programmiersprache [225] ausgelesen.

Mit organischen Lösungsmitteln wie z.B. Acetonitril kann das ICP aufgrund des hohen Dampfdruckes dieses Lösungsmittels nur unter bestimmten Voraussetzungen betrieben werden. Wegen des hohen Dampfdruckes erhöhten Lösungsmittel-eintrags in das Plasma, wird durch die Verwendung eines Injektorrohres mit einem verringerten Innendurchmesser von nur 1 mm entgegengewirkt. Auch muss die HF-Leistung, anders als bei wässrigen Proben, auf 1200 W erhöht werden. So ist mit der beschriebenen Zerstäuber- und Desolvatisierungseinheit ein stabiler Betrieb des Plasmas bei der Detektion in der RP-HPLC möglich. Zur Vermeidung von Rußablagerungen (siehe Abb. 70), wurde ein an den Enden poliertes Mittelrohr eingesetzt und das Plasma wurde durch den Einsatz eines Hilfgasstroms von 0,5 L/min zusätzlich stabilisiert. Trotzdem war eine gute Langzeitstabilität des Plasmas nur mit Gasflüssen zu erreichen, die in einem engen Bereich um die in Tab. 27 angegebenen Werte lagen. Auf eine weitergehende Optimierung der Gasflüsse musste aus diesem Grund verzichtet werden.



Abb. 70: Rußablagerungen an der ICP-Torch nach einem Betrieb von 30 min im Falle der Zerstäubung eines Gemisches von 67% Acetonitril und 33% Wasser unter Verwendung einer Desolvatisierung

Tab. 27: Instrumentelle Parameter für die Detektion und Bestimmung der Dithioat-Komplexe von Cr mit Hilfe der ICP-OES

ICP-OES (JY24, Fa. ISA Jobin Yvon)	
Wellenlänge	Cr II 283,562 nm
RF-Leistung	1200 W
'Coater'-Gasstrom	0,4 mL/min Ar
Hilfs-Gasstrom	0,5 L/min Ar
Zerstäuber-Gasstrom	0,5 L/min
Äußerer Gasstrom	16 L/min Ar
Beobachtungshöhe	8 mm
Flussrate	0,8 mL/min
'mobile Phase'	67% Acetonitril; 33% Wasser

Um bei diesen Bedingungen die optimale Beobachtungshöhe zu ermitteln, wurde diese in einem Bereich von 1-15 mm oberhalb der HF-Spule variiert. Als Kriterium bei dieser Optimierung wurde die Peakfläche für das Signal von Cr im Falle eines Laufmittels für die RP-HPLC von 67% Acetonitril und 33% Wasser gewählt. Dazu wurde für jede Beobachtungshöhe eine 1 g/L Lösung an Cr(III)-PDC über die 20 µL Probenschleife in das System injiziert. Um möglichst scharfe transiente Signale zu erhalten, wurden diese Untersuchungen ohne Verwendung einer HPLC-Säule durchgeführt.

In Abb. 71 sind die bei der Variation der Beobachtungshöhe erhaltenen Peakflächen wiedergegeben. Es stellte sich heraus, dass bei Beobachtungshöhen zwischen 7 und 9 mm die Intensität der Cr II 283,562 nm Linie einen Maximum erreicht. Die bei einer

Beobachtungshöhe von 8 mm erhaltenen transienten Signale bei fünf Wiederholungsmessungen mit 20 µg an Cr(III)-PDC sind in Abb. 72 wiedergegeben. Die Signale haben eine Basisbreite von ca. 40 s und eine Halbwertsbreite von 7,5-8 s. Sie haben ein leichtes Tailing, das mit dem Volumen der Zerstäuberkerammer und der Desolvatisierungseinheit zusammenhängt.

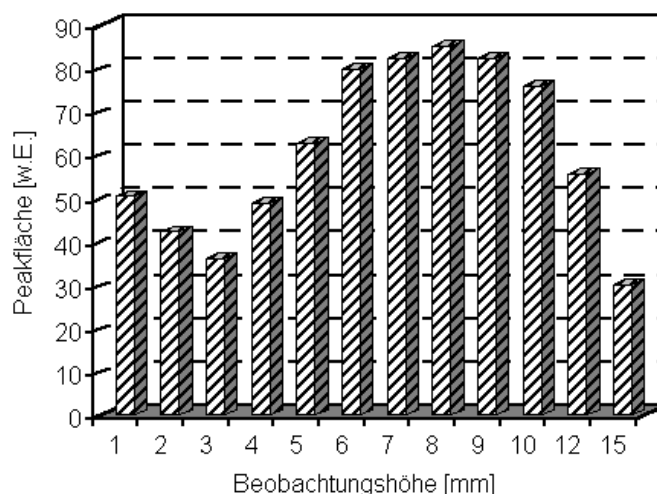


Abb. 71: Variation der Beobachtungshöhe zwischen 1 und 15 mm bei der Bestimmung der Dithioat-Komplexe von Cr mit Hilfe der HPLC/ICP-OES, ohne Verwendung einer HPLC-Säule; Probenschleife von 20 µL

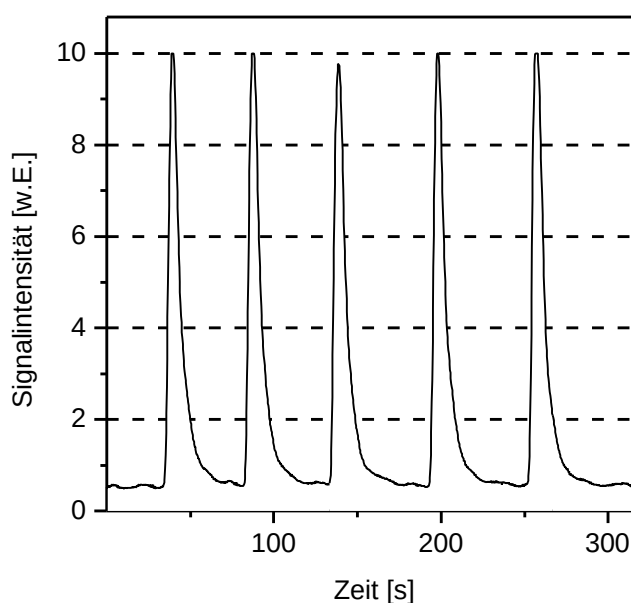


Abb. 72: Reproduzierbarkeit der Bestimmung von 20 µg an Cr(III)-PDC mit Hilfe der HPLC/ICP-OES unter optimierten Bedingungen, ohne Verwendung einer HPLC-Säule; Probenschleife von 20 µL

Wie schon in Kap 5.3 beschrieben, kann bei einer Auswertung mit den Peakflächen eine höhere Reproduzierbarkeit erreicht werden, als bei der Auswertung mit den Peakhöhen (Tab. 28). Es konnte bei der Auswertung mit den Peakflächen eine relative Standardabweichung von 1,3% und bei der Auswertung mit den Peakhöhen von 2,7% erhalten werden.

Tab. 28: Reproduzierbarkeit bei der Auswertung mit den Peakhöhen und den Peakflächen bei der Bestimmung von 20 µg Cr(III)-PDC mittels HPLC/ICP-OES unter optimierten Bedingungen, ohne Verwendung einer HPLC-Säule; Probenschleife von 20 µL

Peaknr.	Peakhöhe [w.E.]	Peakfläche [w.E.]
1	9,30	80,56
2	9,14	82,78
3	9,06	82,27
4	9,50	81,94
5	8,77	83,85
<x>	9,2 ± 0,2 (2,7%)	82 ± 1 (1,3%)

5.9.1.1 Kalibrierung bei der RP-HPLC/ICP-OES

Für die Bestimmung der analytischen Güteziffern wurden Cr(III) bzw. Cr(VI) in Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen mit APDC komplexiert und die Gemische einer flüssig-flüssig Extraktion unterzogen. Dazu wurden 20 mL an Standardlösung mit 100 µg/L, 250 µg/L, 500 µg/L, 750 µg/L und 1000 µg/L an Cr(III) bzw. Cr(VI) 5 mL 1%-ige APDC-Lösung sowie 4 mL Acetatpuffer (pH 4,6) zugesetzt und in einem Spitzkolben im Wasserbad bei 60°C thermostatisiert. Nach Ablauf der Reaktionszeit von 20 min wurden zur Extraktion der Dithioat-Komplexe von Cr 30 mL Ethylacetat den Lösungen zugegeben. Weiter wurde analog zur flüssig-flüssig Extraktion der Dithioat-Komplexe von Cr nach der MPLE vorgegangen, wie sie in Abb. 68 dargestellt ist. Nach der flüssig-flüssig Extraktion befinden sich die Dithioat-Komplexe von Cr in 1 mL Acetonitril und sie werden direkt in die RP-HPLC/ICP-OES injiziert. In Abb. 73 sind die Chromatogramme für die so vorbereiteten Standardlösungen für Cr(III) (a) und Cr(VI) (b) wiedergegeben.

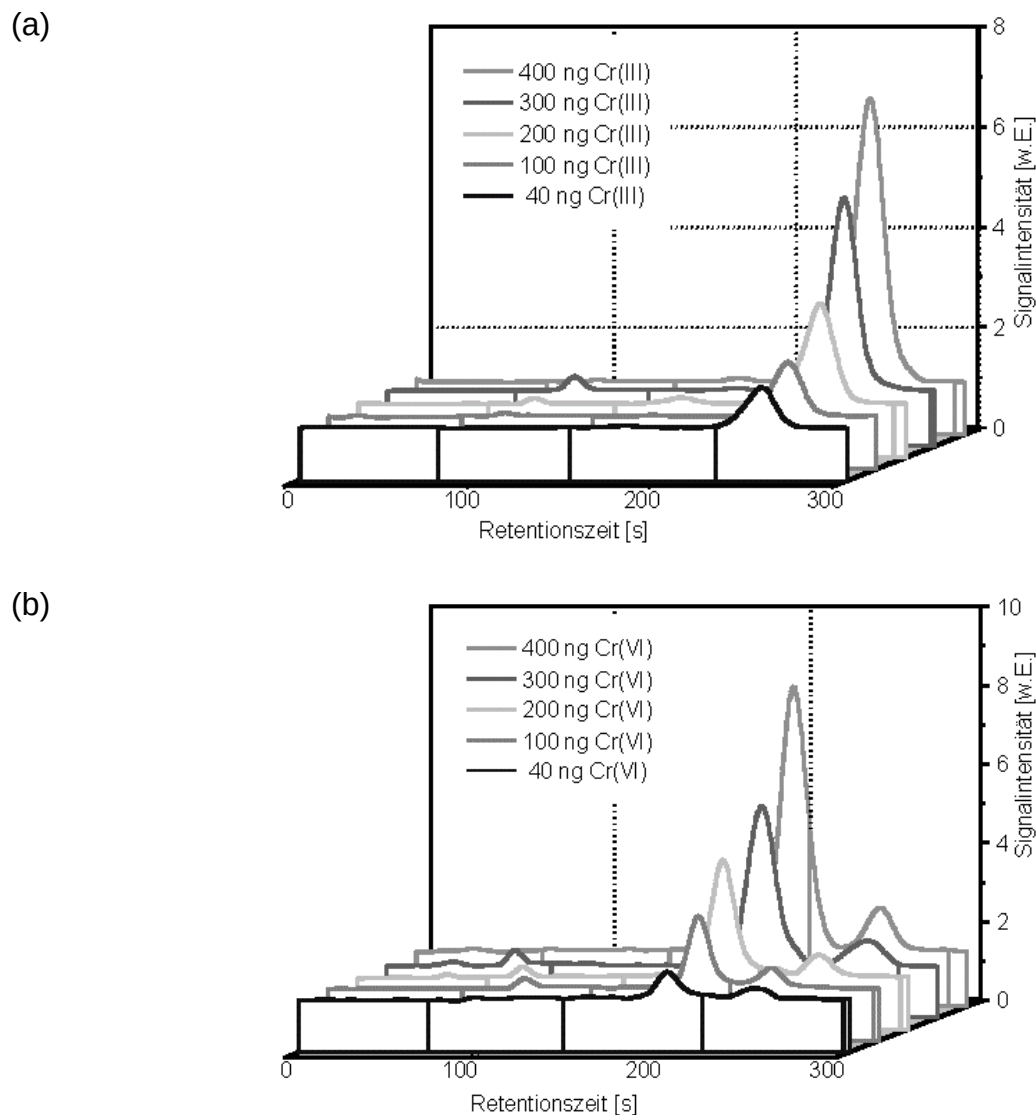


Abb. 73: Chromatogramme für die Kalibrierproben von Cr(III)-PDC (a) bzw. der Cr(VI)-Dithioate (b) bei der RP-HPLC in Verbindung mit der Detektion mittels ICP-OES unter optimierten Bedingungen

Als Analysensignale wurden die Flächen unter den Peaks gewählt und die Kalibrierfunktion ermittelt. In Abb. 74(a) ist die Kalibrierkurve zusammen mit dem Konfidenzlevel von $\alpha = 0,05$ für die Bestimmung von Cr(III)-PDC, in Abb. 74(b) für das Cr(VI)-HP sowie das Cr(VI)-NP dargestellt. Die relative Standardabweichungen der Bestimmung einer Standardlösung mit einer Konzentration an Cr von 250 $\mu\text{g/L}$ sind 3,5% für das Cr(III)-PDC und 2,3% für das Cr(VI)-HP bei fünf Wiederholungen. Als Nachweisgrenzen wurde für Cr(III)-PDC 8,5 $\mu\text{g/L}$ (3,4 ng absolut) und für Cr(VI)-HP 8,75 $\mu\text{g/L}$ (3,5 ng absolut) erhalten. Bei der Bestimmung der Dithioat-Komplexe von Cr in den Eluaten nach einer MPLE aus Böden ist die Nachweisgrenze somit 68 $\mu\text{g/kg}$ für das Cr(III)-PDC bzw. 70 $\mu\text{g/kg}$ für das Cr(VI)-HP, wenn die Einwaage an Boden 2,5 g beträgt (Tab. 29).

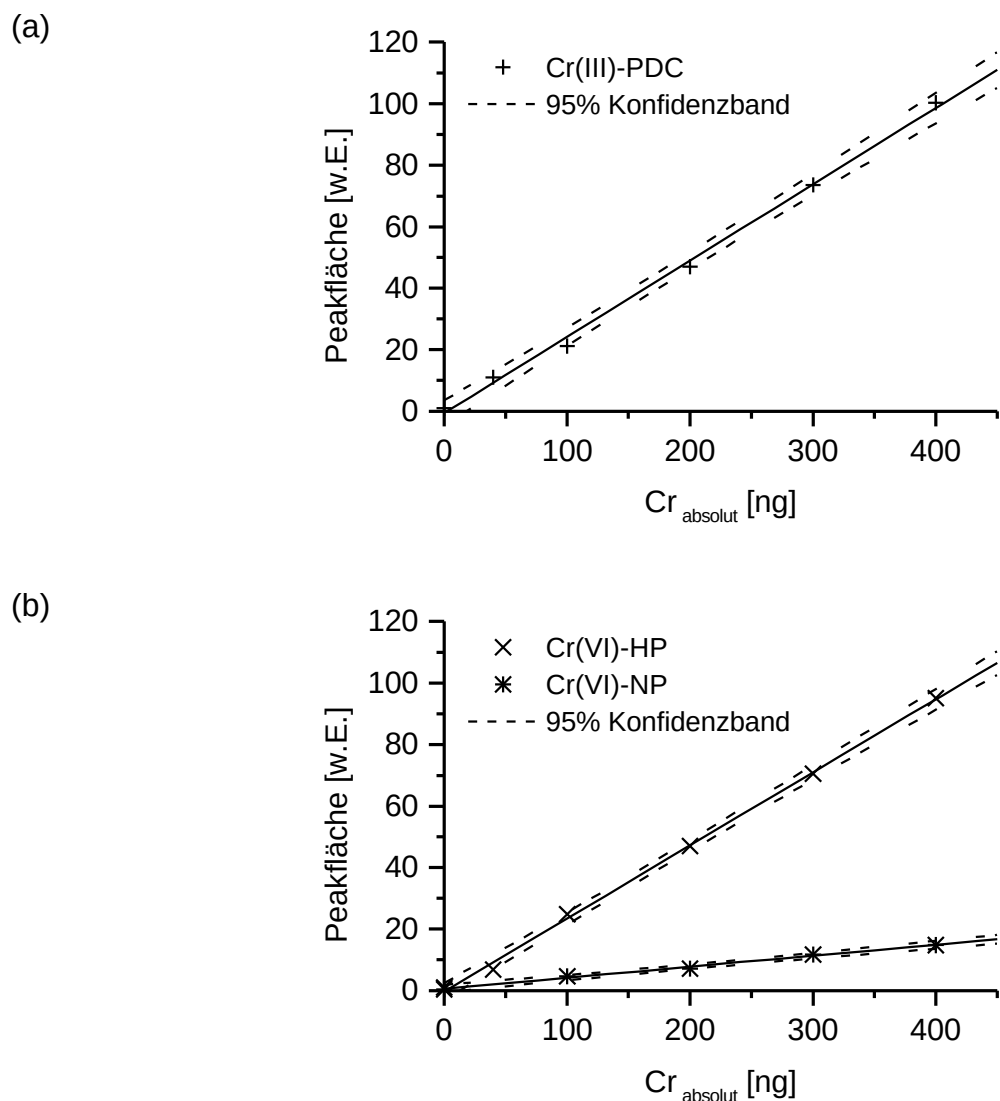


Abb. 74: Kalibrierkurven für Cr(III)-PDC (a) und die Cr(VI)-Dithioate (b) unter optimierten Bedingungen bei der RP-HPLC und der elementspezifischen Detektion mit Hilfe der ICP-OES

Tab. 29: Analytische Güteziffern für die Bestimmung der Dithioat-Komplexe von Cr bei der HPLC und der Detektion mit Hilfe der ICP-OES

	Cr(III)-PDC	Cr(VI)-HP	Cr(VI)-NP
Nachweisgrenze absolut [ng]	3,4	3,5	
in Lösung ^{*)} [µg/L]	8,5	8,75	
im Boden ^{**)} [µg/kg]	68	70	
Korrelationskoeffizient	0,998	0,9993	0,997
RSD bei 100 ng (n=5) [%]	3,5	2,3	

^{*)} bei 20 mL an Probe, Probeschleife von 20 µL
^{**)} bei 2,5 g an Boden, Probeschleife von 20 µL

5.9.2 Einsatz der MPT-OES für die elementspezifische Detektion in der HPLC

Nachdem sich die ICP-OES für die Detektion der Dithioat-Komplexe von Cr in der RP-HPLC als sehr geeignet erwiesen hat, sollte auch die Eignung der MPT-OES untersucht werden. *Prokisch* und *Broekaert* [228] konnten zeigen, dass bei der MPT auch aus Acetonitril-haltigen Lösungen erzeugte Aerosolen in das Plasma geleitet werden können. Allerdings ist für Analysenlinien mit Wellenlängen über 300 nm mit einem hohen spektralen Untergrund infolge der Emission von OH- und CN-Banden zu rechnen. Gerade die Emissionslinien, Cr II 361,318 nm und Cr II 363,169 nm werden durch eine CN-Bande gestört (Abb. 75).

Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurde die Cr I 357.869 nm Linie verwendet, da sie aufgrund der hohen relativen Linienintensität eine sehr nachweisstarke Bestimmung von Cr zulässt [228].

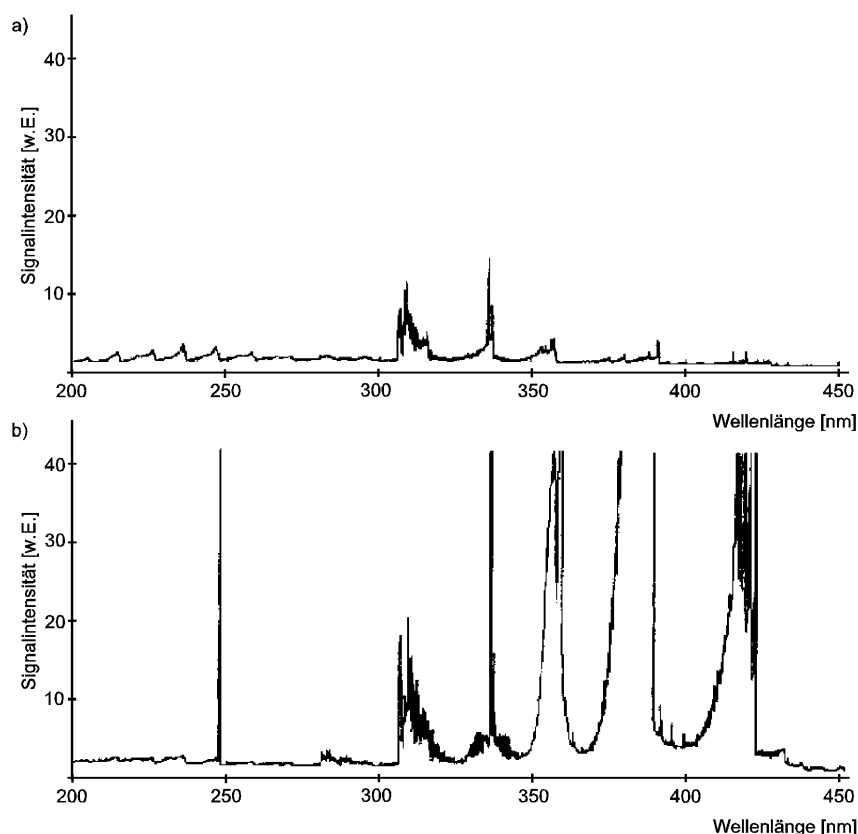


Abb. 75: Emissionsspektren des MPT mit Ar als Plasmagas im Bereich von 200-450 nm ohne Probenzuführung a) und bei Zerstäubung von Acetonitril b) nach Ref. [228]

In Abb. 76 werden die Signale für 20 µg Cr(III) wiedergegeben, wie sie nach einer Variation der Beobachtungshöhe zwischen 23 und 29 mm bei der RP-HPLC in Verbindung mit der MPT-OES erhalten wurden. Es stellte sich heraus, dass bei konstanten Bedingungen bei der MPT, die Variation der Beobachtungshöhe keinen signifikanten Einfluss auf die Signalintensitäten (Peakhöhe und Peakfläche) hat.

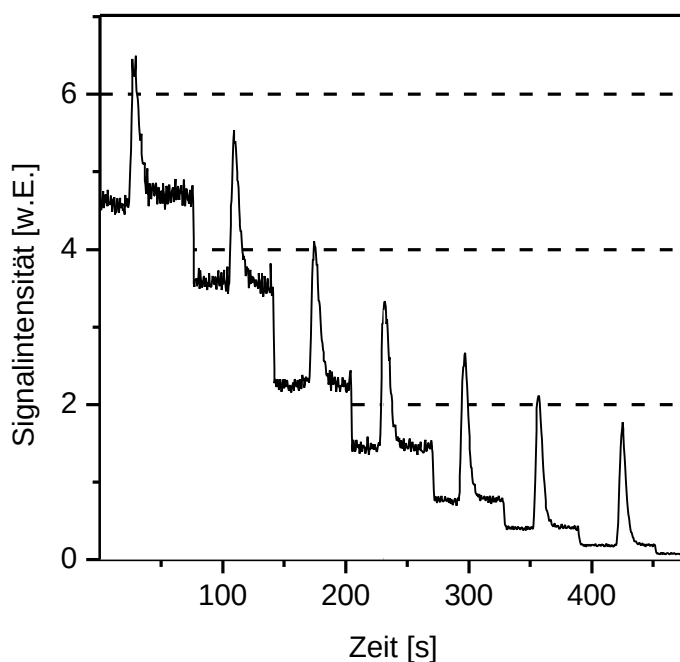


Abb. 76: Signale für 20 µg Cr(III) bei der HPLC in Verbindung mit der MPT-OES nach Variation der Beobachtungshöhe zwischen 23 und 29 mm. MW-Leistung: 120 W; innerer Gasstrom: 450 mL/min Ar; äußerer Gasstrom: 700 mL/min Ar; Probenschleife: 20 µL; keine HPLC-Säule

Der spektrale Untergrund nimmt allerdings mit abfallender Beobachtungshöhe stark zu. Dementsprechend nimmt das Verhältnis von Peakhöhe/Untergrund gleichzeitig von 7,88 auf 0,40 ab (Tab. 30).

Diese Untersuchungen zeigen, dass die Intensität des spektralen Untergrundes mit steigender Beobachtungshöhe abnimmt, während die Peakfläche und -höhe für die Signale von Cr über den gesamten Bereich nahezu konstant bleiben. Dies eröffnet die Frage nach der vertikalen Lage der Zone der Anregung des spektralen Untergrundes und der Anregungszone von Cr in der Plasmafackel. Um darüber Aufschluss zu erhalten, wurde ein zweidimensionales Emissionsspektrum mit Hilfe einer CCD-Kamera, als ortsauflösenden Detektor in der fokalen Ebene eines Czerny-Turner Monochromators, aufgenommen.

Tab. 30: Vergleich der Peakhöhe, des Peakhöhe/Untergrund-Verhältnisses und der Peakfläche für 20 µg Cr(III) bei der HPLC in Verbindung mit der MPT-OES nach einer Variation der Beobachtungshöhe zwischen 23 und 29 mm. MW-Leistung: 120 W; innerer Gasstrom: 450 mL/min Ar; äußerer Gasstrom: 700 mL/min Ar; Probenschleife: 20 µL; ohne HPLC-Säule

Beobachtungshöhe [mm]	Peakhöhe [w.E.]	Verhältnis Peakhöhe/Untergrund	Peakfläche [w.E.]
23	1,86	0,40	13,28
24	1,99	0,56	14,35
25	1,74	0,76	13,39
26	1,87	1,27	12,87
27	1,91	2,52	12,47
28	1,69	3,99	10,80
29	1,49	7,88	9,67

Zur Aufnahme dieser Spektren wurde eine Lösung von 10 mg/L an Cr(III) in 67% Acetonitril mit Hilfe der vorgestellten Zerstäuber- und Desolvatisierungseinheit erzeugt und kontinuierlich in die MPT eingebracht. In Abb. 77 ist die MPT zusammen mit dem Emissionsspektrum bei der Bestimmung von Cr in einem Acetonitril/Wasser Gemisch mit der MPT-OES für den Wellenlängenbereich zwischen 355 und 365 nm abgebildet. Es lassen sich deutlich die Unterschiede in den Intensitäten der Cr-Linie und der CN-Banden bei unterschiedlichen Beobachtungshöhen erkennen. Durch die Positionierung einer Strahlungsblende in den Bereich, wo die Anregung der CN-Banden am effizientesten ist, lassen sich die Intensitäten der CN-Banden und somit die Intensität des spektralen Untergrundes unterdrücken.

Mit Hilfe dieser Blende kann der spektrale Untergrund um bis zu einer Größenordnung abgesenkt werden. In Abb. 78 ist das Signal für 5 µg an Cr wiedergegeben, wie es mit bzw. ohne Strahlungsblende erhalten wurde. Die MPT wurde bei diesen Untersuchungen bei einer Mikrowellenleistung von 120 W und den in Tab. 31 aufgelisteten Parametern betrieben.

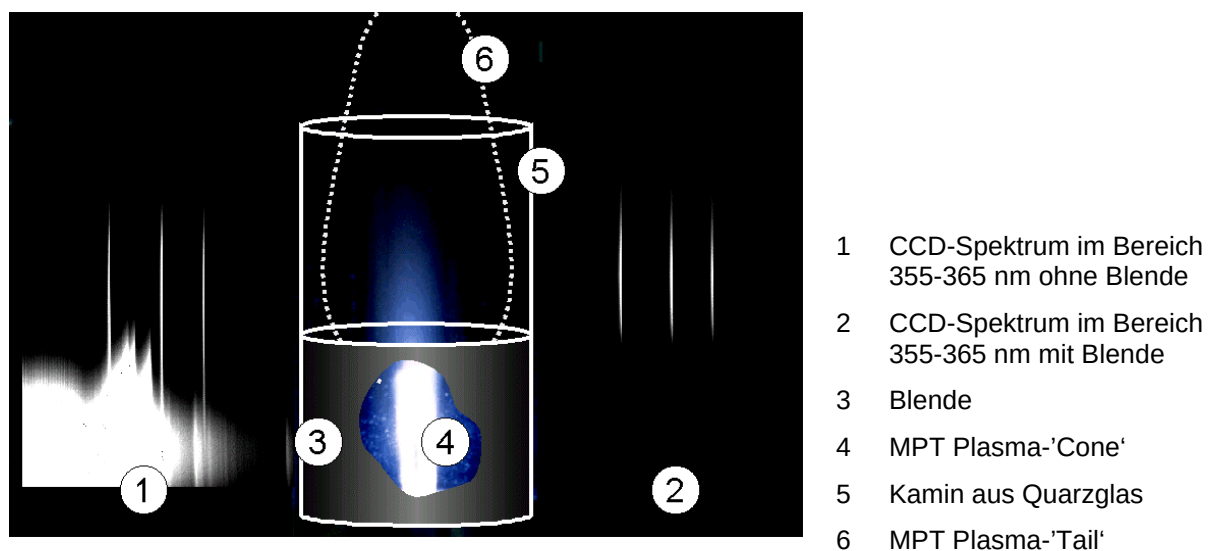


Abb. 77: Ortsaufgelöste Spektren (CCD-Detektor mit 1530 x 1020 Pixel) für den spektralen Untergrund und für die Linien von Cr (Cr I 357,869 nm; Cr II 361,318 nm; Cr II 363,169 nm) im Bereich von 355-365 nm beim Einsatz der MPT-OES für die elementspezifische Detektion in der RP-HPLC und Desolvatisierung (Laufmittel: 67% Acetonitril; 33% Wasser)

Tab. 31: Instrumentelle Parameter bei den Messungen mit und ohne Ausblendung des Bereiches mit hohem spektralen Untergrund bei einer Bestimmung der Dithioat-Komplexe von Cr mit Hilfe der MPT-OES

MPT-OES

Linie	Cr I 357,869 nm
innerer Gasstrom	450 mL/min Ar
äußerer Gasstrom	700 mL/min Ar
Beobachtungshöhe	13 mm
Flussrate	1,2 mL/min
Laufmittel	67% Acetonitril, 33% Wasser

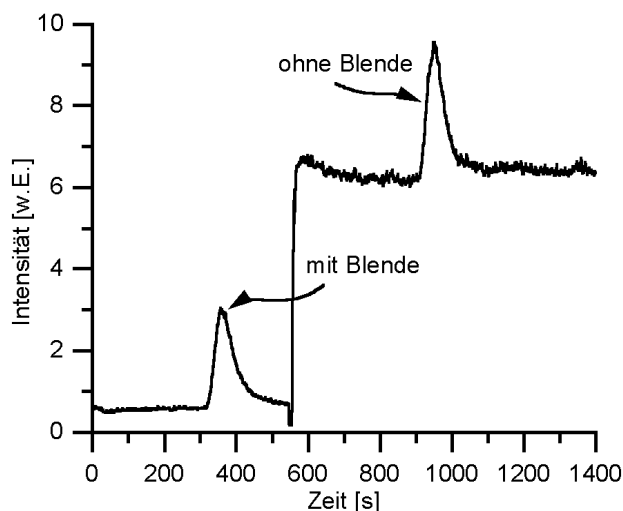


Abb. 78: Vergleich der Signale bei der Bestimmung von 5 µg an Cr mit und ohne Ausblenden der Zone mit hohem spektralen Untergrund im Falle der elementspezifischen Detektion mit der MPT-OES unter den in Tab. 31 angegebenen Bedingungen für die MPT-OES

Durch den Einsatz der Strahlungsblende war es nun möglich, eine weitergehende Optimierung der instrumentellen Parameter der MPT-OES bei der Detektion der Dithioat-Komplexe von Cr nach chromatographischer Trennung durchzuführen. Dazu wurde der modifizierte 'Simplex'-Algorithmus (siehe Kap. 7.1.2) verwendet. Als Antwortfunktion bei der Optimierung wurde die Peakfläche der Linie von Cr bei der Bestimmung der Dithioat-Komplexe von Cr gewählt. Der äußere Gasstrom der MPT wurde in einem Bereich zwischen 400 mL/min und 850 mL/min, der innere Gasstrom innerhalb von 120 – 630 mL/min und die Flussrate der HPLC zwischen 0,4 und 1,2 mL/min variiert (Tab. 32). Die Randbedingungen wurden durch die Werte dieser Parameter, bei denen ein stabiler Betrieb der MPT möglich ist, vorgegeben. Mit Hilfe der 'Simplex'-Optimierung wurden die in Tab. 33 angegebenen optimalen Betriebsparameter erhalten.

Tab. 32: Ergebnisse der modifizierten 'Simplex'-Optimierung beim Einsatz der MPT-OES für die elementspezifische Detektion in der RP-HPLC (Anzahl der Vertices = 8)

Parameter	untere Grenze	obere Grenze	Intervall	optimierter Wert
äußerer Gasstrom [mL/min]	400	850	150	850
innerer Gasstrom [mL/min]	110	620	170	450
Flussrate [mL/min]	0,4	1,2	0,2	0,4

Tab. 33: Instrumentelle Parameter für die elementspezifische Detektion der Dithioat-Komplexe von Cr in der HPLC mit Hilfe der MPT-OES

	MPT-OES
Mikrowellenleistung	120 W
Linie	Cr I 357,869 nm
Innerer Gasstrom	450 mL/min Ar
Äußerer Gasstrom	850 mL/min Ar
Beobachtungshöhe	17 mm
Flussrate	0,4 mL/min
Laufmittel	67% Acetonitril; 33% Wasser

Die Reproduzierbarkeit bei der Bestimmung der Dithioat-Komplexe von Cr mittels RP-HPLC in Verbindung mit der MPT-OES wurde für 20 µg an Cr(III)-PDC ermittelt. Die Dithioat-Komplexe von Cr wurden über die 20 µL Probenschleife in das HPLC-System ohne chromatographische Säule injiziert. Die in der MPT-OES erhaltenen Signale für sechs Bestimmungen sind in Abb. 79 wiedergegeben. Aufgrund der Flussrate von 0,4 mL/min bei der RP-HPLC in Verbindung mit der MPT-OES haben die Peaks eine Basisbreite von ca. 100 s und eine Halbwertsbreite von 18-19,5 s. Wie schon bei der ICP-OES weisen auch bei der MPT-OES die Signale ein leichtes Tailing auf. Bei der Auswertung der Signale über die Peakflächen wurde eine relative Standardabweichung von 1,4% erhalten. Bei der Auswertung über die Signalthöhe beträgt die relative Standardabweichung 3,0% (Tab. 34). Es stellte sich heraus, dass bei der MPT-OES für die Bestimmung von 20 µg an Cr(III)-PDC die gleiche Reproduzierbarkeit, wie mit der ICP-OES erhalten wird.

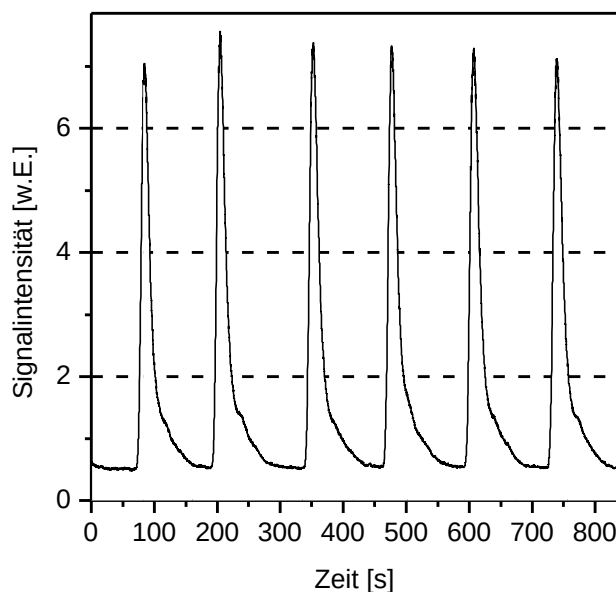


Abb. 79: Reproduzierbarkeit der Bestimmung von 20 µg an Cr(III)-PDC mittels HPLC in Verbindung mit der MPT-OES unter optimierten Bedingungen, ohne chromatographische Trennsäule; Probenschleife: 20 µL

Tab. 34: Reproduzierbarkeit der Peakhöhen und der Peakflächen bei der Bestimmung von 20 µg an Cr(III)-PDC mit Hilfe der HPLC in Verbindung mit der MPT-OES unter optimierten Bedingungen, ohne HPLC-Säule; Probenschleife: 20 µL

Probe	Peakhöhe [w.E.]	Peakfläche [w.E.]
1	6,41	144,61
2	6,81	146,36
3	6,65	142,42
4	6,58	141,32
5	6,56	141,32
6	6,31	141,24
<x>	6,6 ± 0,2 (3,0%)	143 ± 2 (1,4%)

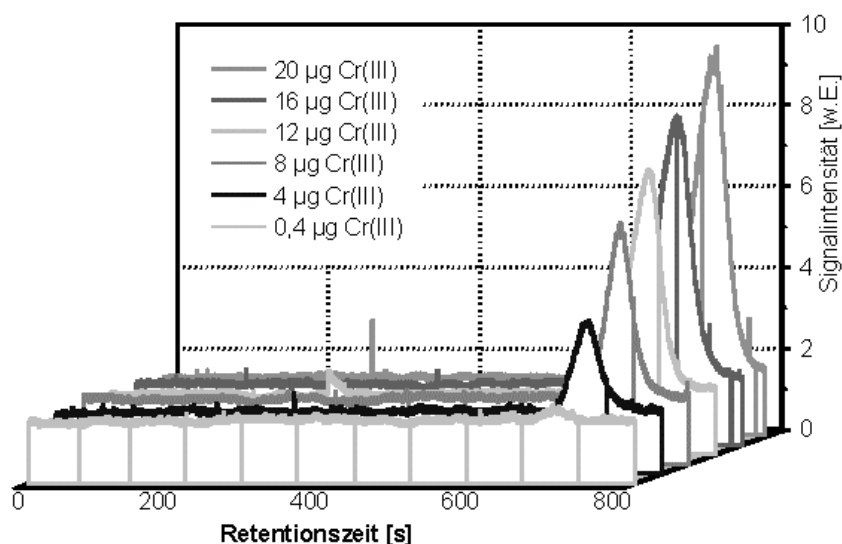
5.9.2.1 Kalibrierung bei der RP-HPLC in Verbindung mit der MPT-OES

Für die Bestimmung der analytischen Güteziffern wurden wie bei der Verwendung der RP-HPLC in Verbindung mit der MPT-OES, Cr(III) bzw. Cr(VI) in Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen mit APDC komplexiert und die Komplexe einer

flüssig-flüssig Extraktion unterzogen. Dazu wurden 20 mL an Standardlösung mit 1 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L und 50 mg/L Cr(III) bzw. Cr(VI), 5 mL einer 1%-igen APDC-Lösung sowie 4 mL Acetatpuffer (pH 4,6) in einem Spitzkolben zugegeben und das Gemische im Wasserbad bei 60°C thermostatisiert. Nach Ablauf der Reaktionszeit von 20 min wurden zur Extraktion der Dithioat-Komplexe von Cr 30 mL an Ethylacetat zugegeben. Weiter wurde auch hier wie bei der flüssig-flüssig Extraktion der Dithioat-Komplexe von Cr nach der MPLE vorgegangen, wie es in Abb. 68 dargestellt ist. Nach der flüssig-flüssig Extraktion liegen die Dithioat-Komplexe von Cr in 1 mL Acetonitril vor und die Lösungen werden direkt in die RP-HPLC in Verbindung mit der MPT-OES injiziert. In Abb. 80 sind die Chromatogramme für die so vorbereiteten Standardlösungen an Cr(III) (a) und Cr(VI) (b) dargestellt.

Bei den Chromatogrammen wurden die Fläche unter den Peaks als Analysensignale gewählt und daraus die Kalibrierfunktion für die RP-HPLC in Verbindung mit der MPT-OES ermittelt. In Abb. 81 sind die Kalibrierkurven und die Konfidenzintervalle mit $\alpha = 0,05$ für die Bestimmung von Cr(III)-PDC, Cr(VI)-HP sowie Cr(VI)-NP dargestellt. Die erhaltenen analytischen Güteziffern sind in Tab. 35 gegeben.

(a)



(b)

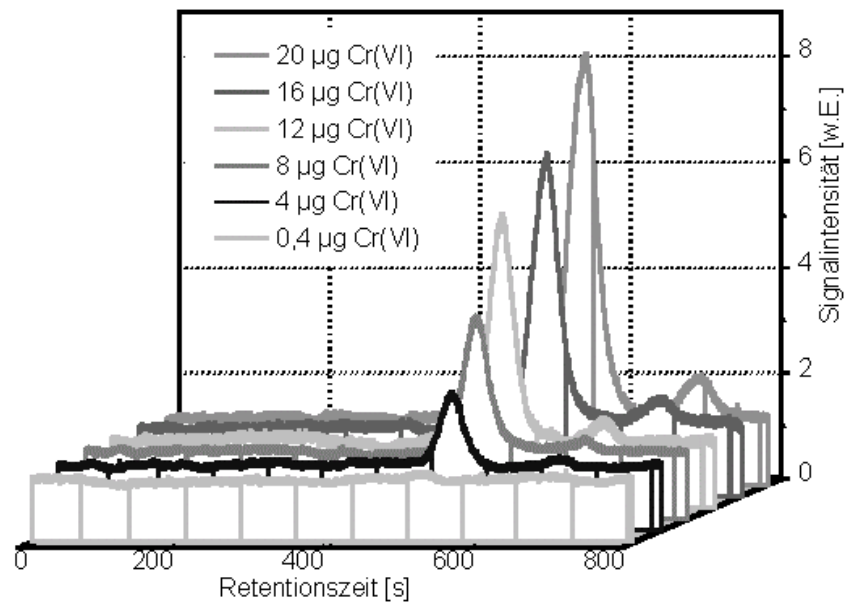


Abb. 80: Chromatogramme für Cr(III)-PDC (a) bzw. der Cr(VI)-Dithioate (b) in unterschiedlichen Konzentrationen bei der RP-HPLC in Verbindung mit der elementspezifischen Detektion mit Hilfe der MPT-OES unter optimierten Bedingungen

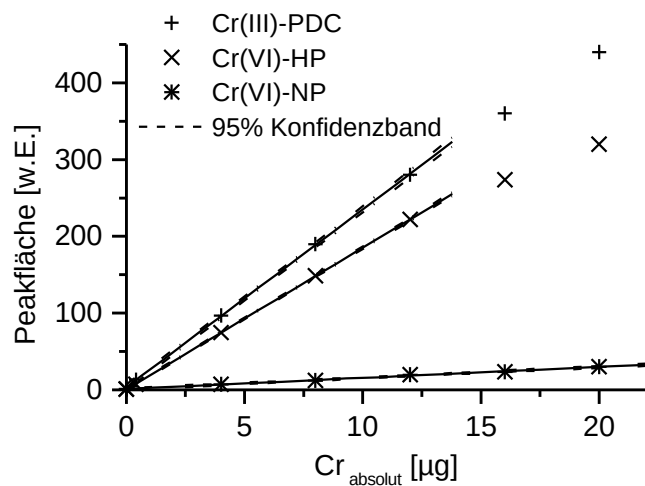


Abb. 81: Kalibrierkurven für die Dithioate von Cr bei der RP-HPLC in Verbindung mit der MPT-OES unter optimierten Bedingungen

Tab. 35: Analytische Güteziffern bei der Bestimmung der Dithioat-Komplexe von Cr mit Hilfe der RP-HPLC in Verbindung mit der MPT-OES

	Cr(III)-PDC	Cr(VI)-HP	Cr(VI)-NP
Kalibrierfunktion	$y = 23,21x + 2,91$	$y = 18,47x + 0,46$	$y = 1,44x + 1,06$
Nachweisgrenze absolut [ng]	24	58	
in Lösung ^{*)} [µg/L]	60	145	
im Boden ^{**)} [µg/kg]	480	1160	
Korrelationskoeffizient	0,99991	0,99998	0,998
RSD bei 4 µg (n=5) [%]	2,5	2,8	
^{*)} bei 20 mL Probe, Probeschleife: 20 µL			
^{**) bei 2,5 g Boden, Probeschleife: 20 µL}			

5.10 Anwendung der MPLE von Cr bei realen Proben

Nachfolgend soll die Anwendbarkeit der MPLE der Dithioat-Komplexe von Cr aus Böden bei auf realen Proben untersucht werden. Dazu wurde der nach Kap. 3.2.3.1 mit Cr(III) bzw. Cr(VI) konditionierte Quarzsand der entwickelten MPLE-Prozedur unterzogen.

In den Chromatogrammen in Abb. 82 und Abb. 83 sind die Signale für die extrahierten Dithioat-Komplexe von Cr deutlich erkennbar. Es sind sowohl die Chromatogramme bei der Detektion mit der UV-Spektralphotometrie als auch mit der MPT-OES dargestellt. Es stellt sich heraus, dass eine Auswertung der Chromatogramme bei der Detektion mit der UV-Spektralphotometrie nicht möglich ist, da der Messbereich des UV-Detektors überschritten wird. Erst bei einer element-spezifischen Detektion mit der MPT-OES ist eine Bestimmung der Spezies von Cr möglich. Anders als bei der UV-Spektralphotometrie wird hier eine Basislinienauftrennung erreicht. Im Falle der Extraktion des mit Cr(III) konditionierten Quarzsandes tritt in dem Chromatogramm bei der Detektion mit der UV-Spektralphotometrie sehr deutlich ein durch Fe-PDC verbreiteter Peak des Cr(III)-PDC auf. In Tab. 36 sind die bei der Detektion mit der MPT-OES erhaltenen Peakflächen im Falle der Extraktion des mit Cr(III) konditionierten Quarzsandes (a) und des mit Cr(VI) konditionierten

Quarzsandes (b) aufgelistet. Die relativen Standardabweichungen, bei fünf Wiederholungsmessungen liegen zwischen 1,4% und 2,8%.

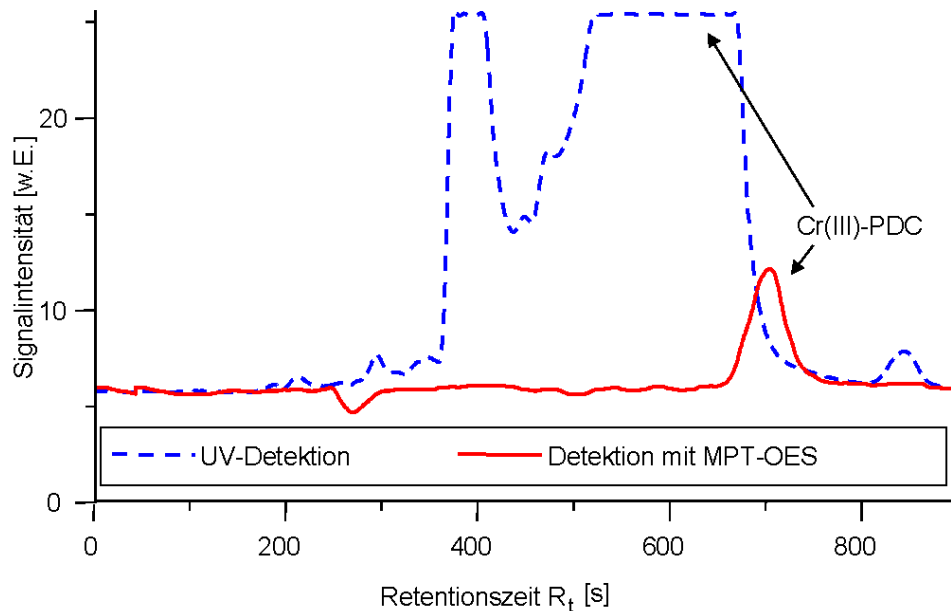


Abb. 82: Chromatogramm für den mit Cr(III) kontaminierten Quarzsand (siehe Kap. 3.2.3.1) nach Extraktion der Dithioat-Komplexe von Cr mit Hilfe der MPLE/LLE und Bestimmung der Spezies mit der RP-HPLC in Verbindung mit der MPT-OES unter optimierten Bedingungen

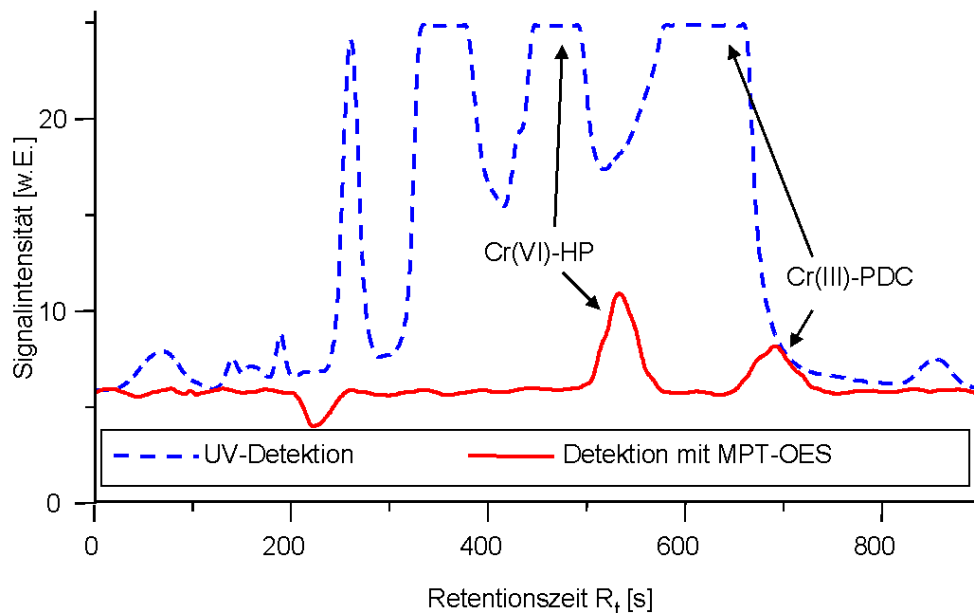


Abb. 83: Chromatogramm für den mit Cr(VI) kontaminierten Quarzsand (siehe Kap. 3.2.3.1) nach Extraktion der Dithioat-Komplexe von Cr mit Hilfe der MPLE/LLE und Bestimmung der Spezies mit der RP-HPLC in Verbindung mit der MPT-OES unter optimierten Bedingungen

Tab. 36: Peakflächen der Signale für die Dithioat-Komplexe von Cr nach der Extraktion des mit Cr(III) (a), Cr(VI) (b) beladenen Quarzsandes mit Hilfe der MPLE/LLE und Bestimmung der Spezies mit der RP-HPLC in Verbindung mit der MPT-OES unter optimierten Bedingungen (n = 5)

(a)	Peakfläche Cr(III) [w.E.]	(b)	Peakfläche Cr(III) [w.E.]	Peakfläche Cr(VI) [w.E.]
1	110,04		34,58	73,33
2	110,74		36,95	73,53
3	112,46		35,98	74,28
4	113,26		35,32	74,11
5	108,84		37,18	71,30
<x>	111 ± 2 (1,8%)		36 ± 1 (2,8%)	73 ± 1 (1,4%)

Nach Kalibrierung der RP-HPLC in Verbindung mit der MPT-OES (Kap. 5.9.2.1) können die extrahierten Anteile an Cr(III) und Cr(VI) berechnet werden. Dazu muss zunächst das vorhandene Cr(VI)-HP bestimmt werden, da die Signalfäche des Cr(III)-PDC um den Anteil des mit dem Cr(VI)-HP korrespondierenden Cr(VI)-NP erhöht ist.

In dem Extrakt des mit Cr(III) konditionierten Quarzsandes konnte kein Cr(VI) detektiert werden. Die Auswertung über die Signalfäche für das Cr(III) ergibt eine Konzentration von $1,86 \pm 0,04$ mg/kg. In dem Extrakt des mit Cr(VI) konditionierten Quarzsandes konnte sowohl Cr(III), als auch Cr(VI) detektiert werden. Mit Hilfe der Peakflächen konnten Konzentrationen von $1,57 \pm 0,02$ mg/kg für das Cr(VI) und $0,45 \pm 0,07$ mg/kg Cr(III) ermittelt werden. Die Konzentrationen beziehen sich jeweils auf eine Einwaage von 2,5 g Boden. Die Fehler wurden durch Fehlerfortpflanzung unter Berücksichtigung der Streuung für die Einzelbestimmungen und dem Fehler in der Kalibrierung berechnet.

Beim Vergleich der erhaltenen Konzentrationen der Spezies mit der Gesamtkonzentration an Cr in den konditionierten Böden (Tab. 21), stellt sich heraus, dass der extrahierte Anteil des mit Cr(III) konditionierten Quarzsandes 4,5% beträgt, während von dem mit Cr(VI) konditionierten Quarzsand 11,9% der gesamten Konzentration an Cr extrahiert werden konnte. Für den mit Cr(VI) konditionierten Quarzsand stimmt dies gut mit dem nach sequentieller Extraktion (Kap. 3.2.3) erhaltenen austauschbaren Anteil von 10% überein.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Verfahren zur Extraktion von Cr(III) und Cr(VI) aus Böden erarbeitet. Dazu wurde das von *Hüttenhain et al.* entwickelte Verfahren der Mitteldruck-Flüssigextraktion (MPLE) für die Extraktion der Dithioat-Komplexe von Cr aus Böden definiert. Hierbei muss der zu untersuchende Boden mit Kieselgel als inertes Extraktionssorbens im Verhältnis von 1:1 vermahlen und mit dem Extraktionsmittel (APDC in Acetatpuffer pH 4,6) bei 60°C temperiert werden. Die Bodenmischung wird dann in eine eigens konstruierte Extraktionssäule überführt und die Dithioat-Komplexe von Cr werden eluiert. Die Bestimmung der Spezies von Cr wurde mit der RP-HPLC durchgeführt, wobei die Bestimmung der Dithioat-Komplexe von Cr sowohl mit der UV-Spektralphotometrie als auch mit der optischen Emissionsspektrometrie erfolgen kann. Für die chromatographische Trennung der Dithioat-Komplexe von Cr wird eine RP-8 125-4 mm LiChrospher 60 RP-select B Trennsäule (Fa. Merck) eingesetzt. Die mobile Phase besteht aus 67% Acetonitril und 33% Wasser.

Für die MPLE wurden verschiedene Typen von Extraktionssäulen erprobt, wobei ein besonderer Wert auf eine inerte innere Oberfläche und eine totvolumenarme Konstruktion gelegt wurde. Es wurden verschiedene Extraktionsmittel auf ihr Elutionsvermögen hin untersucht, wobei sich Tetrahydrofuran als am geeignetsten für die Elution der Dithioat-Komplexe von Cr herausstellte. Bei einer Flussrate von 2 mL/min konnten die Dithioat-Komplexe von Cr innerhalb einer Dauer von zwei Minuten, 12 min nach Beginn der Elution, eluiert werden. In der Extraktionssäule baute sich dabei während der Elution ein Druck von 15-20 bar auf.

Es stellte sich heraus, dass eine Trocknung der Bodenmischung durch Ausblasen des Extraktionsmittels mit N₂ keine Verbesserung in der Reproduzierbarkeit der Elution brachte. Durch den N₂-Strom wird die Boden/Kieselgel-Mischung getrocknet, wodurch sich innerhalb des Sorbens Kanäle bilden. Demzufolge fließt das Elutionsmittel durch diese Kanäle ab und die Elution der Dithioat-Komplexe von Cr wird sehr unreproduzierbar.

Es zeigte sich, dass bei einer Flussrate von 5 mL/min an Tetrahydrofuran, die quantitative Bestimmung der Dithioat-Komplexe von Cr in den Eluatn mit einer relativen Standardabweichung von 5% erfolgen kann. Die optimale Elutionsdauer liegt zwischen 2,5 und 5 min und dabei ist das Elutionsvolumen 12,5 mL. Der Druck in der Extraktionssäule beträgt unter diesen Bedingungen 30-40 bar. Um eine weitergehende Anreicherung der Dithioat-Komplexe von Cr zu erreichen, wurde im Anschluss an die MPLE eine flüssig-flüssig Verteilung (LLE) mit Ethylacetat durchgeführt. Nach dem Abtrennen des Extraktionsmittels wurden die Dithioat-Komplexe von Cr in 1 mL Acetonitril aufgenommen.

Für die Detektion der Dithioat-Komplexe von Cr nach ihrer chromatographischen Trennung wurde neben der UV-Spektralphotometrie auch die optische Emissionsspektrometrie mit der ICP-OES und der MPT-OES eingesetzt werden. Sowohl für die ICP-OES, als auch für die MPT-OES wurden die instrumentellen Parameter optimiert und die analytischen Güteziffern bestimmt. Mit Hilfe einer wassergekühlten Cyclon-Sprühkammer, sowie zweier weiterer Kühlstrecken (9°C und 3°C) konnte ein großer Anteil des Acetonitrils im Effluenten der RP-HPLC abgetrennt werden, wonach sowohl das ICP, als auch die MPT stabil betrieben werden konnten. Als Nachweisgrenzen wurden mit der ICP-OES 68 µg/kg (3,4 ng absolut) für das Cr(III)-PDC und 70 µg/kg (3,5 ng absolut) für das Cr(VI)-HP, bei einer Einwaage von 2,5 g Boden erhalten. Die relative Standardabweichung lag für fünf Wiederholungsbestimmungen und je 100 ng an Cr(III)-PDC bzw. Cr(VI)-HP bei 3,5% bzw. 2,3%. Bei der MPT-OES wurden höhere Nachweisgrenzen als bei der ICP-OES erreicht. Sie lagen bei 480 µg/kg (24 ng absolut) für das Cr(III)-PDC und bei 1160 µg/kg (58 ng absolut) für das Cr(VI)-HP. Die relative Standardabweichung lag für fünf Wiederholungsbestimmungen und je 4 µg an Cr(III)-PDC bzw. Cr(VI)-HP bei 2,5% bzw. 2,8%. Es wurde festgestellt, dass die Empfindlichkeit bei der MPT-OES durch das Ausblenden der Zone mit hohem spektralen Untergrund wesentlich verbessert werden kann.

Für die Bestimmung von Cr(III) und Cr(VI) in einem über einen Zeitraum von drei Wochen mit Cr(III) bzw. Cr(VI) versetzten Quarzsand konnte die MPLE/LLE erfolgreich verwendet werden. In dem Extrakt des mit Cr(III) konditionierten Quarzsandes konnte kein Cr(VI), jedoch $1,86 \pm 0,04$ mg/kg an Cr(III) bestimmt werden. In dem Extrakt des mit Cr(VI) konditionierten Quarzsandes konnten sowohl $0,45 \pm 0,07$ mg/kg an Cr(III), als auch $1,57 \pm 0,02$ mg/kg an Cr(VI) bestimmt werden.

Weiterhin wurden im Rahmen dieser Arbeit die Elementkonzentrationen an Al, Cr, Fe und Mn in den für die Untersuchungen zur MPLE vorgesehenen Böden bestimmt. Dazu wurden neben den Gesamtkonzentrationen dieser Elemente auch der säurelösliche Anteil der Elemente nach DIN 38414 S7 und EPA 3051 bestimmt. Dabei wurden die Ergebnisse von konventionellen und mikrowellenunterstützten Aufschlussverfahren miteinander verglichen. Es stellte sich heraus, dass die erhaltenen Elementkonzentrationen bei den verschiedenen Aufschlussverfahren miteinander vergleichbar sind. Unterschiede zwischen den Aufschlussverfahren liegen in der Zusammensetzung der Aufschlusssäuren, der maximal aufzuschließenden Probenmenge und ganz besonders in der Aufschlussdauer. Im Vergleich zu den Elementkonzentrationen nach einem Totalaufschluss betragen die Ergebnisse der Bestimmungen des säurelöslichen Anteils für die Elemente Al und Cr nur maximal 30% (15-30%) der Gesamtkonzentration. Bei den Elementen Fe und Mn wird bei der Bestimmung des säurelöslichen Anteils je nach Boden bis zu 80% der Gesamtkonzentration erfasst.

Die untersuchten Böden wurden einer vierstufigen Extraktionssequenz nach *Thomas et al.* [145] unterzogen. Dadurch ist eine Differenzierung zwischen dem sorbierten und carbonatgebundenen Anteil, dem oxidisch gebundenen Anteil, dem organisch gebundene Anteil sowie dem Anteil der Elemente, der im Kristallgitter der Mineralien gebunden ist, möglich. Hierbei bestätigte sich das bei der Bestimmung des säurelöslichen Anteils erhaltene Bild. Die Elemente Al und Cr sind hauptsächlich im Kristallgitter gebunden, wogegen gerade beim Mn wesentliche Anteile sich in den leichter gebundenen Fraktionen befinden. Die Bindungen von Cr(III) und Cr(VI) wurden anhand der sequentiellen Extraktion der mit Cr systematisch konditionierten Böden bestimmt. Die Art der Bindung von Cr(III) und Cr(VI) hängt vom Redoxverhalten der Böden ab. Während bei der sequentiellen Extraktion des mit Cr(III) und Cr(VI) konditionierten Quarzsandes die Verteilung von Cr über seine verschiedenen Verbindungen unterschiedlich ist, verteilen sich die beiden Cr-Spezies in der sandigen Erde gleichmäßig. Hier spielen Redoxreaktionen nach der Zugabe des Cr eine Rolle. Durch Untersuchungen des Einflusses der Korngröße konnte gezeigt werden, dass der Anteil der Elemente in der Korngrößenfraktion $<0,1$ mm zunimmt, je fester sie an den Boden gebunden sind. Außerdem konnte gezeigt werden, dass durch die Zugabe von Cr(III) bzw. Cr(VI) zu der sandigen Erde, in der Kornfraktion $<0,1$ mm oxidisch gebundenes Mn mobilisiert wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch der Einfluss des pH-Wertes auf das Sorptionsverhalten von Cr(III) und Cr(VI) in den untersuchten Böden untersucht. Dazu wurden die Cr-Verbindungen in Pufferlösungen mit pH zwischen 1 und 10 während 24 h mit dem Boden geschüttelt und die Konzentration an Cr in der überstehenden Lösung ermittelt. Während das Cr(III) bei allen untersuchten Böden das Adsorptionsverhalten sehr von pH abhängt, ist für Cr(VI) nahezu keine pH-Abhängigkeit zu erkennen. Außer bei der sandigen Erde wird Cr(VI) auf den Böden maximal zu 10% adsorbiert.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Extraktion der Verbindungen von Cr(III) und Cr(VI) nach Komplexierung mit APDC unter Einsatz der MPLE möglich ist. Der extrahierbare Anteil kann durch weitere Optimierung besonders der Bedingungen bei der Komplexbildung sicherlich noch erhöht werden. Hierzu könnte eine effiziente Energieübertragung durch Ultraschall oder Mikrowellenstrahlung nützlich sein. Die Ergebnisse der MPLE/LLE und der Bestimmung mit RP-HPLC in Verbindung mit der MPT-OES für den mit Cr konditionierten Quarzsand zeigen, dass für Cr(VI) die Ergebnisse gut übereinstimmen mit den Konzentrationen, wie sie nach sequentieller Extraktion für den sorbierten und carbonatgebundenen Anteil erhalten wurden. Ob diese Ergebnisse auf andere Bodenarten übertragen werden können, muss anhand weitere Untersuchungen gezeigt werden. Eine Bestimmung der gesamten Konzentration an Cr(III) bzw. Cr(VI) wird mit diesem Verfahren allerdings nicht möglich sein, da gerade Cr zu einem großen Anteil im Kristallgitter der Mineralien eingebaut ist.

Insgesamt muss zur Bewertung der nach der Extraktion der Spezies von Cr erhaltenen Konzentrationen an Cr(III) und Cr(VI) auch die Charakteristik der Böden (Bodenart, Redoxverhalten, pH-Wert, Bodenfeuchtigkeit usw.) betrachtet werden. Erst diese Zusammenhänge lassen Aussagen darüber zu, ob die erhaltene Speziesverteilung auch der tatsächlichen Verteilung der Spezies von Cr in den untersuchten Böden entspricht.

7 Anhang

7.1 Optimierungsverfahren

Unter optimalen Bedingungen versteht man die Bedingungen, bei denen ein Verfahren hinsichtlich bestimmter Güteziffern seine maximale Leistungsfähigkeit hat. Um diese zu ermitteln, müssen die Betriebsparameter innerhalb eines sinnvoll gewählten Bereiches variiert und die Änderungen einer für diese Güteziffer maßgeblichen Antwortfunktion betrachtet werden. Güteziffern des Verfahrens können z.B. das Nachweisvermögen, die Genauigkeit oder die Dauer der Analyse sein. Bei einer solchen Optimierung kann nach verschiedenen Vorgehensweisen gearbeitet werden. So kann z.B. nach dem 'trial and error'-Verfahren (univariat) oder nach dem 'Simplex'-Verfahren (multivariat) gearbeitet werden.

7.1.1 'Trial and error'-Verfahren

Bei den 'trial and error'-Verfahren werden die verschiedenen Parameter, wie z.B. bei der ICP-OES die Flussraten der einzelnen Arbeitsgasströme, die Beobachtungshöhe und die Pumprate der Probenzuführung nacheinander optimiert, wobei jeweils ein Parameter geändert und die anderen konstant gehalten werden. Dies erfordert häufig einen hohen Messaufwand.

7.1.2 'Simplex'-Verfahren

Mit Hilfe der 'Simplex'-Optimierung ist es möglich, mehrere Parameter simultan zu optimieren. Sie wurde im Jahre 1962 von *Spendley et al.* [229] eingeführt. Hierbei wird in der Startphase zunächst ein willkürliches 'Simplex' aus $(n+1)$ Sätzen gebildet. Dabei ist n die Anzahl an zu optimierenden Parametern. Bei der Variation von zwei Parametern entsteht so ein Dreieck und die Optimierung lässt sich zweidimensional darstellen, mit drei Parametern entsteht ein Tetraeder. Diese geometrischen Figuren bewegen sich über die n -dimensionale Antwortoberfläche auf das Maximum der

Antwortfunktion zu (Abb. 84). Der Wert der Antwortfunktion (AF) ist somit eine Funktion der einzelnen zu optimierenden Parameter (x).

$$AF = f(x_1; x_2; x_3 \dots; x_n)$$

Glg. 23

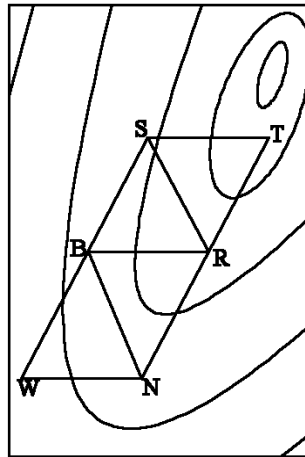


Abb. 84: Bewegung eines zweidimensionalen 'Simplex' »BNW« in die Richtung des Optimums. B = Punkt mit dem besten Antwortsignal „best response“; N = Punkt mit dem zweitschlechtesten Antwortsignal „next-to-worst response“; W = Punkt mit dem schlechtesten Antwortsignal „worst response“; R,S,T = weitere Punkte des 'Simplex'

Dabei wird der Eckpunkt mit dem schlechtesten Antwortsignal in die gegenüberliegende Richtung gespiegelt. Das Ende der Optimierung wird durch ein Kreisen des 'Simplex' um ein Optimum angezeigt. Ein Maximum kann jedoch auch durch einen Grat vorgetäuscht werden. Es ist somit eine Wiederholung der Optimierung mit verschiedenen Startsimplices nötig. Eine präzise Lokalisierung des Optimums kann durch die Wahl eines Start-'Simplex' mit engerer Schrittweite möglich, wobei jedoch mit einem höherem Zeitaufwand zu rechnen ist.

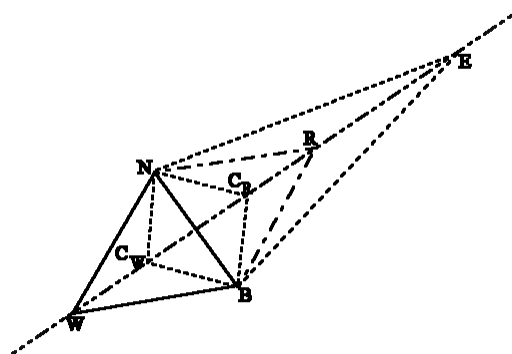


Abb. 85: Spiegelung, Expansion und Kontraktion beim modifizierten 'Simplex'-Verfahren

Um diese Nachteile zu umgehen, wurde 1965 von *Nelder* und *Mead* [230] das modifizierte 'Simplex'-Verfahren beschrieben. Hier werden neben den Reflektionsregeln auch Expansions- und Kontraktionsvorschriften eingebaut. So wird es möglich, mit variabler Schrittweite zu arbeiten. Der 'Simplex' kann einerseits schnell über die Antwortoberfläche wandern, andererseits kann die Schrittweite in der Nähe des Optimums verkleinert und so das Optimum genau bestimmt werden. In Abb. 85 werden diese Möglichkeiten für eine Optimierung von zwei Parametern verdeutlicht. Das Ende der Optimierung ist erreicht, wenn die Schrittweite für einen Parameter einen festgelegten Wert unterschreitet oder die Schwankungen der Antwortfunktion innerhalb der statistischen Schwankungen der Signale liegen.

7.2 Statistische Bewertung der Messergebnisse

Eine richtige Beurteilung der bei den Messvorgängen erhaltenen Daten kann nur nach einer statistischen Bewertung der Messergebnisse erfolgen. Diese beinhaltet neben der Ermittlung des arithmetischen Mittelwertes auch die Bestimmung der Streuung innerhalb der Messreihen. Voraussetzung für diese Berechnungen ist allerdings ein homogenes, d.h. ausreißerfreies Datenmaterial.

7.2.1 Mittelwert und Standardabweichung

Wird eine Messung n -mal wiederholt, so schwanken die Messwerte statistisch um einen Wert $\bar{x}$, der als arithmetischer Mittelwert bezeichnet wird. Dieser lässt bei einer homogen verteilten Datenreihe mit Hilfe von Glg. 24 bestimmen [231,232].

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_j \quad \text{Glg. 24}$$

Die durch die Streuung der Messwerte um den Mittelwert gegebene statistische Unsicherheit wird als Standardabweichung σ der Messreihe bezeichnet. Sie ist ein Maß für die Präzision der Analyse und wird bei einer Normalverteilung der Messwerte gegeben durch:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_j - \bar{x})^2} \quad \text{Glg. 25}$$

Die relative Standardabweichung wird gegeben durch:

$$\sigma_{\text{rel}} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 \quad \text{Glg. 26}$$

Ist das anzugebende Ergebnis Y nach Glg. 27 eine abgeleitete Größe, bei der auch die einzelnen Messreihen fehlerbehaftet sind, so setzt sich der Fehler des Ergebnisses σ_Y aus den Fehlern der einzelnen Messreihen zusammen. Die Berechnung erfolgt nach dem *Gauß'schen* Fehlerfortpflanzungsgesetz (Glg. 28):

$$Y = F(x_1, \dots, x_n) \quad \text{Glg. 27}$$

$$\sigma_Y^2 = \sigma_1^2 \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n)}^2 + \dots + \sigma_n^2 \left(\frac{\partial F}{\partial x_n} \right)_{(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n)}^2 \quad \text{Glg. 28}$$

7.2.2 Eliminierung von Ausreißern

Mit Hilfe des Ausreißertestes nach *Nalimov* [233] lassen sich Datenreihen mit mehr als drei Datenpunkten ($n > 3$) auf ihre Homogenität hin überprüfen. Dazu wird der ausreißerverdächtige Wert x^* in Glg. 29 eingesetzt und der sogenannte r^* -Wert berechnet.

$$r^* = \frac{|x^* - \bar{x}|}{\sigma} \cdot \sqrt{\frac{n}{n-1}} \quad \text{Glg. 29}$$

Dabei ist $\bar{x}$ das arithmetische Mittel nach Glg. 24 und σ die Standardabweichung nach Glg. 25. Die Entscheidung, ob x^* ein Ausreißer ist, wird durch einen Vergleich von r^* mit dem tabellierten r -Wert [233] für eine vorgegebene Anzahl an Messpunkten und der statistischen Sicherheit ($P\%$) getroffen. Dabei ist x^* „kein Ausreißer“, wenn $r^* < r(95\%)$ ist. Ist r^* größer oder gleich $r(95\%)$, jedoch kleiner als $r(99\%)$, so gilt, dass

x^* „wahrscheinlich ein Ausreißer“ ist. Ist r^* größer oder gleich $r(99\%)$, jedoch kleiner als $r(99,9\%)$ so ist x^* „signifikant ein Ausreißer“.

7.2.3 Kalibrierfunktion

Bei der Bestimmung eines Analyten kann entweder auf Absolut- oder auf Relativverfahren zurückgegriffen werden. Bei Absolutverfahren kann die Analytkonzentration direkt aus den Messsignalen abgeleitet werden. Dahingegen muss bei einem Relativverfahren der mathematische Zusammenhang zwischen der Analytkonzentration und dem Messsignal erst ermittelt werden. Diese Kalibrierfunktion ist in der Regel für einen begrenzten Konzentrationsbereich linear [232]:

$$y = a + bx \quad \text{Glg. 30}$$

Dabei ist a der y -Achsenabschnitt und b die Steigung der Kalibrierkurve. Die Steigung der Kalibrierkurve ist ein Maß für die Empfindlichkeit der Bestimmungsmethode. Sie wird berechnet nach:

$$b = \frac{m \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad \text{Glg. 31}$$

Der y -Achsenabschnitt a wird berechnet nach:

$$a = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \frac{(\sum y_i - b \sum x_i)}{m} \quad \text{Glg. 32}$$

7.2.4 Nachweisgrenze

Nach *Kaiser* und *Specker* [234] ist die Nachweisgrenze eines Analysenverfahrens die kleinste Menge oder Konzentration, für die das Signal mit einer geforderten statistischen Sicherheit noch von der Standardabweichung der Signale vom Blindwert unterschieden werden kann. Unter der Voraussetzung einer *Gauß*-Verteilung der Messwerte, erhält man durch die Verwendung der dreifachen Standardabweichung eine statistische Sicherheit von 99,73%. Der Blindwert wird durch Kontaminationen bei der Probenvorbereitung hervorgerufen und kann mit Hilfe

von Proben, die den selben Operationen wie die Kalibrierstandards unterzogen wurden, jedoch den Analyten nicht enthalten, bestimmt werden. Aus der Standardabweichung der Blindwertsignale lässt sich dann unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit des Verfahrens, die Nachweisgrenze berechnen:

$$c_L = \left(\frac{dA}{dc} \right)^{-1} \cdot 3\sigma_U^{abs} \quad \text{Glg. 33}$$

c_L ist die Nachweisgrenze, $\left(\frac{dA}{dc} \right)$ ist die Empfindlichkeit und σ_U^{abs} ist die Standardabweichung der Blindwertsignale.

Geht man weiterhin davon aus, dass im Bereich der Nachweisgrenze die Streuung der Analyt- und Untergrundsignale gleich sind, so erhält man nach Anwendung der Fehlerfortpflanzung für die Nachweisgrenze:

$$c_L = \left(\frac{dA}{dc} \right)^{-1} \cdot 3\sqrt{2}\sigma_U^{abs} \quad \text{Glg. 34}$$

7.2.5 Wiederfindungsrate

Mit Hilfe der Wiederfindungsrate (WFR) lässt sich die Richtigkeit eines Analysenverfahrens überprüfen. Nach Glg. 34 wird die Wiederfindungsrate durch den prozentualen Anteil der wiedergefundenen Konzentration x von der Vorgabekonzentration x_v beschrieben.

$$WFR = \frac{x}{x_v} \cdot 100 \quad \text{Glg. 35}$$

7.3 Chemikalien

Acetatpuffer	5,9 mL an konzentrierter Essigsäure und 8,2 g Natriumacetat mit deionisiertem Wasser auf 1 L auffüllen
Acetonitril	Prepsolv, für die preparative Chromatographie Nr. 113358 (Fa. Merck)
Al-Standardlösung	Titrisolv, $1,000 \pm 0,002$ g/L, Nr. 109967 (Fa. Merck)
APDC	Ammoniumpyrrolidindithiocarbaminat p.A. (Fa. Fluka)
0,2 %-ige APDC-Lösung	0,2 g APDC mit 100 g H ₂ O (deionisiert) auffüllen
0,6 %-ige APDC-Lösung	0,6 g APDC mit 100 g H ₂ O (deionisiert) auffüllen
1,0 %-ige APDC-Lösung	1,0 g APDC mit 100 g H ₂ O (deionisiert) auffüllen
Borsäure	reinst, Nr. 100160 (Fa. Merck)
Cr(III)-Standardlösung	Titrisolv, $1,000 \pm 0,002$ g/L, Nr. 109948 (Fa. Merck)
Cr(VI)-Standardlösung	$1,000 \pm 0,002$ g/L, Nr. 119780 (Fa. Merck)
Essigsäure	p.a., 96% Nr. 100058 (Fa. Merck)
Ethylacetat	LiChrosolv, für die Flüssigkeitschromatographie Nr. 100868 (Fa. Merck)
Fe-Standardlösung	Titrisolv, $1,000 \pm 0,002$ g/L, Nr. 109972 (Fa. Merck)
Flusssäure	p.a., 38%, Nr. 6079 (Fa. Baker)
Kieselgel für die MPLE	Silika 60 p.a. (Fa. Fluka)
Methanol	reinst, Nr. 106008 (Fa. Merck)
Mn-Standardlösung	Titrisolv, $1,000 \pm 0,002$ g/L, Nr. 109988 (Fa. Merck)
Natriumacetat	reinst, wasserfrei Nr. 106281 (Fa. Merck)
Phosphorsäure	suprapur, 85%, Nr. 100552 (Fa. Merck)
Salpetersäure	reinst, 65%, Nr. 100443 (Fa. Merck)

Salzsäure	p.a., 37%, Nr. 07102 (Fa. Riedel de Haen)
Schwefelsäure	p.a., 95-97%, Nr. 07208 (Fa. Riedel de Haen)
Tetrahydrofuran	reinst, Nr. 108114 (Fa. Merck)
Wasser	Deionisiertes Wasser, aufbereitet mit einer „Millipore Water System“-Anlage

Die bei der HPLC eingesetzten Lösungsmittel wurden durch Behandlung im Ultraschallbad (Ultraschall Generator 281/101 Fa. KLN) entgast.

7.4 Geräte

7.4.1 Probenvorbereitung

Pulvermühle	Pulverisette 02.102 (Fa. Fritsch)
Probensiebe	Siebgrößen 2 mm und 0,1 mm nach DIN 4188 (Fa. Fleischhacker)

7.4.2 Aufschlussverfahren

Konv. Druckaufschluss	DAB III (Fa. Berghof) 4 Stellplätze für Druckgefäße aus PTFE bzw. PFA
Mikrow. Druckaufschluss	PMD (Fa. A. Paar) 2 Stellplätze für Gefäße aus PFA Multiwave (Fa. Perkin Elmer) 6 Stellplätze für Gefäße aus TFM MDS 1100 (Fa. CEM) 6 Stellplätze für Gefäße aus PFA
Offener Säureaufschluss	Kjeldatherm (Fa. Gerhard) 20 Stellplätze für Glasgefäße

7.4.3 Extraktionsverfahren

7.4.3.1 MPLE

Extraktionssäule aus Glas	Eigenkonstruktion (Glasbläserei, Universität Dortmund)
Schlauchpumpe	Perimax 12/6 (Fa. Spetec)
Pumpenschläuche	Tygon-, VITON®-Schläuche, verschiedene Durchmesser (Fa. Fleischhacker)
Extraktionssäule aus Edelstahl	Eigenkonstruktion (mechanische Werkstatt, Universität Dortmund) Edelstahl-Extraktionssäule mit Einsatz aus PTFE
Filterfritte	Keramik mit Glasrand, Ø 24 mm x 4 mm, P4 (Fa. Schott) Edelstahl, Ø 25,4 mm x 0,5 µm, (Fa. Alltech)
Pumpe	Lichrograph L-6200A Gradienten-Pumpe (Fa. Merck)
Zeitgesteuerte Schaltventile	OSP-2 „On-line Sample Preparator“ (Fa. Merck)
Druckluft	Druckluftkompressor (Fa. Fleischhacker)

7.4.3.2 Flüssig-flüssig Extraktion

Flachbettschüttler	(Fa. Köttermann)
Rotationsverdampfer	Rotavapor-R (Fa. Büchi)

7.4.4 Komplexbildung

Thermostat	C3 (Fa. Lauda)
------------	----------------

7.4.5 Chromatographische Trennung

HPLC-Steuereinheit	BT 8300 System Controller (Fa. Biotronik)
HPLC-Pumpen	BT 8100 HPLC-Pumpe (Fa. Biotronik)
HPLC-Säule	RP-8 125-4 mm LiChrospher 60 RP-select B (5 µm) (Fa. Merck)
HPLC-Säulenofen	BT 7960 Block Heater (Fa. Biotronik)
UV-Detektor	BT 8200 Spectrophotometer (Fa. Biotronik)
Integrator	C-R6A Chromatopac (Fa. Shimadzu)

7.4.5.1 Einstellungen des Integrators

width / s	5
method	2424
drift / µV/min	0
slope / µV/min	500
min. area	5000
mode	1
window / %	5
format	0000

7.4.6 Spektrometrische Detektionsmethoden

7.4.6.1 AAS

Spektrometer	1100b (Fa. Perkin Elmer)
Ofeneinheit	HGA 500 (Fa. Perkin Elmer)
Probenautomat	AS 1 (Fa. Perkin Elmer)
Graphitrohre	pyrolytisch beschichtet mit L'vov Plattform (Fa. Perkin Elmer)

Brennerkopf	10 cm Luft/Acetylen Einschlitzbrenner (Fa. Perkin Elmer)
HKL	Cr (Fa. Bachhofer)

7.4.6.2 OES

7.4.6.2.1 Zerstäuber- und Desolvatisierungseinheit

Zerstäuber	Konzentrischer Zerstäuber nach <i>Meinhard</i> (Fa. Analysentechnik Feuerbacher)
Sprühkammer	Thermostatisierbare Cyklonsprühkammer aus Glas (nach R. Nehm, Fertigung: Glasbläserei der Universität Dortmund)
Desolvatisierung	(nach U. Engel, Fertigung: Glasbläserei der Universität Dortmund)
Kühlelement	Peltierkühlung (Fa. Conrad)

7.4.6.2.2 ICP

(a) ICP-OES	Sequentielle ICP-OES JY 24, (Fa. ISA Jobin Yvon)
Arbeitsfrequenz	40,68 MHz
Spektralapparat	0,64 m Czerny-Turner Monochromator, holographisches Gitter mit 2400 Linien/mm
Probenzuführung	Peristaltische Pumpe; Perimax Antipuls (Fa. Spetec)
Zerstäuber	Cross-Flow (Fa. Analysentechnik Feuerbacher)
(b) ICP-OES	Sequentielle ICP-OES Liberty 200 (Fa. Varian)

Arbeitsfrequenz	40,68 MHz
Spektralapparat	0,75 m Czerny-Turner Monochromator, holographisches Gitter mit 2400 Linien/mm
Probenzuführung	Peristaltische Pumpe (Fa. Varian)
Zerstäuber	Konzentrisch (Fa. Varian)
(c) ICP-OES	Simultane ICP-OES Optima 3200 RL (Fa. Perkin Elmer)
Arbeitsfrequenz	40,68 MHz
Spektralapparat	Échelle-Spektrometer mit segmentiertem CCD
Probenzuführung	Peristaltische Pumpe (Fa. Perkin Elmer)
Zerstäuber	Cross-Flow (Fa. Perkin Elmer)
Probenautomat	AS-90 mit Eintauchtiefensensor (Fa. Perkin Elmer)
7.4.6.2.3 MPT	
Plasmabrenner MPT	Modifizierte MPT nach <i>Jin et al.</i> [206]
Mikrowellengenerator	2,45 GHz, 450 W regelbar, (Fa. Erbe Elekromedizin)
CCD-Kamera	ST-8 (Kodak KAF1600), 1530 x 1020 Pixel (9 x 9 µm), (Fa. St. Barbara Instrument Group)
Leistungsmessgerät	432A Power Meter (Fa. Hewlett Packard)
Richtkoppler und Abschwächer	60 DB Abschwächung, FSN 5985-448- 7026 Model 2301-30 (Fa. Marda)
Koaxialkabel	M17/75-R6214 Bedeo (Fa. Berkenhoff & Drebes)
Monochromator	0,5 m Czerny-Turner 500M Mono-

	chromator, Gitter: 1/200 mm mit MSD-2 Controller (Fa. Spex Industries)
Photoelektronenvervielfacher	1P28 (Fa. Hamamatsu)
Verstärker und Spannungsquelle	(Fa. Kontron)

7.4.6.2.4 Messwerterfassung

Software	LabView für Windows V3.0 CCDOPS für MS DOS V3.0 zur Steuerung der CCD-Kamera (Fa. St. Barbara Instrument Group)
Hardware	AT-MIO-16 (Fa. National Instruments)
Auswertesoftware	GRAMS / 386 (Fa. Galactic Industries)

7.4.7 Sonstiges

REM-Mikroskop	Cambridge Stereo Scan 360 (Fa. Leica) JEOL JXA-733 Superprobe mit TN 2000 Trajektionssystem (Fa. Tracor, Northern)
Sputter-Anlage	SCD 20 (Fa. Balzers Union)
Feinwaage	Model 2474 (Fa. Sartorius)
Grobwaage	Model 3716 (Fa. Sartorius)

8 Literaturverzeichnis

- [1] S. Hüttenhain und U. Wahle,
„Verfahren zur Bestimmung von Verunreinigungen kontaminierter
Bodenproben“
Deutsches Patentamt, DE 4129195C2
- [2] A. F. Hollemann und N. Wiberg
„Lehrbuch der Anorganischen Chemie“
Walter de Gruyter, Berlin (1985)
- [3] E. H. Boyle, D. J. Shields and L. A. Wagner
in: Bureau of Mines (eds.), „Chromium availability in market economy countries
and network flow analysis of world chromium supply“
U.S. Department of the Interior, Washington DC (1993)
- [4] Fischer Weltalmanach `99
Fischer Taschenbuchverlag, Frankfurt/Main (1998)
- [5] C. Harzdorf
„Spurenanalytik des Chroms“
Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1990)
- [6] J. W. Hamilton and K. E. Wetterhahn
„Chromium“
in: H. G. Seiler; H. Sigel and A. Sigel (eds.), „Handbook on toxicity of inorganic
compounds“
M. Dekker, New York, 239-250 (1988)
- [7] C. Bliefert
„Schwermetalle“
in: „Umweltchemie“
Verlag Chemie, Weinheim, 336 (1994)

- [8] H. Hulpke, H. A. Koch und R. Wagner
„Umwelt“
in: J. Falbe und M. Regitz (Hrsg.), „Römppps Chemie-Lexikon“
Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart (1993)
- [9] G. Eisenbrand und M. Mehler
„Toxikologie wichtiger Organe und Organsysteme“
in: „Toxikologie für Chemiker“
Gerog Thieme Verlag, Stuttgart, 58-114 (1994)
- [10] K. D. Rosenman and M. Stanbury
„Risk of lung cancer among former chromium smelter workers“
Am. J. Ind. Med. 29, 491-500 (1996)
- [11] T. F. Mancuso
„Chromium as an industrial carcinogen: Part I“
Am. J. Ind. Med. **31**, 129-139 (1997)
- [12] T. F. Mancuso
„Chromium as an industrial carcinogen: Part II. Chromium in human tissues“
Am. J. Ind. Med. **31**, 140-147 (1997)
- [13] C. A. Snyder, A. Sellakumar and S. Waterman
„An assessment of the tumorigenic properties of a Hudson Country soil sample heavily contaminated with hexavalent chromium“
Arch. Environ. Health **52**, 220-226 (1997)
- [14] S. N. Mattagajasingh and H. P. Misra
„Mechanisms of the carcinogenic chromium(VI)-induced DNA-protein cross-linking and their characterization in cultured intact human cells“
J. Biol. Chem. **271**, 33550-33560 (1996)
- [15] M. Costa
„Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans“
Crit. Rev. Toxicol. **27**, 431-442 (1997)

-
- [16] A. Kortenkamp, M. Casadevall and P. Da Cruz Fresco
„The reductive conversion of the carcinogen chromium(VI) and its role in the formation of DNA lesions“
Ann. Clin. Lab. Sci. **26**, 160-175 (1996)
- [17] A. Kortenkamp, M. Casadevall, S. P. Faux, A. Jenner, R. O. Shayer, N. Woodbrigde and P. O'Brien
„A role for molecular oxygen in the formation of DNA damage during the reduction of the carcinogen chromium(VI) by glutathione“
Arch. Biochem. Biophys. **329**, 199-207 (1996)
- [18] K. J. Liu, K. Mäder, X. Shi and H. M. Swartz
„Reduction of carcinogenic chromium(VI) on the skin of living rats“
Magn. Reson. Med. **38**, 524-526 (1997)
- [19] A. Zhikovich, V. Voitkun and M. Costa
„Formation of the amino acid-DNA complexes by hexavalent and trivalent chromium in vitro: importance of trivalent chromium and the phosphate group“
Biochemistry **35**, 7275-7282 (1996)
- [20] J. Alexander and J. Aaseth
„Uptake of chromate in human red blood cells and isolated red liver cells: The role of the anion carrier“
Analyst **120**, 931-933 (1995)
- [21] G. Eisenbrand und M. Mehler
„Toxikologie ausgewählter Substanzgruppen“
in: „Toxikologie für Chemiker“
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 173-256 (1994)
- [22] A. G. Lewis and V. Bianchi
„Mutagenic and cytogenic effects of chromium compounds“
in: S. Lanagard (eds.), „Topics in Environmental Health: Biological and Environmental aspects of chromium“
Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, 171-208 (1979)

- [23] National Research Council (eds.),
„Mineral tolerance of domestic animals“
National Academy of Sciences, Washington, **142** (1980)
- [24] R. G. Lewis and E. L. Tatkin,
„Registry of Toxic Effects of Chemical Substances“
National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati (1980)
- [25] N. I. Sax
„Dangerous properties of industrial materials“
Van Nostrand Reinold, New York (1984)
- [26] R. Bartlett and J. M. Kimble
„Behavior of chromium in soils: I. Trivalent forms“
J. Environ. Qual. **5**, 379-383 (1976)
- [27] R. J. Bartlett and J. M. Kimble
„Behavior of chromium in soils: II. Hexavalent forms“
J. Environ. Qual. **5**, 383-386 (1976)
- [28] R. Bartlett and B. James
„Behavior of chromium in soils: III. Oxidation“
J. Environ. Qual. **8**, 31-35 (1979)
- [29] D. S. Ross, R. E. Sjogren and R. J. Bartlett
„Behavior of chromium in soils: IV. Toxicity of microorganisms“
J. Environ. Qual. **10**, 145-148 (1981)
- [30] B. R. James and R. J. Bartlett
„Behavior of chromium in soils: V. Fate of organically complexed Cr(III) added to soil“
J. Environ. Qual. **12**, 169-172 (1983)
- [31] B. R. James and R. J. Bartlett
„Behavior of chromium in soils: VI. Interactions between oxidation-reduction and organic complexes“
J. Environ. Qual. **12**, 173-176 (1983)

-
- [32] B. R. James and R. J. Bartlett
„Behavior of chromium in soils: VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms“
J. Environ. Qual. **12**, 177-181 (1983)
- [33] B. R. James and R. J. Bartlett
„Plant-soil interactions of chromium“
J. Environ. Qual. **13**, 67-70 (1984)
- [34] R. J. Bartlett and B. R. James
„Redox chemistry of soil“
Adv. Agron. **50**, 151-208 (1993)
- [35] S. Tanaka, K. Nakayasu and M. Fukushima
"Suppression effect of humic substances on oxidation of chromium(III) to chromium(VI)"
Toxicol. Environ. Chem. **58**, 17-23 (1997)
- [36] P.R. Wittbrodt and C.D. Palmer
"Reduction of Cr(VI) by soil humic acids"
European J. Soil Sci. **47**, 151-162 (1996)
- [37] X-Q. Lu, W.D. Johnson, R.F. Howe and Y-Y. Chen
"Reaktion of aquatic humic substances with manganese and chromium"
Aust. J. Chem. **50**, 173-179 (1997)
- [38] B. R. James
„The challenge of remediating chromium-contaminated soil“
Environ. Sci. Technol. **30**, 248A-251A (1996)
- [39] T. M. Florence
„The speciation of trace elements in waters“
Talanta **29**, 345-364 (1982)
- [40] J. A. C. Broekaert, S. Gücer and F. Adams
„Metal speciation in the environment“
NATO ASI Series; Springer Verlag, Berlin, 633-639 (1990)

- [41] K. H. Lieser
„Speziation: Eine Herausforderung für die Analytische Chemie“
GIT Fachz. Lab. 293-303 (1992)
- [42] „DIN 38405: Photometrische Bestimmung von Chrom(VI) mittels 1,5-Diphenylcarbazid“
Normausschuß Wasserwesen im DIN, „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- Abwasser- und Schlammuntersuchung“
DEV, 1-10 (1987)
- [43] B. Griepink
„Trace element analysis in surface waters“
Pure & Appl. Chem. **56**, 1477-1498 (1984)
- [44] M. J. Tomlinson, L. Lin and J. A. Caruso
„Plasma mass spectrometry as a detector for chemical speciation studies“
Analyst **120**, 583-589 (1995)
- [45] J. C. Van Loon and R. R. Barefoot
„Overview of analytical methods for elemental speciation“
Analyst **117**, 563-570 (1992)
- [46] P. MacCarthy, R. W. Klusman, S. W. Cowling and J. A. Rice
„Water Analysis“
Anal. Chem. **65**, 244R-292R (1993)
- [47] K. Stein and G. Schwedt
„Speciation of chromium in the waste water from a tannery“
Fresenius Z. Anal. Chem. **350**, 38-43 (1994)
- [48] K. Isshiki, Y. Sohrin, H. Karantani and E. Nakayama
„Preconcentration of chromium(III) and chromium(VI) in sea water by complexation with quinolin-8-ol and adsorption on macroporous resin“
Anal. Chim. Acta **224**, 55-64 (1989)
- [49] E. Nakayama, T. Kuwamoto, S. Tsurubo, H. Tokoro and T. Fujinaga
„Chemical speciation of Chromium in sea water. Part 1: Effect of naturally occurring organic materials on the complex formation of chromium(III)“
Anal. Chim. Acta **130**, 289-294 (1981)

-
- [50] E. Nakayama, T. Kuwamoto, S. Tsurubo, H. Tokoro and T. Fujinaga
„Chemical speciation of chromium in sea water. Part 3: The determination of chromium species“
Anal. Chim. Acta **131**, 247-254 (1981)
- [51] G. Vos
„Determination of dissolved hexavalent chromium in river water, sea water and waste water“
Fresenius Z. Anal. Chem. **320**, 556-561 (1985)
- [52] E. M. Donaldson
„Determination of chromium in ores, rocks and related materials, iron, steel, and non-ferrous alloys by atomic-absorption spectrophotometry after separation by tribenzylamine-chloroform extraction“
Talanta **27**, 779-786 (1980)
- [53] R. E. Cranston and J. W. Murray
„The determination of chromium species in natural waters“
Anal. Chim. Acta **99**, 275-282 (1978)
- [54] M. Boussemart and C. M. G. v. den Berg
„Preconcentration of chromium(III) from sea-water by adsorption on silica and voltammetric determination“
Analyst **119**, 1349-1353 (1994)
- [55] A. R. Paniagua, M. D. Vazquez, M. L. Tascon and P. Sanchez-Batanero
„Determination of chromium(VI) and chromium(III) by using a diphenylcarbazide-modified carbon paste electrode„
Electroanalysis **5**, 155-163 (1993)
- [56] D. Liesegang
„Untersuchungen zur Speziation von Chrom(III)- und Chrom(VI) mittels Inversvoltammetrie und Differential-Puls-Polarographie“
Diplomarbeit, Universität Dortmund (1992)

- [57] G. C. Whitnack
„Single-sweep polarographic techniques useful in micropollution studies of ground and surface water“
Anal. Chem. **47**, 618 (1975)
- [58] J. Golimowski, P. Valenta and H. W. Nürnberg
„Trace determination of chromium in various water types by adsorption differential pulse voltammetry“
Fresenius Z. Anal. Chem. **322**, 315-322 (1985)
- [59] V. K. Jindal, M. A. Khan, R. M. Bhatnagar and S. Varma
„Simultaneous determination of zinc and chromate in cooling water by differential pulse polarography“
Anal. Chem. **57**, 380-383 (1985)
- [60] C. Schepers
„Photokatalytische On-Line Oxidation bei der inversvoltammetrischen Speziation von Chrom in einer Durchflußzelle“
Diplomarbeit, Universität Dortmund (1994)
- [61] W. D. Ross and G. Wheeler jr.
„Quantitative determination of chromium(III) hexafluoracetylacetonate by gas chromatography“
Anal. Chem. **36**, 266 (1964)
- [62] J. G. Lo and S. J. Yeh
„Radio-gas chromatography of chromium(III) hexafluoracetylacetonate“
J. Chromatogr. Sci. **18**, 2065 (1978)
- [63] C. Veillon and K. Y. Patterson
„Determination of natural and isotopically enriched chromium in urine by isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry“
Anal. Chem. **66**, 856-860 (1994)
- [64] R. K. Mugo and K. J. Orians
„Seagoing method for the determination of chromium(III) and total chromium in sea water by electron-capture detection gas chromatography“
Anal. Chim. Acta **271**, 1-9 (1993)

-
- [65] Y. G. Slizhiv, V. G. Berezkin, I. M. Arkhipova, A. A. Korolev and T. T. Kuryaeva
„Determination of aluminium and chromium as their acetylacetonates by gas chromatography with use of quartz capillary columns“
Zh. Anal. Khim. **46**, 736-740 (1991)
- [66] H. Schaller and R. Neeb
„Dialkylcarbamate als Reagentien für die gas-chromatographische Bestimmung von Metallen“
Fresenius Z. Anal. Chem. **323**, 469-472 (1986)
- [67] A. P. Joshi and R. Neeb
„Gas-chromatographic elemental analysis via di(trifluoroethyl)-dithiocarbamatochelates“
Fresenius Z. Anal. Chem. **303**, 389-393 (1980)
- [68] H. Schaller and R. Neeb
„Gas-chromatographic elemental analysis via bis(trifluoroethyl)dithiocarbamate chelates. X. Capillary gas chromatography at the pg level: determination of cobalt and chromium(VI) besides chromium(III) in river water“
Fresenius Z. Anal. Chem. **327**, 170-174 (1987)
- [69] S. K. Aggarwal, M. Kinter, M. R. Wills, J. Savory and D. A. Herold
„Determination of chromium in urine by stable-isotope gas chromatography-mass spectrometry by using lithium bis(trifluoroethyl)dithiocarbamate as a chelating agent“
Anal. Chem. **62**, 111-115 (1990)
- [70] A. M. Dolgonosov
„Highly selective simultaneous determination of chromium(III) and (VI) forms using the bipolar sorbent KanK-ASt“
J. Anal. Chem. **50**, 141-143 (1995)
- [71] C. Umile and J. F. K. Huber
„Determination of hexavalent chromium and accompanying anions in one run using isocratic ion chromatography with column switching“
Talanta **41**, 1101-1106 (1994)

- [72] R. Milacic and J. Stupar
„Simultaneous determination of chromium(III) complexes and chromium(VI) by fast protein anion-exchange liquid chromatography-atomic absorption spectrometry“
Analyst **119**, 627-632 (1994)
- [73] H. Luo and H. Yao
„Ion-exchange separation of chromium(III) and chromium(VI): study of mixed elution system of ascorbic acid and sulfuric acid.“
Henliang Fenxi **9**, 99-103 (1993)
- [74] W. Fong and J. C. G. Wu
„Chromium speciation using an ion chromatography - atomic-absorption system with online pre-concentration.“
Spectrosc. Lett. **24**, 931-941 (1991)
- [75] M. A. Marina-Sanchez, M. E. Diaz-Garcia and A. Sanz-Medel
„Simultaneous determination of cobalt and chromium by ion chromatography with chemiluminescence detection and its application to glass analysis.“
Mikrochim. Acta **106**, 227-234 (1992)
- [76] B. Gammelgaard, O. Joens and B. Nielsen
„Simultaneous determination of chromium(III) and chromium(VI) in aqueous solutions by ion chromatography and chemiluminescence detection.“
Analyst **117**, 637-640 (1992)
- [77] H. G. Beere and P. Jones
„Investigation of chromium(III) and chromium(VI) speciation in water by ion chromatography with chemiluminescence detection“
Anal. Chim. Acta **293**, 237-243 (1994)
- [78] Office of water (eds.)
"EPA 1636: Determination of hexavalent chromium by ion chromatography"
United States Environmental Protection Agency, Washington, DC (1995)
- [79] F. W. Fifield and D. Kealey
„Principles and Practice of Analytical Chemistry“
Blackie Academic & Professional, London (1990)

-
- [80] E. Eijärvi, L. H. J. Lajunen and M. Heikka
„Simultaneous determination of chromium(III) and chromium(VI) by reversed-phase high-performance liquid chromatography with UV detection.“
Finn. Chem. Lett. 225-230 (1985)
- [81] C.-S. Lin and X.-S. Zang
„Determination of chromium and molybdenum with 2-(5-bromopyridylazol)-5-diethylaminophenol by reversed-phase liquid chromatography“
Analyst **112**, 1659-1622 (1986)
- [82] B. Maiti and S. R. Desai
„High performance liquid chromatographic separation of beryllium, cobalt, nickel and chromium as the isopropyltropolone complexes and its application to the determination of chromium in air samples“
Analyst **111**, 809-811 (1986)
- [83] J. F. Jen, G. L. Ou-Yang, C. S. Chen and S. M. Yang
„Simultaneous determination of chromium(III) and chromium(VI) with reversed-phase ion-pair high-performance liquid chromatography“
Analyst **118**, 1281-1284 (1993)
- [84] G. Schwedt
„Zur Anwendung der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie in der anorganischen Chemie. II. Trennung von Metaldithiocarbamaten mit „reversed-phase“-HPLC“
Chromatographia **11**, 145-148 (1978)
- [85] T. Tande, J. E. Pettersen and T. Torgimsen
„Simultaneous determination of chromium(III) and chromium(VI) in water by reversed-phase h.p.l.c. after chelating with sodium diethyldithiocarbamate“
Chromatographia **13**, 607-610 (1980)
- [86] Y. Xin-dong, L. Jin-chun, C. Jie-ke and Z. Yun'e
„Speciation study of trace elements by HPLC Part III: The effect of alcohols on the retention behaviour of Cr(III,VI)-APDC co-ordination complexes“
Fresenius Z. Anal. Chem. **342**, 702-705 (1992)

- [87] G. Schwedt
„Zur Anwendung der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie in der anorganischen Analyse: IV. Bestimmung von Chrom(III)- und Chrom(VI)-Ionen im Abwasser als Dithiocarbamatkomplexe“
Fresenius Z. Anal. Chem. **295**, 382-387 (1979)
- [88] C. M. Andriele and J. A. C. Broekaert
„Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by reversed phase high-performance liquid chromatography using UV detection“
Fresenius J. Anal. Chem. **346**, 653-658 (1993)
- [89] R. Morabito
„Extraction techniques in speciation analysis of environmental samples“
Fresenius Z. Anal. Chem. **351**, 378-385 (1995)
- [90] V. M. Rao and M. N. Sastri
„Solvent extraction of chromium: A review“
Talanta **27**, 771-777 (1980)
- [91] T. L. Mullins
„Selective separation and determination of dissolved chromium species in natural waters by AAS“
Anal. Chim. Acta **165**, 97-103 (1984)
- [92] K. S. Subramanian
„Determination of Cr(III) and Cr(VI) by ammonium pyrrolidine-carbothioate - methyl isobutyl ketone furnace atomic absorption spectrometry“
Anal. Chem. **60**, 11-15 (1988)
- [93] M. Yanagisawa, M. Suzuki and T. Takeuchi
„Atomic absorption spectrometry of traces of tri- and hexavalent chromium“
Mikrochim. Acta 475-480 (1973)
- [94] H. Bergmann and K. Hardt
„Analysis of dissolved Cr(III) and Cr(VI) in Water by APDC-MIBK extraction and AAS“
Fresenius Z. Anal. Chem. **197**, 381-383 (1979)

-
- [95] R. E. Majors
„Automation of solid-phase extraction.“
LC-GC **6**, 346-350 (1993)
- [96] A. Miyazaki and R. M. Barnes
„Different determination of Cr(III)/Cr(VI) with polydithiocarbamate chelating resin and ICP-AES“
Anal. Chem. **53**, 364-366 (1981)
- [97] G. Schwedt und U. Sicker
„Neue Wege in der Elementspurenanreicherung“
Laborpraxis 816-823 (1983)
- [98] C. M. Andriele und J. A. C. Broekaert
„Speziation von Cr(III) und Cr(VI)“
Nachr. Chem. Tech. Lab. **42**, 1140-1146 (1994)
- [99] J. Falbe und M. Regitz (Hrsg.)
„Römpps Chemie-Lexikon“
Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart (1989)
- [100] F. Scheffer und P. Schachtschabel
„Lehrbuch der Bodenkunde“
Enke Verlag, Stuttgart (1992)
- [101] H. P. Blume
„Handbuch des Bodenschutzes“
ecomed, Landsberg/Lech (1992)
- [102] H. Hein und W. Kunze
„Umweltanalytik mit Spektrometrie und Chromatographie“
Verlag Chemie, Weinheim (1994)
- [103] L. Dunemann and J. Begerow
„Kopplungstechniken zur Elementspeziesanalytik“
Verlag Chemie, Weinheim (1995)

- [104] „Verordnung zur Durchführung des Bundes-Bodenschutzgesetzes (Bodenschutz- und Altlastenverordnung - BodSchV)“
Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
Bonn (1998)
- [105] „Klärschlammverordnung (AbfKlärV)“
BGBl, Bonn (1992) 912-934
- [106] M. Zischka, P. Kettisch, A. Schalk and G. Knapp
„Closed vessel microwave-assisted wet digestion with simultaneous control of pressure and temperature in all vessels“
Fresenius J. Anal. Chem. **361**, 90-95 (1998)
- [107] R. Schelenz and E. Zeiller
„Influence of digestion methods on the determination of total Al in food samples by ICP-OES“
Fresenius J. Anal. Chem. **345**, 68-71 (1993)
- [108] S. S. Que Hee and J. R. Boyle
“Simultaneous multielement analysis of some environmental and biological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”
Anal. Chem. **60**, 1033-1042 (1988)
- [109] S. Mann, D. Geilenberg, J. A. C. Broekaert, P. Kainrath and D. Weber
„Digestion and characterization of ceramic materials and noble metals”
At. Spectrosc. **19**, 62-65 (1998)
- [110] P. J. Lamothe, T. L. Fries and J. Consul
„Evaluation of a microwave oven system for the dissolution of geological samples”
Anal. Chem. **58**, 1881-1886 (1986)
- [111] S. Nakashima, R. E. Sturgeon and S. S. Berman
„Acid digestion of marine samples for trace element analysis using microwave heating”
Analyst **113**, 159-163 (1988)

-
- [112] R. A. Nadkarni
„Applications of microwave oven sample dissolution in analysis”
Anal. Chem. **56**, 2233-2237 (1984)
- [113] A. R. Fernando and J. A. Plambeck
„Digestion of soil samples for the determination of trace amounts of lead by differential- pulse anodic stripping voltammetry”
Analyst **117**, 39-42 (1992)
- [114] P. Quevauviller, J. L. Imbert and M. Olle
„Evaluation of the use of microwave oven systems for the digestion of environmental samples”
Mikrochim. Acta **112**, 147-154 (1993)
- [115] M. Lachica
„Use of microwave oven for the determination of mineral elements in biological material”
Analisis **18**, 331-333 (1990)
- [116] T. Noltner, P. Maisenbacher and H. Puchelt
„Microwave acid digestion of geological and biological standard reference materials for trace element analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry”
Spectroscopy **5**, 49-53 (1990)
- [117] D. Littlejohn, J. N. Egila, R. M. Gosland, U. K. Kunwar, C. Smith and X. Shan
„Graphite furnace analysis – getting easier and achieving more?”
Anal. Chim. Acta **250**, 71-84 (1991)
- [118] A. Prange, H. Boeddeker and W. Michaelis
„Multi-element determination of trace elements in whole blood and blood serum by TXRF”
Fresenius' J. Anal. Chem. **335**, 914-918 (1989)
- [119] G. M. Schelkoph and D. B. Milne
„Wet microwave digestion of diet and fecal samples for inductively coupled plasma analysis”
Anal. Chem. **60**, 2060-2062 (1988)

- [120] J. Nieuwenhuize and C. H. Poley Vos
„A rapid microwave dissolution method for the determination of trace and minor elements in lyophilized (freeze-dried) plant material
At. Spectrosc. **10**, 148-153 (1989)
- [121] R. A. Nadkarni
„Applications of microwave oven sample dissolution in analysis”
Anal. Chem. **56**, 2233-2237 (1984)
- [122] J. M. Espinosa Almendro, C. Bosch Ojeda, A. Garcia de Torres and J. M. Cano Pavon
„Solvent extraction of cadmium as a previous step for its determination in biological samples by electrothermal atomization atomic-absorption spectrometry”
Talanta **40**.1643-1648 (1993)
- [123] E. Vereda Alonso, A. Garcia de Torres and J. M. Cano Pavon
„Determination of nickel in biological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after extraction with 1,5-bis[phenyl-(2-pyridyl)methylene]thiocarbonohydrazide”
J. Anal. At. Spectrom. **8**, 843-846 (1993)
- [124] M. D. Mingorance, M. L. Perez Vazquez and M. Lachica
„Microwave digestion methods for the atomic spectrometric determination of some elements in biological samples”
J. Anal. At. Spectrom. **8**, 853-858 (1993)
- [125] R. T. White and G. E. Doughit
„Use of microwave oven and nitric acid hydrogen peroxide digestion to prepare botanical materials for elemental analysis by inductively coupled argon plasma emission spectroscopy”
J. Assoc. Off. Anal. Chem. **68**, 766-769 (1985)

-
- [126] R. T. White
„Open reflex vessels for microwave digestion: Botanical, biological and food samples for elemental analysis“
in: H. M. Kingston; L. B. Jassie (eds.),
„Introduction to microwave sample preparation“
American Chemical Society, Washington, DC, 53-78 (1988)
- [127] H. Matusiewicz, R. E. Sturgeon and S. S. Berman
„Trace element analysis of biological material following pressure digestion with nitric acid – hydrogen peroxide and microwave heating“
J. Anal. At. Spectrom. **4**, 323-327 (1989)
- [128] G. Knapp
„Grundlagen moderner Aufschlussmethoden“
in: „Moderne Probenvorbereitung und Probenzuführung“
Perkin Elmer, Überlingen (1997)
- [129] E. D. Neas and M. J. Collins
„Microwave heating: Theoretical concepts and equipment design“
in: H. M. Kingston and L. B. Jassie (eds.),
„Introduction to microwave sample preparation“
American Chemical Society, Washington, DC, 7-32 (1988)
- [130] P. J. Walter, S. Chalk and H. M. Kingston
„Overview of microwave-assisted sample preparation“
in: H. M. Kingston and S. J. Haswell (eds.), „Microwave-enhanced chemistry“
American Chemical Society, Washington, DC, 55-222 (1997)
- [131] A. Tessier, P. G. C. Campbell and M. Bisson
„Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace material“
Anal. Chem. **51**, 844-851 (1979)

- [132] M. Sager
„Chemical speciation and environmental mobility of heavy metals in sediments and soils“
in: M. Stoeppler (eds.),
„Hazardous metals in the environment“
Elsevier, Amsterdam, 133-175 (1992)
- [133] B. R. James, J. C. Petura, R. J. Vitale and G. R. Mussoline
„Hexavalent chromium extraction from soils: A comparison of five methods“
Environ. Sci. Technol. **29**, 2377-2381 (1995)
- [134] R. J. Vitale, G. R. Mussoline, K. H. Rinehimer, J. C. Petura and B. R. James
„Extraction of sparingly soluble chromate from soils: Evaluation of methods and Eh-pH Effects“
Intern. J. Environ. Anal. Chem. **31**, 390-394 (1997)
- [135] Office of water (eds.),
„EPA 3060A: Alkaline digestion for hexavalent chromium“
United States Environmental Protection Agency (1995)
- [136] „DIN 38414: Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser“
Normausschuß Wasserwesen im DIN, „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“
DEV, 1-10 (1984)
- [137] M. Ure, R. Thomas and D. Littlejohn
„Ammonium acetate extracts and their analysis for the speciation of metal ions in soils and sediments.“
Int. J. Environ. Anal. Chem. **51**, 65-84 (1993)
- [138] S. K. Gupta and C. Aten
„Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy-metal concentrations in contaminated soils.“
Int. J. Environ. Anal. Chem. **51**, 25-46 (1993)

-
- [139] H. Häni
„Analysis of inorganic and organic pollutants in soil with special regard to their bioavailability“
Int. J. Environ. Anal. Chem. **39**, 197-208 (1990)
- [140] „DIN 19730: Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung“
Normausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung, Berlin, 1-8 (1997)
- [141] „DIN 38414: Aufschluss mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen“
Normausschuß Wasserwesen im DIN, „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“
DEV, 1-6 (1983)
- [142] Office of water (eds.)
„EPA 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils“
United States Environmental Protection Agency (1994)
- [143] A. D. Hewitt and C. M. Reynolds
„Dissolution of metals from soil and sediments with a microwave-nitric acid digestion technique“
Atomic Spectroscopy **11**, 187-192 (1990)
- [144] E. M. L. Lorentzen and H. M. Kingston
„Comparison of microwave-assisted and conventional leaching using EPA method 3050B“
Anal. Chem. **68**, 4316-4320 (1996)
- [145] R. P. Thomas, A. M. Ure, C. M. Davidson, D. Littlejohn, G. Rauret, R. Rubio and J. F. López-Sánchez
„Three-state sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments“
Anal. Chim. Acta **286**, 423-429 (1994)

- [146] R. J. Gibbs
„Mechanisms of trace metal transport in rivers”
Science **180**, 71-73 (1973)
- [147] U. Förstner
„Bindungsformen von Schwermetallen in Sedimenten und Schlämmen:
Sorption/Mobilisierung, chemische Extraktion und Bioverfügbarkeit”
Fresenius Z. Anal. Chem. **316**, 604-611 (1983)
- [148] J. Hlavay, K. Polyák, Á. Molnár and E. Mészáros
„Determination of the distribution of elements as a function of particle size in
aerosol samples by sequential leaching”
Analyst **123**, 859-863 (1998)
- [149] P. O. Scokart, K. Meeus-Verdinne and R. d. Borger
„Speciation of heavy metals in polluted soils by sequential extraction and ICP
spectrometry”
J. Environ. Anal. Chem. **29**, 305-315 (1987)
- [150] W. P. Miller, D. C. Martens and L. W. Zelazny
„Effect of sequence in extraction of trace metals from soils”
Soil Sci. Soc. Am. J. **50**, 598-601 (1986)
- [151] K. Polyák and J. Hlavay
„Environmental mobility of trace metals in sediments collected in the Lake
Balaton”
Fresenius J. Anal. Chem. **363**, 587-593 (1999)
- [152] C. M. Davidson, P. C. S. Ferreira and A. M. Ure
„Some sources of variability in application of three-stage sequential extraction
procedure recommended by BCR to industrially-contaminated soil”
Fresenius J. Anal. Chem. 446-451 (1999)
- [153] S. E. Howe, C. M. Davidson and M. McCartney
„Operational speciation of uranium in inter-tidal sediments from the vicinity of a
phosphoric acid plant by means of the BCR sequential extraction procedure
and ICP-MS”
J. Anal. At. Spectrom **14**, (1999)

-
- [154] M. D. Ho and G. J. Evans
„Operational speciation of cadmium, copper, lead and zinc in the NIST standard reference materials 2710 and 2711 (Montana Soil) by the BCR sequential extraction procedure and flame atomic absorption spectrometry“
Anal. Comm. **34**, (1997)
- [155] J. Száková, P. Tlustoš, J. Balík, D. Pavlíková and V. Vanek
„The sequential analytical procedure as a tool for evaluation of As, Cd and Zn mobility in soil“
Fresenius J. Anal. Chem. **363**, 594-595 (1999)
- [156] R. Lobinski and F. C. Adams
„Sensitive speciation analysis of lead in environmental waters by capillary gas chromatography microwave-induced plasma atomic emission spectrometry
Anal. Chim. Acta **262**, 285-297 (1992)
- [157] J. J. Sullivan, J. D. Torkelson, M. M. Wekell, T. A. Hollingworth, W. L. Saxton, G. A. Miller, K. W. Panaro and A. D. Uhler
„Determination of tri-n-butyltin and di-n-butyltin in fish as hydride derivatives by reaction gas chromatography“
Anal. Chem. **60**, 626-630 (1988)
- [158] D. Beauchemin, K. W. M. Siu, J. W. McLaren and S. S. Berman
„Determination of arsenic species by high-performance liquid chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry“
J. Anal. At. Spectrom. **4**, 285-289 (1989)
- [159] D. Beauchemin, M. E. Bednas, S. S. Berman, J. W. McLaren, K. W. M. Siu and R. E. Sturgeon
„Identification and quantification of arsenic species in dogfish muscle reference material for trace elements“
Anal. Chem. **60**, 2209-2212 (1988)

- [160] E. Bulska, H. Emteborg, D. C. Baxter, W. Frech, D. Ellingsen and Y. Thomassen
„Speciation of mercury in human whole blood by capillary gas chromatography with a microwave induced plasma emission detector system following complexometric extraction and butylation”
Analyst **117**, 657-663 (1992)
- [161] R. Compañó, M. Granados, C. Leal and M.D. Prat
„Solid-phase extraction and spectrofluorimetric determination of triphenyltin in environmental samples”
Anal. Chim. Acta **283**, 272-279 (1993)
- [162] J. Szpunar-Lobinski, M. Ceulemans, R. Lobinski and F. C. Adams
„Flow-injection sample preparation for organotin speciation analysis of water by capillary gas chromatography-microwave-induced plasma atomic emission spectrometry”
Anal. Chim. Acta **278**, 99-113 (1993)
- [163] M. D. Müller
„Comprehensive trace level determination of organotin compounds in environmental samples using high-resolution gas chromatography with flame photometric detection”
Anal. Chem. **59**, 617-623 (1987)
- [164] O. Evans, B. J. Jacobs and A. L. Cohen
„Liquid-solid extraction of tributyltin from marine samples”
Analyst **116**, 15-19 (1991)
- [165] B. Neidhart and C. Tausch
„Determination of organolead compounds and of chromate beside chromium(III).“
Mikrochim. acta 109, 137-140 (1992)

-
- [166] N. Oyamada and M. Ishizaki
„Fractional determination of dissolved selenium compounds of trimethylselenonium ion, selenium(IV) and selenium(VI) in environmental water samples“
Anal. Sci. **2**, 365-369 (1986)
- [167] M. Nakayama, M. Chikuma, H. Tanaka and T. Tanaka
„Selective collection of selenium(VI) on anion-exchange resin with azothiopyrene disulphonic acid“
Talanta **30**, 455-458 (1983)
- [168] J. T. Van Elteren, G. J. M. Gruter, H. A. Das and U. A. Th. Brinkman
„Solid-phase extraction of As(III) from aqueous samples using on-column formation of As(III)-trispyrrolidindithiocarbamate“
Int. J. Environ. Anal. Chem. **43**, 41-44 (1990)
- [169] K. Terada, K. Matsumoto and T. Inaba
„Differential preconcentration of arsenic(III) and arsenic(V) with thionalide loaded on silica gel“
Anal. Chim. Acta **158**, 207-215 (1984)
- [170] A. G. Howard, M. Volkan and D. Y. Ataman
„Selective pre-concentration of arsenite on mercapto-modified silica gel“
Analyst **112**, 159-162 (1987)
- [171] H. Bergmann and K. Hardt
„Analysis of dissolved Cr^{3+} and Cr^{6+} in water by APDC-MIBK extraction and atomic absorption spectrometry“
Fresenius Z. Anal. Chem. **279**, 381-383 (1979)
- [172] S. Tian and G. Schwedt
„Solid-phase extraction of the chromium(III)-diphenylcarbazone complex prior to ion pair chromatography and application to geological samples“
Fresenius J. Anal. Chem. **354**, 447-450 (1996)
- [173] M. Moors, D. L. Massart and R. D. McDowall
„Analyte isolation by solid phase extraction (SPE) on silica-bonded phases“
Pure & Appl. Chem. **66**, 277-304 (1994)

- [174] K. C. Van Horne (Hrsg.)
„Handbuch zur Festphasenextraktion“
ICT, Frankfurt (1993)
- [175] I. Liska, J. Krupcik and P. A. Leclercq
„The use of solid sorbents for direct accumulation of organic compounds from water matrices - A review of solid-phase extraction techniques“
J. High Resol. Chromatogr. **12**, 577-590 (1989)
- [176] U. A. T. Brinkman
„On-line monitoring of aquatic samples“
Environ. Sci. Technol. **29**, 79A-84A (1995)
- [177] M. Bittner and J. A. C. Broekaert
„Speciation of chromium by solid-phase extraction coupled to reversed-phase liquid chromatography with UV detection“
Anal. Chim. Acta **364**, 31-40 (1998)
- [178] S. H. Hüttenhain and J. Windrich
„Medium-pressure liquid extraction of selected polycyclic aromatic hydrocarbons from soil“
Intern. J. Environ. Anal. Chem. **63**, 245-249 (1996)
- [179] H.-R. Schulten
„The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry“
Fresenius J. Anal. Chem. **351**, 62-73 (1995)
- [180] R. Grümping and A. V. Hirner
„HPLC/ICP-OES determination of water-soluble silicone (PDMS) degradation products in leachates“
Fresenius J. Anal. Chem. **363**, 347-352 (1999)
- [181] F. Laborda, M. T. C. de Loos-Vollebregt and L. de Galan
„Coupling of HPLC and ICP-AES for speciation“
Spectrochim. Acta **46B**, 1089-1098 (1991)

-
- [182] Gy. Heltai, T. Józsa, K. Percsich, I. Fekete and Zs. Tarr
„Application of MIP-AES as element specific detector for speciation analysis“
Fresenius J. Anal. Chem. **363**, 487-490 (1999)
- [183] A. Seubert
„On-line Kopplung HPLC/ICP-MS in der Elementanalytik“
GIT Fachz. Lab. 528-534 (1995)
- [184] S. Londesborough, J. Mattusch and R. Wennrich
„Separation of organic and inorganic arsenic species by HPLC-ICP-MS“
Fresenius J. Anal. Chem. **363**, 577-581 (1999)
- [185] D. C. Harris
„Lehrbuch der Quantitativen Analyse“
Vieweg Verlagsgesellschaft, Braunschweig (1998)
- [186] B. Welz,
„Atomabsorptionsspektrometrie“
Verlag Chemie, Weinheim (1983)
- [187] B. V. L'vov
„The analytical use of atomic absorption spectra“
Spectrochim. Acta **17**, 761-770 (1961)
- [188] H. Massmann
„Vergleich von Atomabsorption und Atomfluoreszenz in der Graphitküvette“
Spectrochim. Acta **23B**, 215-226 (1968)
- [189] H. Wassmann
„Atomabsorptions-Spektroskopie“
in: „Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie“ **B5**
Verlag Chemie, Weinheim (1980)
- [190] W. Slavin and D. C. Mannig
„The L'vov platform for furnace atomic absorption analysis“
Spectrochim. Acta **35B**, 701-714 (1980)
- [191] G. Schlemmer
persönliche Mitteilung

- [192] P. W. Atkins
„Physikalische Chemie“
Verlag Chemie, Weinheim (1988)
- [193] J. A. C. Broekaert
„Atomic Spectroscopy“
in „Ullman´s Encyclopedia of Industrial Chemistry“ **B5**
Verlag Chemie, Weinheim (1994)
- [194] J. Böcker
„Spektroskopie: Instrumentelle Analytik mit Atom- und Molekülspektrometrie“
Vogel-Verlag, Würzburg (1997)
- [195] P. M. Epperson, J. V. Sweedler, R. B. Bilhorn, G. R. Sims and M. B. Denton
„Applications of charge transfer devices in spectroscopy“
Anal. Chem. **60**, 327A-335A (1988)
- [196] P. Heitland, T. Brandt, D. Ardelt, K. Krengel-Rothensee und N. Wieberneit
„Trace analysis in water samples“
Application Note ICP-4, Spectro Analytical Instruments (1999)
- [197] K. Laqua,
„Emissionsspektroskopie“
in: Ullmann´s Encyklopädie der technischen Chemie **B5**,
Verlag Chemie, Weinheim (1980)
- [198] N. N. Sesi, A. MacKenzie, K. Shanks, P. Yang and G. M. Hieftje
„Fundamental studies of mixed-gas inductively coupled plasmas“
Spectrochim. Acta **49B**, 1259-1282 (1994)
- [199] A. Montaser and R.L. Van Hoven
„Mixed-gas, molecular-gas, and helium inductively coupled plasmas for
analytical atomic spectrometry“
Crit. Rev. Anal. Chem. **18**, 45-103 (1987)
- [200] A. Montaser
„The science of a revolutionary chemist and spectroscopist: Velmer A. Fassel“
Applied Spectrosc. **11**, 406A-426A (1998)

-
- [201] R. K. Skogerboe and G. N. Coleman
„Microwave plasma emission spectrometry“
Anal. Chem. **48**, 611A-622A (1976)
- [202] U. Engel, C. Prokisch, E. Voges, G. M. Hieftje and J. A. C. Broekaert
„Spatially resolved measurements and plasma tomography with respect to the rotational temperatures for a microwave plasma torch“
J. Anal. At. Spectrom. **13**, 955-961 (1998)
- [203] J. D. Cobine and D. A. Wilbur
„The electronic torch and related high frequency phenomena“
J. Appl. Phys. **22**, 835-841 (1951)
- [204] J. Hubert, M. Moisan and A. Richard
„A new microwave plasma at atmospheric pressure“
Spectrochim. Acta **33B**, 1-10 (1978)
- [205] C. I. M. Beenakker
„A cavity for microwave-induced plasmas operated in helium and argon at atmospheric pressure“
Spectrochim. Acta **31B**, 483-486 (1976)
- [206] Q. Jin, C. Zhu, M. W. Borer and G. M. Hieftje
„A microwave plasma torch assembly for atomic emission spectrometry“
Spectrochim. Acta **46 B**, 417-430 (1991)
- [207] A. M. Bilgic, C. Prokisch, J. A. C. Broekaert and E. Voges
„Design and modelling of a modified 2.45 GHz coaxial plasma torch for atomic spectrometry“
Spectrochim. Acta **53 B**, 773-777 (1998)
- [208] U. Engel
„Tomographie am Plasma der Mikrowellenplasmafackel (MPT) in bezug auf die Rotationstemperaturen“
Diplomarbeit, Universität Dortmund (1997)

- [209] „DIN 19683: Physikalische Laboruntersuchungen: 1. Bestimmung der Korngrößenzusammensetzung durch Siebung“
in: Normausschuss Wasserwesen im DIN, „Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau“
Deutsches Institut für Normung, Berlin, 1-2 (1973)
- [210] „DIN 19683: Physikalische Laboruntersuchungen: 2. Bestimmung der Korngrößenzusammensetzung nach Vorbehandlung mit Natriumpyrophosphat“
in: Normausschuss Wasserwesen im DIN, „Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau“
Deutsches Institut für Normung, Berlin 1-3 (1973)
- [211] „DIN 19683: Physikalische Laboruntersuchungen: 4. Bestimmung des Wassergehaltes des Boden“
in: Normausschuss Wasserwesen im DIN, „Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau“
Deutsches Institut für Normung, Berlin, 1-2 (1973)
- [212] „DIN 19684: Chemische Laboruntersuchungen: 1. Bestimmung des pH-Wertes des Bodens und Ermittlung des Kalkbedarfs“
in: Normausschuss Wasserwesen im DIN, „Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau“
Deutsches Institut für Normung, Berlin, 1-2(1977)
- [213] „DIN 19684: Chemische Laboruntersuchungen: 3. Bestimmung des Glühverlustes und des Glührückstandes“
in: Normausschuss Wasserwesen im DIN, „Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau“
Deutsches Institut für Normung, Berlin, 1 (1977)
- [214] „DIN ISO 11260: Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität und der Basensättigung unter Verwendung von Bariumchloridlösung“
in: Normausschuss Wasserwesen im DIN, „Bodenbeschaffenheit“
Deutsches Institut für Normung, Berlin,1-8 (1997)

-
- [215] R. J. Bartlett and B. R. James
„System for categorizing soil redox status by chemical field testing“
Geoderma 68, 211-218 (1995)
- [216] G. Tölg
„Recent problems and limitations in the analytical characterization of high-purity material“,
Talanta **21**, 327-345 (1974)
- [217] I. Hlavacek and I. Hlavackova
„Determination of minor and trace elements in ferrochromium and ferromanganese by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“
J. Anal. At. Spectrom. **6**, 353-340 (1991)
- [218] Certificate of certified reference material „Polluted farm land“ GBW 08303
Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing China
- [219] M. D. Ho and G. J. Evans
„Operational speciation of cadmium, copper, lead and zinc in the NIST standard reference materials 2710 and 2711 (Montana soils) by the BCR sequential extraction procedure and flame absorption spectrometry“
Anal. Comm. **34**, 363-364 (1997)
- [220] X. Li, B. J. Coles, M. H. Ramsey and I. Thornton
„Chemical partitioning of the new National Institute of Standards and Technology standard reference materials (SRM 2709-2711) by sequential extraction using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“
Analyst **120**, 1415-1419 (1995)
- [221] G. E. M. Hall, G. Gauthier, J. C. Pelchat, P. Pelchat and J. E. Vaive
„Application of a sequential extraction scheme of the geological certified reference materials for the determination of 20 elements“
J. Anal. At. Spectrom. **11**, 787-796 (1996)
- [222] M. Bittner
„Speziation von Chrom mittels automatisierter Festphasenextraktion und „Reversed Phase“ Hochdruckflüssigkeitschromatographie“
Diplomarbeit, Universität Dortmund (1995)

- [223] C. M. Andrie
„Speziation von Chrom durch „On-line“ Komplexierung mit APDC und anschließende Bestimmung mittels RP-HPLC in Verbindung mit verschiedenen spektroskopischen Detektionsmethoden“
Dissertation, Universität Dortmund (1995)
- [224] J. D'Ans und E. Lax,
„Taschenbuch für Chemiker und Physiker“
Springer Verlag, Berlin (1992)
- [225] U. Engel
private Mitteilung
- [226] C. M. Andrie, N. Jakubowski and J. A. C. Broekaert
„Speciation of chromium using reversed phase-high performance liquid chromatography coupled to different spectrometric detection methods“
Spectrochim. Acta B 52, 189-200 (1997)
- [227] S. Maestre, J. Mora, J.-L. Todoli and A. Canals
„Evaluation of several commercially available spray chambers for use in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry“
J. Anal. At. Spectrom. 14, 61-67 (1999)
- [228] C. Prokisch and J. A. C. Broekaert
„Element determination in aqueous and acetonitril containing solutions by atomic emission spectrometry using a microwave plasma torch“
Spectrochim. Acta **B 53**, 1109-1119 (1998)
- [229] W. Spendley, G. R. Hext and F. R. Himsworth
„Sequential application of simplex designs in optimisation and evolutionary operation“
Technometrics 4, 441-461 (1962)
- [230] J. A. Nelder and R. Mead
„A simplex method for function minimization“
Computer J. 7, 308-313 (1965)

- [231] F. Bandermann
„Auswertung von Meßdaten“
in: „Ullmann´s Encyklopädie der technischen Chemie“
Verlag Chemie, Weinheim, 41-49 (1980)
- [232] L. A. Currie and G. Svehla
„Nomenclature for presentation of results of chemical analysis“
Pure & Appl. Chem. **66**, 595-608 (1994)
- [233] G. Kaiser and G. Gottschalk
„Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten“
Bibliographisches Institut, Mannheim (1972)
- [234] H. Kaiser und H. Specker
„Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren“
Z. Anal. Chem. **149**, 46-66 (1956)