

**Entwicklung eines Anreicherungsverfahrens zur quantitativen  
Bestimmung von Bor in Oberflächenwasser mit der Flammen-  
Atomemissionsspektrometrie**

Im Fachbereich Chemie und Chemietechnik  
der Universität-GH Paderborn vorgelegte

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

von Diplom-Chemikerin

**Ines Kuhlmann**

Paderborn 1999

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde im Fach für Anorganische und Analytische Chemie der Universität-Gesamthochschule Paderborn im Zeitraum von September 1995 bis Juni 1999 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.-J. Haupt angefertigt.

1. Referent: Prof. Dr. H.-J. Haupt

2. Referent: Prof. Dr. M. Grote

Eingereicht am: 07. Juli 1999

Tag der mündlichen Prüfung: 20. August 1999

Herrn Prof. Dr. H.-J. Haupt danke ich für die interessante Themenstellung sowie für seine freundliche Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. M. Grote möchte ich für die bereitwillige Übernahme des Koreferates und die fachliche Beratung in allen Fragestellungen bezüglich der Analytik danken.

Bei Herrn Prof. Dr. B. Lendermann möchte ich mich für die Bereitstellung des Atomabsorptionsspektrometers und die freundliche Beratung bedanken.

Herrn Prof. Dr. H. Marsmann möchte ich für die Messung der  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektren danken.

Ich möchte mich auch bei Dr. Susanne Kamp, Heike Wollersen und Dr. Glenn Damkröger bedanken, die mich durch ihren fachlichen Beistand und ihre persönliche Anteilnahme bei meiner Arbeit unterstützten.

Ferner gilt mein Dank allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitskreise von Herrn Prof. Dr. Haupt und Herrn Prof. Dr. Grote, die durch ihre Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung und Problemstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse .....</b>	<b>8</b>
2.1 Modifikation des Kieselgels .....	10
2.1.1 Fixierung des Catechols.....	15
2.1.2 Endcapping des Kieselgels .....	21
2.2 <sup>29</sup> Si-Festkörper-NMR.....	22
2.2.1 Vergleich der Belegungsdaten .....	26
2.3 Untersuchung der Eigenschaften des modifizierten Kieselgels .....	28
2.3.1 pH-Abhängigkeit der Boraufnahme und –elution .....	28
2.3.2 Beeinflussung der Boraufnahme und –bestimmung durch Begleit-Ionen.....	37
2.3.2.1 Einfluß von Anionen auf das Meßsignal.....	40
2.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Eigenschafts- untersuchungen .....	45
2.4 Borbestimmung mit der AES.....	47
2.4.1 Borbestimmung unter Anwendung eines Hochdruckzerstäubers ..	48
2.4.2 Boranalyse mit Off-Line-Anreicherung.....	52
2.4.3 Festlegung der Versuchsdurchführung .....	54
2.5 Validierung des entwickelten Verfahrens zur Boranreicherung und –bestimmung mit der FAES (Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze) .....	55
2.5.1 Überprüfung des Matrixeinflusses auf die Wiederfindung .....	59
2.5.2 Vergleich der Meßpräzisionen der Borbestimmung mit der FAES ... und UV-spektrometrisch mit Azomethin-H .....	61
2.5.3 Bestimmung der Methodenpräzision unter Wiederhol- bedingungen .....	63
2.6 Analyse von Realproben .....	64

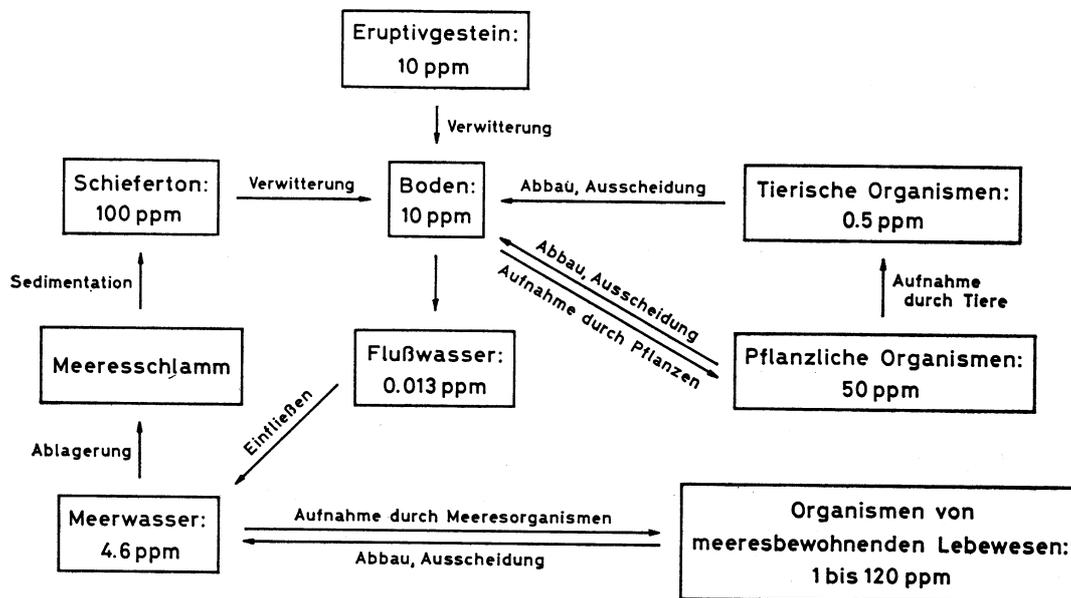
2.6.1 Vergleich der FAES-Bestimmung mit der Azomethin-H-Methode	67
2.6.2 Abschließende Beurteilung des Analyseverfahrens .....	70
<b>3. Experimenteller Teil</b>	<b>72</b>
3.1 Analysen- und Meßmethoden.....	72
3.2 Ausgangsverbindungen und Lösemittel .....	74
3.3 Modifikation des Kieselgels .....	76
3.3.1 Spacerfixierung .....	76
3.3.2 Spacerfixierung .....	77
3.3.3 Silylierung der 2,3-Dihydroxybenzoesäure und Herstellung des Säurechlorids.....	78
3.3.4 Fixierung des silylierten Säurechlorids an unterschiedlichen Kieselgelen.....	79
3.3.5 Endcapping des modifizierten Kieselgels.....	81
3.4 Eigenschaftsuntersuchungen mit dem Kieselgel Si 60 (40 – 63 µm) .....	82
3.4.1 pH-Abhängigkeit der Borsorption und –elution, Batch- Untersuchungen.....	82
3.4.2 Boraufnahme im dynamischen Betrieb .....	84
3.4.3 Aufnahme von Phosphationen durch das catecholmodifizierte Kieselgel .....	85
3.5 Atomemissionsspektroskopie .....	86
3.5.1 Bestimmung von Borsäurekonzentrationen durch FAES bei Verwendung eines Hochdruckzerstäubers.....	86
3.5.1.1 Ermittlung der optimalen Meßbedingungen.....	87
3.5.1.2 Boranreicherung auf einer SPE-Säule und Bor- bestimmung mit der FAES.....	91
3.5.2 Validierung des Verfahrens .....	92
3.6 Messung von Realproben .....	94
Anhang.....	96

<b>4 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>106</b>
<b>5 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>109</b>
<b>6 Abkürzungen..... .....</b>	<b>116</b>

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Bor findet sich in der Natur wegen seiner großen Affinität zu Sauerstoff nie in freiem, sondern nur in Sauerstoff-gebundenem Zustand, in Form von Borsäure  $H_3BO_3$  oder Salzen der Borsäure, den Boraten [1, 45]. Das häufigste Bormineral ist der Kernit  $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O$ , er kommt vor allen Dingen in Kalifornien in riesigen Lagerstätten vor und bildet das wichtigste Ausgangsmaterial für die Industrie der Borsäure und ihrer Salze. Borsäure findet man in Mittelitalien (Toskana) in Wasserdampfquellen vor. Die Dämpfe werden in künstlich angelegten Lagunen kondensiert und die erhaltenen Borsäurelösungen in eisernen Pfannen eingedampft, wobei die Borsäure in perlmuttglänzenden Blättchen kristallisiert.

Solche natürlich vorkommenden Borverbindungen kennzeichnen Bor als ein leicht lösliches Element, welches insbesondere in Salzen, Estern und Komplexen verbreitet ist. Aufgrund dieser guten Löslichkeit und ubiquitären Verbreitung des Bors, läßt sich ein Kreislauf gemäß dem nachfolgendem Schema darstellen (**Abb. 1.1**).



**Abb. 1.1** Bor in der Natur: Durchschnittswerte, unabhängig von erheblichen Schwankungsbreiten in Böden, Pflanzen und Tieren [2], ca. 10 ppm (entsprechend  $\approx 10$  mg/kg)

Obwohl das Bor ein geogen sehr verbreitetes Element ist, liegen die Konzentrationen in Oberflächengewässern ohne anthropogene Belastung in Europa relativ niedrig im Bereich von 0,01 - 0,05 mg/L. Meerwasser hingegen enthält im Mittel 4,6 mg/L B. Der Borgehalt von Niederschlagswässern schwankt zwischen 0,002 und 0,08 mg/L [3, 4]. Interessanterweise enthalten dagegen einige Mineralwässer deutlich mehr Bor, obwohl bei ihnen der anthropogene Einfluß weitestgehend ausgeschlossen werden kann [5].

Für höhere Pflanzen ist Bor ein lebensnotwendiges Spurenelement. Obwohl der Borbedarf höherer Pflanzen bereits seit 1910 bekannt ist [2, 16], ist die physiologische und biochemische Rolle dieses Elements bisher ungeklärt. So weisen viele höhere Pflanzen bei zu geringem Borgehalt Mangelsymptome auf, während ein zu hoher Borgehalt Vergiftungserscheinungen hervorruft. Die Bortoleranz der einzelnen Pflanzen ist sehr unterschiedlich; für empfindliche Nutzpflanzen 0,3 bis 1,0 mg/L, für semitolerante Pflanzen 1,0 bis 2,0 mg/L und für tolerante Gewächse 2,0 bis 4,0 mg/L im Versorgungswasser. Hieraus ergibt sich, daß Boratvergiftungen nicht nur durch eine Überdüngung oder einen borreichen Boden, beispielsweise in ariden Gebieten hervorgerufen wird, sondern daß auch der Gehalt des für die Berieselung von Pflanzenanbaugebieten genutzten Trinkwassers eine zu hohe Borkonzentration aufweisen kann [2]. Da Bor auch für das pflanzliche Plankton ein Spurenelement darstellt, wird dieses durch borhaltiges Wasser stimuliert und dadurch eine Wasserblüte ausgelöst, wodurch die Gewässer-Ökologie oft in ungünstiger Weise (Eutrophierung) verändert wird. Andererseits wirken größere Bormengen wiederum planktonschädigend: Im Verlauf solcher Schädigung oder Vernichtung von Unterwasserflora sind weitere Gewässerschäden absehbar. So wird das Biotop der Schnecken, des Fischlaichs und der Jungfische dadurch vernichtet. Derzeitig gilt als pflanzenschädlicher Grenzwert 1,5 mg/L B [12].

Die zusätzliche Nutzung von Borverbindungen liefert neben dem geogenen Vorkommen einen Beitrag zum Gesamtgehalt an Bor in den Kompartimenten Wasser, Boden und Luft. Borax-, Borat- und Borsäurelösungen werden industriell häufig zur Pufferung eingesetzt, so in der Galvanik, in der Textilfärbung oder bei photographischen Prozessen. Die daraus resultierende Belastung für Abwasser und Oberflächenwasser wird als gering eingeschätzt. Als Werkstoffe werden

Borverbindungen wie Borcarbid, Borhalogenide, Bornitrid, Titandiborid, Zirkoniumdiborid, Calciumhexaborid und Europiumhexaborid in der Technik eingesetzt, zum Beispiel aufgrund ihrer großen Härte als Schleifmittel, Sinterkörper, Werkstoff für Düsen, oder zum Dotieren von Halbleitermaterialien wie Silicium [6]. Weitere technisch wichtige Borverbindungen sind Borsäure, Bortrioxid, Borax, Ammonium- und Kaliumborate in der Glas- und Keramikindustrie, der Waschmittelindustrie, zur Herstellung von Fluß- und Lötmassen, von Imprägnierungsmitteln und Borlegierungen [1]. Große Mengen an Borax werden zur Herstellung leichtschmelzender Glasuren für Steingut- und Porzellanwaren und Blechgeschirre („Emaillé“) verbraucht. In der Wäscherei („Kaiserborax“) diente Borax früher zur Enthärtung von Wasser. Weiterhin dient diese Verbindung zur Herstellung besonderer Glassorten eingesetzt, z. B. von optischen Gläsern, sowie als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von „Perboraten“ [1, 7]. Die Perborate des Handels sind teils echte - d. h. Peroxogruppen -O-O- enthaltende – Peroxoverbindungen, teils Produktgemische von Wasserstoffperoxid und Boraten. Viele Wasch- und Bleichmittel für Wolle, Seide, Elfenbein enthalten beispielsweise Perborate, die oft 10 - 25 % des Waschmittels ausmachen. Solche Waschmittel bilden die wichtigste Quelle für die Borbelastung der Abwässer und Oberflächenwässer [7, 8, 47]. Da es Hinweise gibt, daß Bor gegenüber bestimmten pflanzlichen Organismen ein ökotoxikologisches Potential entfalten kann, wird Bor in Umweltkompartimenten durch ein Monitoring der Firma Henkel seit 1982 erfaßt [8].

Für den Anteil von Bor in häuslichen Abwässern ergibt sich aus menschlichen, stoffwechselbedingten Ausscheidungen schon ein Wert von 0,1 mg/L B [7, 13]. Eine Folge des Boreintrags in die Abwässer ist die Belastung des entstehenden Klärschlammes, da das Bor im Abwasser auch in Kläranlagen nicht eliminiert wird, wobei Borgehalte von 18 bis 358 mg B/kg Trockenmasse angegeben werden [9]. Dieser Klärschlamm wird teilweise noch heute in Hausmülldeponien gelagert, ebenso wie andere Abfälle mit Borverbindungen. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit der Borverbindungen, unterliegen diese einer Auslaugung durch Sickerwasser, daher eignet sich Bor hervorragend als Indikator zur Wertung einer Abwasserbelastung [8, 13, 48 - 50]. Im Sickerwasser gelöst können die Borverbindungen, vor allem in

Lockersedimenten, weitgehend ungehindert ins Grundwasser gelangen, da dort Sedimentbestandteile, die die Mobilität des Bors beeinflussen, wie der organische Kohlenstoffgehalt und Tonminerale, in so geringen Mengen vorkommen, daß signifikante Rückhalteeffekte in der Regel nicht auftreten. Das gleiche gilt für den Transport des Bors im Grundwasser. Es wird über relativ große Strecken im Grundwasser transportiert und zählt daher zu den hydrogeochemisch mobilen Elementen. Da in Lockergesteinsaquiferen die mittleren Gehalte kontaminierter Grundwässer im Abstrom von Abfallablagerungsplätzen etwa um den Faktor 30 höher sind als die mittleren geogenen Gehalte, können die Borgehalte in diesen Grundwässern als qualitative und quantitative Indikatoren für Grundwasserkontaminationen durch Abfallablagerungen genutzt werden [10].

Eine weitere Quelle für Bor in Gewässern ist der Borgehalt von Düngern zur Bewirtschaftung von landwirtschaftlichen Nutzflächen. Diese enthalten 0,01 bis 0,05 % Bor, welches ebenfalls durch Auswaschprozesse mit Regenwasser in die angrenzenden Gewässer und das Grundwasser gelangt [7].

Bor ist aufgrund seiner geochemischen Mobilität in Wasser und Boden auch in allen Nahrungsmitteln nachweisbar. So beträgt die tägliche Boraufnahme durch Nahrungsmittel (hauptsächlich Obst, Gemüse, Molkereiprodukte) beim Menschen ca. 10 bis 80 mg [7]. Die Humantoxizität ist auch im Zusammenhang mit Trinkwasser zu sehen. Der aus der EG-Richtlinie übernommene Grenz- und Richtwert für Trink- und Rohwasser beträgt  $1 \pm 0,2$  mg/L B [14, 137].

Die chronische Aufnahme von Borsäure unterschiedlicher Protonierungsstufen, als der im aquatischen Milieu relevanten Form des Elements Bor, führt in männlichen Versuchstieren zu Störungen von Frühstadien der Keimzellenproduktion als kritischem toxischem Endpunkt. Diese Wirkung ist bei Absetzen der Belastung reversibel, denn Borsäure kumuliert im Säugerorganismus nicht. Der  $\text{NOAEL}_{\text{min}}$  von Borsäure für diese und andere weniger kritische Wirkungen beträgt - berechnet als Bor - etwa 10 mg /kg KG · Tag [15]. Da Borat bei der heute üblichen Aufbereitung nicht aus dem Rohwasser entfernt wird, muß die Entwicklung des Borgehalts aufmerksam beobachtet

werden, um sicherzustellen, daß der Grenzwert der Trinkwasserverordnung in betroffenen Rohwässern dauerhaft unterschritten bleibt.

Voraussetzung zur schnellen kontinuierlichen Überprüfung von Borkonzentrationen ist ein diesen Anforderungen entsprechendes Nachweisverfahren, welches mit nur einem geringen Kostenaufwand verbunden ist. Zur Zeit wird die Azomethin-H-Methode in den Deutschen Einheitsverfahren zu Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung als Bornachweis geführt [17]. Der Entwurf der neuen DIN-Vorschrift zur Bestimmung von Bor sieht die Bestimmung von Bor mit der ICP-MS vor, die ein sehr nachweisstarkes Verfahren für die Bestimmung vieler Metalle darstellt [135]. Die spektralphotometrischen Verfahren gehören zu den am häufigsten eingesetzten quantitativen Bornachweisen. Grundlage dieser Verfahren ist die Bildung eines farbigen Komplexes aus der Borsäure und einem organischen Reagenz (z. B. Azomethin-H [17], Carminsäure [18], Chromotropsäure [26]) und die UV-spektrometrische Bestimmung der Absorptionsintensität dieses Komplexes. Aufgrund der linearen Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration des Komplexes kann die Borsäurekonzentration bestimmt werden [17, 19-26]. Die meisten der spektralphotometrischen Bestimmungsmethoden weisen jedoch gravierende Nachteile auf, beispielsweise bei der Probenaufbereitung der Einsatz von korrosiven konzentrierten Säuren, lange Reaktionszeiten, komplizierte Verfahrensschritte und Interferenzeffekte, so daß die bisherigen Erfahrungen im Bereich der Routinewasseranalytik nicht zufriedenstellend sind [46]. So erfordert der Bornachweis mit Chromotropsäure die Abtrennung des gebildeten Komplexes mittels HPLC [26] oder die vorherige Extraktion der Borsäure aus der Probelösung, da die Bestimmung beispielsweise mit Carminsäure nur in konzentrierten Säuren durchgeführt werden kann [18]. Vorteilhafter als die photometrischen Methoden sind Verfahren, die nach Komplexierung der Borsäure mit Zuckern wie Sorbitol, Mannit oder Fructose diese Komplexe durch Ionenausschlußchromatographie separieren und anschließend konduktometrisch bestimmen [27, 28, 36]. Nach Abtrennung von der Probelösung läßt sich Borsäure auch potentiometrisch bestimmen [29]. Die Bestimmung der Borsäure mit der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (FAAS) ist nur erfolgreich, wenn die Borsäure zuerst aus der Probelösung extrahiert und aufkonzentriert wird, da hier

aufgrund des großen Verlustes an Probenlösung beim Eintrag in die Atomisierungseinheit und der geringen Anregung des Bors in der Flamme die Nachweisgrenze sehr hoch liegt [30, 31]. Mit Hilfe der Graphitrohrtechnik [32-35, 57] oder durch Verwendung der ICP-OES [11, 37, 38, 52] läßt sich die Nachweisgrenze erniedrigen. Bei der ET-AAS erfolgt nur eine relativ geringe Verdünnung der Probe in den Gasraum und die zur Atomisierung verwendeten Temperaturen betragen bis zu 3000°C. Noch höhere Anregungstemperaturen von ca. 5000 bis 7000 K werden bei der ICP-OES benutzt [11, 52].

Bisherige Arbeiten im Arbeitskreis Haupt für die routinemäßige Bestimmung von Bor in Wässern sind dafür auf die Entwicklung eines Verfahrens vom Typ ELISA, d. h. einer Technik, bei der aufgrund einer immunologischen Reaktion eine Substanz qualitativ und quantitativ nachweisbar ist, ausgerichtet gewesen. Diese Arbeiten lieferten einen Test für die semiquantitative Bestimmung von Bor im Bereich von 0,5 - 5,0 mg/L B [79, 107]. Eine Anwendung für Realproben wurde bisher nicht vorgenommen.

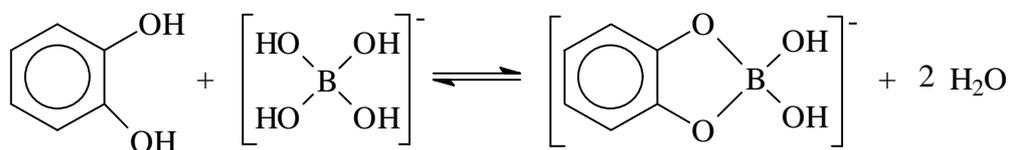
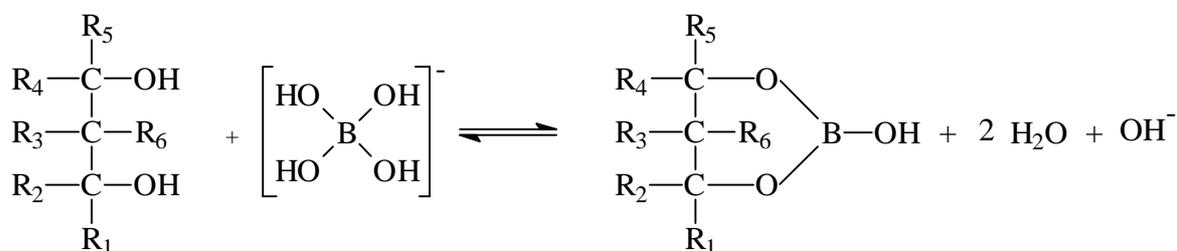
Eine weitere interessante und schnelle Analysenmethode ist die Flammen-Atomemissionsspektrometrie (FAES) [53 - 56]. Der Nachteil dieser Methode ist wiederum die sehr hohe Nachweisgrenze von 1 mg B/L. Da die Flammentemperatur nicht hoch genug liegt, um eine Atomisierung und Anregung der Boratome herbeizuführen, kann bei dieser Methode nur eine Charge-Transfer-BO-Molekülbande zur Bestimmung herangezogen werden. Dennoch ist diese Methode wie die FAAS wegen ihres Vorhandenseins in vielen industriellen Untersuchungslaboratorien von Interesse [57]. Die jüngsten Untersuchungen zur quantitativen Ermittlung des Borgehalts wäßriger Lösungen mit der FAES wurden 1985 von Castillo und Mir durchgeführt [51]. Dabei wurde untersucht, ob mit der Überführung von Borsäure in den entsprechenden Borsäuretrimethylester und das Austreiben dieses Esters aus der Probelösung in die Gasmischkammer der FAES hinein eine quantitative Bestimmung möglich ist. Die Ergebnisse dieser Methode ließen jedoch keine genaue Bestimmung von Borsäure zu.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein anderer Weg beschritten, um die quantitative Bestimmung von Borsäure mit der FAES zu ermöglichen. Dazu sollte in der

vorliegenden Arbeit die Darstellung einer Festphase, die bereits im Arbeitskreis Haupt zur Borextraktion eingesetzt wurde, verbessert werden. Die mit dieser Festphase anschließend durchgeführten umfangreichen Untersuchungen sollen zur Entwicklung eines Analysenverfahren führen, das die quantitative Bestimmung von Bor in Wasser ermöglicht. Die mit diesem Verfahren zu erreichende Bestimmungsgrenze sollte niedrig genug sein, um die Einhaltung der Richtwerte für Roh- und Trinkwasser [14] überprüfen zu können.

## 2 Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

Borsäure bildet sowohl mit aliphatischen als auch mit aromatischen Hydroxyverbindungen (Catechole) neutrale Ester oder anionische Komplexe. Dabei bilden aliphatische 1,3-Diole bevorzugt neutrale Ester, während aliphatische und aromatische 1,2-Diole hauptsächlich zu anionischen Komplexverbindungen reagieren (siehe **Abb. 1**) [40,41]. Hierbei bilden die Catechole stabilere Komplexe als aliphatische Derivate [42].



**Abb. 1** Komplexverbindungen der Borsäure mit aliphatischen und aromatischen Diolen (R = organischer Rest)

Aliphatische 1,2-Diole und Catechole reagieren hauptsächlich mit dem im Gleichgewicht vorhandenen Tetrahydroxyboratanion der Borsäure und bilden anionische Organoborverbindungen unter Abspaltung von Wasser (Abb. 1). Jede der Hydroxygruppen des Boratanions ist äquivalent, so daß pro Anion je 2 Paare Hydroxylgruppen mit einem Diol reagieren können. Auf diese Weise können sowohl 1:1- als auch 1:2-Komplexe entstehen, wobei sich mit Catecholen jedoch nur 1:1-Komplexe finden lassen. Die Monochelatbildung verringert die Reaktionsbereitschaft

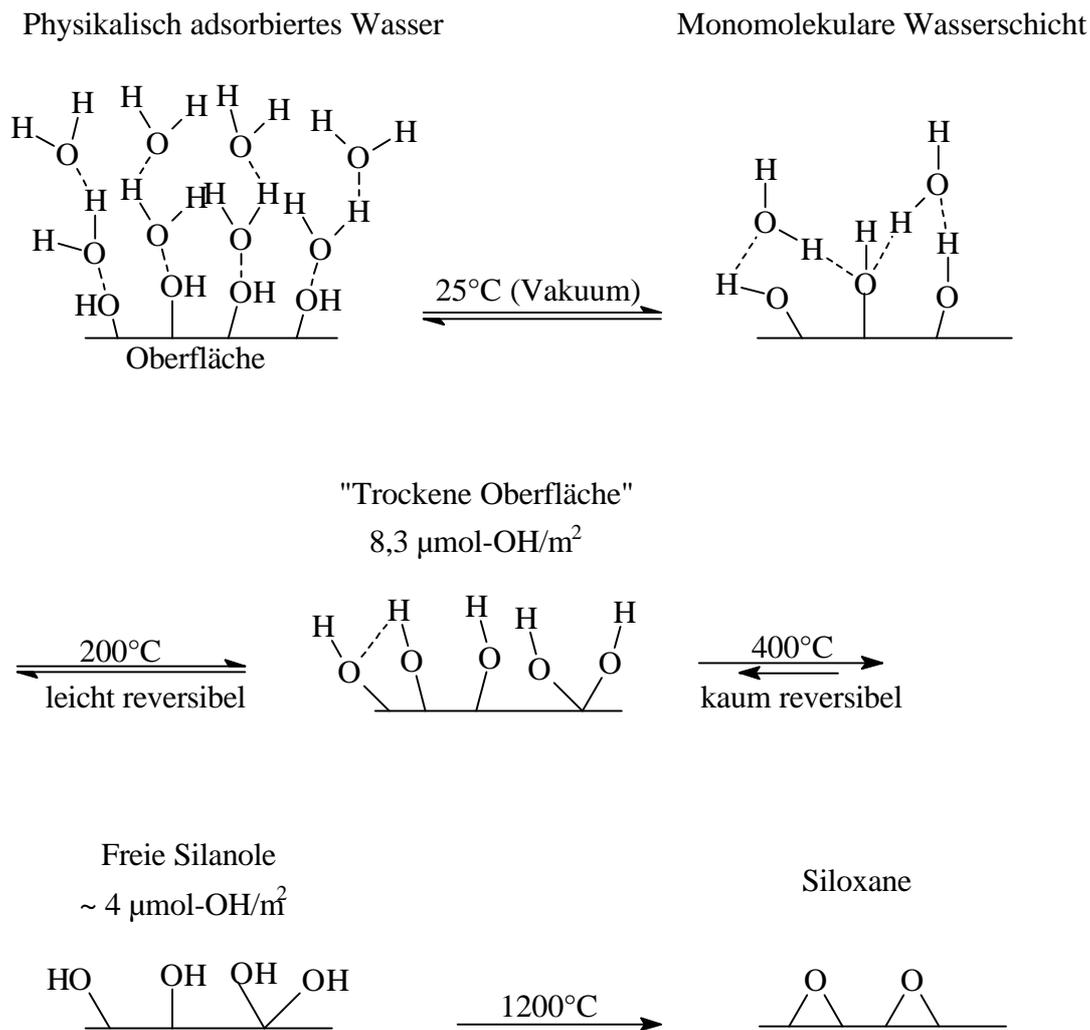
der verbleibenden beiden Hydroxygruppen zur Dichelatbildung entscheidend. Als Gegenion zu diesen anionischen Komplexen liegen meistens Natrium- oder Kaliumionen im Verhältnis 1:1 zum Boranion vor [41, 42].

Die Bildung solcher Bor-Catechol-Komplexe wurde bereits für die Isolierung und Konzentrierung catecholischer Verbindungen aus biologischen Proben angewandt. Dabei diente auf Cellulose fixierte Phenylboronsäure als stationäre Festphase für die Chromatographie [43]. Umgekehrt dienten Hydroxyverbindungen zur Abtrennung und Anreicherung von Bor [59]. Dabei erfolgte die Anreicherung entweder durch das Ausschütteln der Borsäure aus dem wäßrigen Medium in eine organische Phase oder die Hydroxyverbindungen wurden fixiert, so daß eine Festphasenextraktion möglich war. Die auf diesem Weg erhaltene Festphase Sephadex G-25 reichert Borsäure bei pH 10 noch aus sehr verdünnten Lösungen an. Zur Elution ist jedoch ein relativ großes Eluenvolumen von mindestens 5 mL notwendig. Um eine den Erfordernissen der FAES-Messung entsprechende Aufkonzentrierung der Borsäure zu erhalten, muß ein angemessen großes Volumen der Probelösung eingesetzt werden [58]. Die häufige Verwendung bestimmter organischer Polymerharze als Trägermaterial der Hydroxykomponenten erlaubte keinen Einsatz der erhaltenen Festphase in der HPLC [60]. Mit der Fixierung von Catecholen auf dem Kieselgel soll eine Festphase entwickelt werden, die eine gute Sorptionsfähigkeit für Bor besitzt und die die Elution mit einem möglichst kleinen Eluatvolumen ermöglicht. Somit soll ein hoher Anreicherungsfaktor erreicht werden, und damit Borkonzentrationen im Eluat, die für die quantitative Borbestimmung mit der FAES ausreichend sind. Der zu bearbeitende Konzentrationsbereich soll die Bestimmung von Bor mindestens ab Konzentrationen von 0,1 mg/L erlauben, so daß sich nach dem zu entwickelnden Verfahren sowohl Trinkwasser als auch Abwasser untersuchen lassen. Als Vergleich für die zu entwickelnde Festphase dient Amberlite IRA-743, welches speziell als Festphase zur selektiven Boranreicherung kommerziell erhältlich ist. Die Aufnahme von IR-Spektren zeigt, daß diese Festphase auf einer Polystyrolmatrix basiert, die durch Funktionalisierung Hydroxygruppen zur Borfixierung trägt.

## **2.1 Modifikation des Kieselgels**

Die Modifikation von Kieselgelen wird schon seit mehreren Jahrzehnten zur Verbesserung chromatographischer Eigenschaften stationärer Phasen genutzt. Dabei wurden im Lauf der Zeit zwei unterschiedliche Verfahrensweisen der Vorbehandlung der zu modifizierenden Kieselgele entwickelt. Auf der einen Seite dient eine vollständig hydratisierte Kieselgeloberfläche als Grundlage. Um dieses Ziel zu erreichen, wird das Kieselgel beispielsweise in konzentrierten Säuren unter Rückfluß erhitzt [61 - 66, 69]. Andere vertreten die Ansicht, daß die beste Belegung des Kieselgels nur mit einer vollständig dehydratisierten Oberfläche zu erreichen ist. Dazu wird das Kieselgel bei hohen Temperaturen desaktiviert. Die Modifikation des Kieselgels mit Silanen erfolgt anschließend in einer ausgeheizten Glasampulle bei ca. 350°C [67 - 72].

Die Oberfläche der Kieselgele ist leicht und reversibel dehydratisierbar, da zwei benachbarte Silanolgruppen unter Verlust von Wasser bereitwillig in eine Siloxanbindung zu überführen sind; und ebenso läßt sich eine Siloxangruppe zu zwei Silanolen hydrolysieren. Aufgrund dieser Neigung des Kieselgels, die Oberflächenkonfiguration zu wechseln, wird es auch als „lebendes Polymer“ bezeichnet [73]. Da die Dehydratation reversibel ist, solange das Kieselgel nicht bis zu dem Punkt erhitzt wurde, wo es seine Struktur ändert, ist ein trockener jedoch vollständig hydroxylierter Zustand praktisch nicht zu realisieren (siehe **Abb. 2**). Um dennoch reproduzierbare Bedingungen zu erhalten, wurde das mit konzentrierter Salzsäure behandelte und anschließend neutral gewaschene Kieselgel bei 110°C zur Entfernung von Wasser im Hochvakuum einen Tag getrocknet [74].



**Abb. 2**      Dehydratation und Dehydroxylation der Kieselgeloberfläche [70]

Danach wird von der Arbeitsgruppe Sebastian die Einführung einer Spacergruppe zwischen der Kieselgeloberfläche und der funktionellen Gruppe zur Verbesserung der Stabilität der gewünschten Festphase empfohlen [75]. Die Fixierung des Spacers auf der Kieselgeloberfläche erfolgte wie schon bei früheren entsprechenden Umsetzungen im Arbeitskreis Haupt durch Erwärmen des jeweils vorbehandelten Kieselgels (Tab. 2-1) mit dem Spacer 3-Aminopropyltriethoxysilan in Toluol [76 - 79]. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß Untersuchungen von Mingalyov et. al. [80, 81] mit einer modifizierten Methode in der Spacerfixierung keine entscheidende Verbesserung ergaben (vgl. Kap. 3.3.2).

Die Charakterisierung des Umfangs der Spaceraufnahme des Kieselgels erfolgte durch Elementaranalyse vom Kohlenstoffgehalt. Dabei wurde mit Hilfe der Hemetsberger-Gleichung [82] der gefundene Kohlenstoffgehalt [%] in die Oberflächenbelegung  $\alpha$  des Kieselgels in mmol/g umgerechnet:

$$\alpha = \% C / 1,2 \cdot C_N \quad \text{Gl. 1}$$

mit

$C_N$  = Zahl der Kohlenstoffatome.

Nach dem gleichen Autor läßt sich die Oberflächenbelegung in  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  durch die folgende Gleichung abschätzen:

$$A = \alpha / \{ 1000 - (\% C \cdot M/C_N \cdot 1,2)b \} \quad \text{Gl. 2}$$

mit

$M$  = Molmasse des Spacers

$b$  = Oberfläche des Kieselgels in  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Beide Formelansätze berücksichtigen eine bifunktionelle Reaktion der Silane, d. h. zwei der drei vorhandenen Ethoxygruppen haben mit den Silanolgruppen der Kieselgeloberfläche reagiert.

Weiterhin läßt sich mit diesen Daten der mittlere Flächenbedarf  $D$  ( $\text{nm}^2/\text{Molekül}$ ) eines Liganden an der Oberfläche dieses Trägermaterials abschätzen:

$$D = 10 / A \cdot 6,023 \quad \text{Gl. 3}$$

Aus den erhaltenen Daten der Elementaranalyse ergaben sich für die verschiedenen untersuchten Kieselgele folgende erreichte Belegung (siehe **Tab. 2-1**):

**Tab. 2-1** Berechnete Daten aus der Elementaranalyse

<b>Kieselgel</b>	<b>Oberfläche</b> [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	<b>C</b> [%]	<b><math>\alpha</math></b> [mmol/g]	<b>A</b> [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ]	<b>D</b> [ $\text{nm}^2/\text{Molekül}$ ]
Kieselgel Si 60 40 – 63 $\mu\text{m}$	500	4,97	1,38	1,57	1,06
LiChroprep Si 60 40 – 63 $\mu\text{m}$	500	5,54	1,54	1,74	0,95

**Tab. 2-1** Fortsetzung

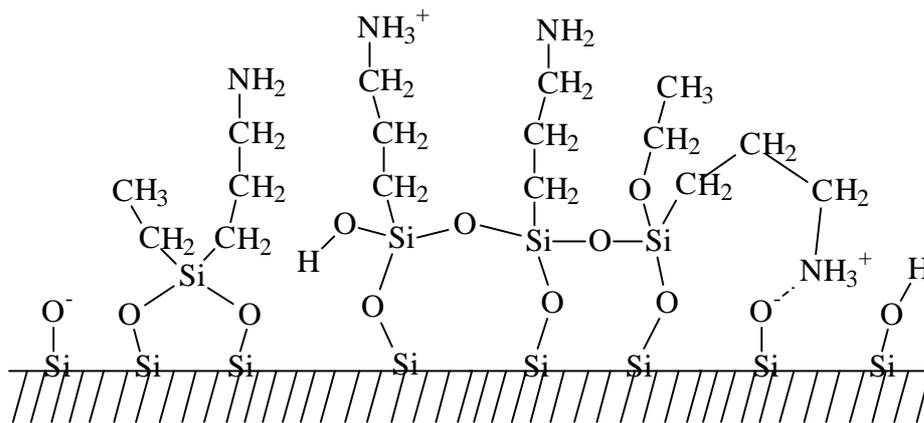
<b>Kieselgel</b>	<b>Oberfläche</b> [m <sup>2</sup> /g]	<b>C</b> [%]	<b>α</b> [mmol/g]	<b>A</b> [μmol/m <sup>2</sup> ]	<b>D</b> [nm <sup>2</sup> / Molekül]
LiChrosorb Si 100 10 μm	500	5,79	1,61	1,83	0,91
LiChrospher Si 100 20 μm	300	4,74	1,32	1,4	1,18

Zur Sicherung der Reproduzierbarkeit der Belegungen wurde stets nur Kieselgel aus einer Charge verwendet. Die aus den Daten der Elementaranalyse ermittelten angegebenen Werte sind Durchschnittswerte. Einzelne Werte von dargestellten Phasen ändern sich in Ausnahmefällen bis zu 1 % bei Verwendung von Kieselgel aus dem gleichen Herstellungsprozeß. Dafür spricht auch, daß kommerziell erhältliche Kieselgele und alkylgebundene Festphasen (z. B. LiChroprep RP-18) in ihren Trennleistungen variieren. Daraus ergibt sich auch, daß nur Kieselgele aus einem Herstellungsprozeß gleiche physikalischen Eigenschaften (Größe der Oberfläche, Porendurchmesser und Porenvolumen) besitzen [74].

Aus der Tabelle 2-1 ist ersichtlich, daß für die Modifizierung verschiedene Kieselgele herangezogen wurden. Hiervon ist das Kieselgel Si 60 ein universell einsetzbares Kieselgel für die Aufreinigung unterschiedlichster Produkte zum Beispiel durch „Flash-Chromatographie“. Es hat einen neutralen pH-Wert und einen Eisen- und Chloridgehalt unter 0,02 %. Das ebenfalls untersuchte gebrochene Kieselgel LiChroprep ist für präparative Hochleistungstrennungen geeignet. LiChroprep Kieselgele sind besonders eng klassierte Sorbentien für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie. Das Handelsprodukt LiChrosorb besteht ebenfalls aus total porösen, gebrochenen Teilchen, die auch eine enge Größenverteilung aufweisen und deren routinegerechte Reproduzierbarkeit allerdings nur durch Großansätze der Chargen gewährleistet wird. Ebenfalls total porös und eng klassiert, jedoch kugelförmig sind schließlich die Teilchen des Kieselgels LiChrospher. Sie haben eine hohe Stabilität, sind einfach füllbar mit optimaler Packungsdichte und sehr guter Permeabilität [108]. Die aufgeführten Oberflächengrößen entsprechen den

vom Hersteller angegebenen Werten. Die Belegung der Kieselgeloberfläche mit Silanolgruppen beträgt laut Hersteller für jedes der verwendeten Kieselgele  $8,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ .

Die in der Elementaranalyse erhaltenen Werte für den Kohlenstoffgehalt der modifizierten Kieselgele und die daraus berechneten Belegungen der Kieselgele mit Spacermolekülen stimmen mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen überein [76, 77, 83 - 85]. Die - gemessen an der Menge der reaktiven Silanolgruppen auf der Oberfläche - nur geringe Belegung der Kieselgele wird mit der sterischen Beanspruchung der zu fixierenden Gruppen erklärt. Nach Brust et.al. [85] beträgt der Platzbedarf der 3-Aminopropylkette ca.  $55 \text{ \AA}^2$ , so daß keine vollständige Belegung aller vorhandenen Silanolgruppen mit dem Spacer gelingen kann. Das Spacermolekül ist zudem in der Lage, sowohl eine einfache, aber auch eine doppelte oder dreifache Bindung zur Kieselgeloberfläche auszubilden. Nach Untersuchungen von Engelhardt [84] bildet das Spacermolekül im Durchschnitt 1,8 Bindungen aus. Die Verwendung trifunktioneller Silane führt bei der anschließenden Hydrolyse bei der Reinigung des Kieselgels zur Bildung neuer aktiver Hydroxylgruppen aus den verbliebenen Ethoxygruppen des Silans (siehe **Abb. 3**).



**Abb. 3** Mögliche Spezies auf der Oberfläche eines Aminopropyl-modifizierten Kieselgels nach Albert et. al. [86]

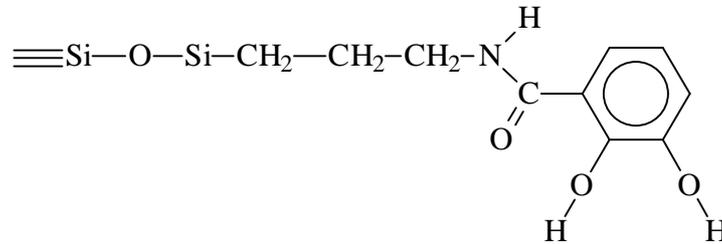
Um festzustellen, inwieweit die auf dem spacermodifizierten Kieselgel vorhandenen reaktiven Zentren die Boraufnahme beeinflussen, wurde in einem Batch-Versuch die entsprechende Boraufnahme einer so modifizierten Kieselgelphase (Kieselgel Si 60, 40 - 63  $\mu\text{m}$ ) untersucht. Um die Untersuchungen mit bereits früher im Arbeitskreis durchgeführten Arbeiten [111] vergleichen zu können, wurden identische Bedingungen eingehalten. Dafür wurden dreimal je 100 mg des spacerfixierten Kieselgels Si 60 in 25 mL einer natriumphosphatgepufferten Lösung mit pH 7,8 und 0,2 mg/L B für eine Stunde geschüttelt. Die Lösungen wurden anschließend abfiltriert und der Borgehalt mit Azomethin-H als Reagenz entsprechend der Versuchsvorschrift ermittelt [17]. Es konnte keine Abnahme der Borkonzentration festgestellt werden.

### **2.1.1 Fixierung des Catechols**

Die Fixierung des Catechols erfolgte im Arbeitskreis Haupt bisher durch die Reaktion des 2,3-Dimethoxybenzoesäurechlorids bzw. des 2,3-Dioxosulfinylbenzoylchlorids mit der Aminfunktion des Spacers [87]. Eine Modifikation dieser Reaktion war die Bildung der Amidbindung aus dem Amin und der 2,3-Dimethoxybenzoesäure mit Hilfe von Dicyclohexylcarbodiimid [79]. Als weitere Verbesserung wurden Trimethylsilylether als Schutzgruppe in das Catechol eingeführt. Die Silylierung der eingesetzten 2,3-Dihydroxybenzoesäure erfolgte nach einem Verfahren von Welsch und Frank [88]. Anschließend wurde der entstandene 2,3-Bis(trimethylsilylether)-benzoesäuretrimethylsilylester mit Thionylchlorid entsprechend der Methode von Weitl und Raymond zum Säurechlorid umgesetzt (s. S. 80) [89].

Zur Fixierung des Catechols wurde eine Amidbindung geknüpft. Dazu wurde das spacermodifizierte Kieselgel mit dem Säurechlorid in Triethylamin als Lösungsmittel und Protonenfänger umgesetzt. Da die Spacergruppe verknüpft mit dem Catechol einen Platzbedarf von ca. 300  $\text{Å}^2$  besitzt [85], kann nur ein Teil der Spacermoleküle mit dem Catechol verknüpft werden. Die Aminfunktionen der nicht umgesetzten Spacergruppen sollten das Anreicherungsverhalten der Festphase nicht stören, da Borsäure als harte

Lewissäure die ebenfalls harte Lewissäure Wasser der Aminfunktion vorzieht. Zudem zeigten die Voruntersuchungen keinen Einfluß des spacerfixierten Kieselgels auf die Borkonzentration von wäßrigen Lösungen (s. S. 15).



**Abb. 4** Struktur der funktionellen Gruppe

Bei der Fixierung des mit Trimethylsilylgruppen geschützten Catechols an die Aminfunktionen des spacermodifizierten Kieselgels ist ein weiterer Reaktionsschritt zur Entfernung der Schutzgruppen des Catechols nicht mehr notwendig, da bei der Aufarbeitung des Kieselgels nach dieser Catecholfixierung die Trimethylsilylgruppen abgespalten werden. Dieses bedeutet eine Verbesserung gegenüber dem Einsatz von Methylgruppen als Schutzgruppen, da zu ihrer Entfernung eine anschließende Umsetzung des catecholmodifizierten Kieselgels mit Bortribromid erfolgte [77, 79, 87]. Bei der Aufarbeitung dieses Reaktionsschrittes entstand Borsäure, die sofort mit den Catecholgruppen reagierte, so daß eine aufwendige Waschprozedur zur Reinigung des Kieselgels notwendig war. Die im Batch-Betrieb erreichten Boraufnahmen in **Tabelle 2-2** entsprechen den nach dem neuen Verfahren modifizierten Kieselgelen.

Um eine Gegenüberstellung zu ermöglichen, ist das beste Ergebnis der Boraufnahme nach dem zuvor verwendeten Verfahren [77, 79, 87] mit angegeben. Ebenfalls wurde die Untersuchung der Boraufnahme der kommerziell erhältlichen Festphase IRA-743 nach dem gleichen Verfahren wie unten beschrieben durchgeführt, da es als Material für die selektive Boranreicherung angeboten wird.

Zur Untersuchung der Boraufnahme der dargestellten Kieselgelmodifikationen wurden wiederum dreimal je 100 mg der Festphase für 1 h in 25 mL einer Lösung mit 0,2 mg/L B geschüttelt (vgl. Kap. 2.1). Für diese Lösungen wurden 20 mL Borlösung mit 0,25 mg/L B mit 5 mL Natriumphosphat-Pufferlösung (100 mmol/L Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) gemischt, so daß die erhaltenen Lösungen einen pH-Wert von 7,8 aufwiesen. Nach

Beendigung der Schüttelzeit wurden die Lösungen abfiltriert und mit Azomethin-H als Reagenz entsprechend der Vorschrift der Borgehalt der Lösungen ermittelt.

Aus den ermittelten Boraufnahmen läßt sich weiterhin nach Crompton [90] mit der folgenden Gleichung das Verteilungsverhältnis für das jeweilige Kieselgel errechnen.

$$K_d = \frac{\text{Konzentration des Bors auf dem Kieselgel (mol pro g)}}{\text{Konzentration des Bors in der Lösung (mol pro mL)}} \quad \text{Gl. 4}$$

Die erhaltenen Werte sind in der folgenden **Tabelle 2-2** aufgeführt.

**Tab. 2-2** Boraufnahme der catecholmodifizierten Kieselgele im stationären Betrieb, 100 % entsprechen insgesamt 10 µg B

Kieselgel	Boraufnahme [%]	Standardabweichung aus je 5 Versuchen	K <sub>d</sub>
Kieselgel Si 60	88,2 %	2,19 %	1969
LiChroprep Si 60	56,1 %	1,10 %	319
LiChrosorb Si 100	46,9 %	0,85 %	221
LiChrospher Si 100	79,8 %	0,72 %	988
Kieselgel Si 60 <sup>1)</sup>	41,8 %	9,27 %	180
IRA-743	72,8 %	4,48 %	669
Kieselgel Si 60 <sup>2)</sup>	89,2 %	4,23 %	2065

<sup>1)</sup> nach Mingalyov modifiziert

<sup>2)</sup> durch Amidbindung mit DCC und Schutzgruppenabspaltung mit Bortribromid dargestellt [77, 79, 87]

Die höchste Boraufnahme wurde mit dem Kieselgel Si 60 (40 - 63 µm) erreicht. Die Verwendung der für die Hochleistungschromatographie geeigneten Kieselgele erbrachte bei der untersuchten Boranreicherung im Fall von LiChroprep Si 60 (40 - 63 µm) und LiChrosorb Si 100 (10 µm) keine Verbesserung. Im Gegensatz dazu zeigt das sphärische Kieselgel LiChrospher Si 100 (20 µm) eine beinahe ebensogute Boraufnahme wie das Kieselgel Si 60 mit den höchsten erreichten Aufnahmewerten. Die nach dem Verfahren von Mingalyov et. al. dargestellte Festphase zeigt nur eine geringe Fähigkeit zur Boraufnahme. Die Methode stellt somit keine Verbesserung der

bisherigen Modifikation dar und findet bei den nachfolgenden Untersuchungen keine weitere Anwendung.

Die erreichten Boraufnahmen mit dem nach dem hier beschriebenen Verfahren modifizierten Kieselgel Si 60 entsprechen den Werten, die nach dem bisher im Arbeitskreis angewendeten Verfahren erreicht wurden (**Tab. 2-2**). Die erreichte Boraufnahme liegt im Fall von Kieselgel Si 60 und LiChrospher Si 100 über den erzielten Werten der Vergleichsphase Amberlite IRA-743.

Die Belegung der Festphase mit Catecholen kann nicht mehr aus der Hemetsberger-Gleichung berechnet werden, da aufgrund des Platzbedarfs des Catechols nicht alle Spacermoleküle mit Catechol belegt werden können und somit zusätzlich zu den catecholgebundenen Spacermolekülen auch weiterhin ungebundene Spacerfunktionen vorhanden sind. Die Hemetsberger-Gleichung berücksichtigt ihrerseits nur eine Spezies auf der Kieselgeloberfläche. Daher wurde eine Gleichung zur Berechnung des Catecholanteils auf der Festphase erstellt, um die absolute Belegung anzugeben [138]. Grundlage der folgenden Berechnungen sind die Ergebnisse aus der Elementaranalyse.

$$\% C = 100 \cdot m_C / m_{Si} \quad \text{Gl. 5}$$

Für spacerbelegtes Kieselgel gilt:  $m_C = m_{Sp}$

Für catecholbelegtes Kieselgel gilt:  $m_C = m_{Sp} + m_{Cat}$

$$m_{Sp} = M_m \cdot C_{Sp} \cdot n_{Sp} \quad \text{Gl. 6}$$

$$m_{Cat} = M_m \cdot C_{Cat} \cdot n_{Cat} \quad \text{Gl. 7}$$

mit

$m_C$  = gesamte Masse des Kohlenstoffs

$m_{Si}$  = Masse des Kieselgels

$m_{Sp}$  = Masse des Kohlenstoffs im Spacermolekül

$m_{Cat}$  = Masse des Kohlenstoffs im Catecholkolekül

$M_m$  = Molmasse des Kohlenstoffs

$n_{Sp}, n_{Cat}$  = Stoffmenge der Spacer-, Catecholkoleküle

$C_{Cat}, C_{Sp}$  = Zahl der Kohlenstoffatom im Catechol-, Spacermolekül

$\% C_{Cat}, \% C_{Sp}$  = gesamter Kohlenstoffgehalt aus der Elementaranalyse

$X$  = Verhältnis der Stoffmengen von Spacermolekülen zu Catecholkolekülen

Die Gleichungen für das spacerfixierte und das korrespondierende catechol-modifizierte Kieselgel werden in die Gleichung 5 eingesetzt. Da der prozentuale Kohlenstoffgehalt auf die Masse bezogen ist, können die beiden resultierenden Gleichungen miteinander ins Verhältnis gesetzt werden. Die erhaltene Gleichung wird aufgelöst, so daß sich daraus das Verhältnis aus Stoffmenge des Spacers zu Stoffmenge des Catechols ergibt.

$$\% C_{\text{cat}} / \% C_{\text{Sp}} = [M_m \cdot (C_{\text{Sp}} \cdot n_{\text{Sp}} + C_{\text{cat}} \cdot n_{\text{Cat}}) \cdot m_{\text{Si}}] / [m_{\text{Si}} \cdot M_m \cdot C_{\text{Sp}} \cdot n_{\text{Sp}}] \quad \text{Gl. 8}$$

$$n_{\text{Sp}} / n_{\text{Cat}} = [C_{\text{Cat}} : C_{\text{Sp}}] / [(\% C_{\text{Cat}} : \% C_{\text{Sp}}) - 1] = X \quad \text{Gl. 9}$$

$$n_{\text{Cat}} = n_{\text{Sp}} / X \quad \text{Gl. 10}$$

Aus diesen Gleichungen läßt sich die Belegung der Festphase mit Catecholen in mmol/g errechnen, wobei folgende Werte erhalten werden (**Tab. 2-3**):

**Tab. 2-3** Belegung der modifizierten Kieselgele mit Catechol

Kieselgel	C <sub>Sp</sub> [%]	C <sub>cat</sub> [%]	X	n <sub>Cat</sub> [mmol/g]
Kieselgel Si 60 40 - 63 µm	5,97	7,54	8,87	0,16
LiChroprep Si 60 40 - 63 µm	5,54	7,10	8,29	0,19
LiChrosorb Si 100 10 µm	5,79	6,67	15,35	0,11
LiChrospher Si 100 20 µm	4,74	5,97	8,99	0,15

Aus den Daten der **Tabellen 2-2** und **2-3** ist ersichtlich, daß die dargestellten Festphasen mit der höchsten Boraufnahme (Kieselgel Si 60, LiChrospher Si 100) nicht diejenigen mit der höchsten Belegung an Catechol sind. Es zeigt sich deutlich, daß die Konzentration an funktionellen Gruppen auf dem Kieselgel nicht allein für die Boraufnahme ausschlaggebend sein kann. Wenn ein solcher Ionenaustausch im Batch-Verfahren ausgeführt wird, beginnt die Austauschreaktion sofort bei Zugabe des Kieselgels zu der Lösung. Es vergeht jedoch eine gewisse Zeit, bis der

Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die Untersuchung solcher Reaktionen zeigt, daß die Austauschraten von System zu System wechseln. Dabei kann die Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung von Sekundenbruchteilen bis zu Tagen oder in Extremfällen Monaten betragen. Nach Untersuchungen von Crompton [90] führen die folgenden Faktoren im allgemeinen zu einer Erhöhung der Reaktivität:

- (a) eine kleine Partikelgröße der Festphase,
- (b) eine effiziente Mischung der Festphase mit der Lösung,
- (c) eine hohe Konzentration der Lösung,
- (d) eine hohe Temperatur,
- (e) Größe/Radius, Ladung und Hydratisierung der Ionen.

Solche Ionenaustauschreaktionen sind meist langsamer als Reaktionen zwischen Elektrolyten in Lösung. Diese Verzögerungen können zufriedenstellend mit der größeren Zeit erklärt werden, die notwendig ist, damit die Ionen aus der umgebenden Lösung zu den funktionellen Gruppen der Festphase diffundieren können. Der Austausch ist somit eine Transport-kontrollierte Reaktion. Von den aufgeführten Faktoren erleichtern (a) bis (e) den Transport der Ionen zu den funktionellen Gruppen der Festphase.

Die Boraufnahmen der modifizierten Kieselgele sind nicht von vorhandenen Partikelgrößen abhängig. Die Verwendung sehr feinkörniger Kieselgele wie LiChrosorb Si 100 (10 µm) führt zu keinem verbesserten Ergebnis. Die Faktoren (c) bis (e) sind für alle Kieselgele in den Batch-Untersuchungen gleich. Die guten Ergebnisse der verwendeten Festphasen Kieselgel Si 60 und LiChrospher Si 100 ergeben sich aus einer sehr guten Verteilung der catecholischen Festphase in der wässrigen Borsäurelösung. Bei diesen Festphasen ist bei Zugabe des Kieselgels zu der Lösung weder ein Aufschwimmen noch ein Zusammenballen des Kieselgels zu beobachten, wie es bei der weniger polaren Festphase LiChrorep Si 60 festzustellen war.

### 2.1.2 Endcapping des Kieselgels

Verschiedene Autoren [74, 83, 85, 88, 91] stellen eine Verschlechterung der Trennleistungen modifizierter Kieselgele durch freie Silanolgruppen fest, da diese mit allen Verbindungen interagieren können, die in der Lage sind, sie zu erreichen. Die Reaktivität und Acidität der freien Silanole kann bei chromatographischen Arbeiten zu einer unvorhersehbaren Änderung der Retentionszeit oder zur Verbreiterung des Signals einer zu untersuchenden Substanz führen, da durch Wechselwirkungen der freien Silanole sowohl mit dem Lösemittel als auch mit dem Analyten die Spezifität des modifizierten Kieselgels herabgesetzt wird. Um diese Nachteile zu umgehen, wird von vielen Autoren ein Endcapping der verbliebenen freien Silanole vorgeschlagen. Dazu wird das Kieselgel nach der Spacerfixierung mit einem Silylierungsreagenz umgesetzt, um den Wasserstoff der freien Silanole durch Trimethylsilylgruppen zu ersetzen. Als Silylierungsreagenzien werden überwiegend Hexamethyldisilazan und Trimethylchlorsilan verwendet. Die Mischung aus dem Kieselgel und dem Reagenz wird unter Rückfluß gekocht. Da das spacerfixierte Kieselgel zum Endcappen eingesetzt wurde, wurde als Silylierungsreagenz Trimethylchlorsilan verwendet, da es einen niedrigeren Siedepunkt als Hexamethyldisilazan besitzt. Anschließend an diese Umsetzung erfolgte wie bei den anderen Kieselgelen die Fixierung des Catechols. Die Boraufnahme des so modifizierten Kieselgels, die entsprechend den vorherigen Untersuchungen in 25 mL einer Natriumphosphat-gepufferten Lösung mit 0,2 mg/L B durchgeführt wurde, war geringer als bei dem entsprechenden Kieselgel ohne Endcapping. Ein weiterer Einfluß auf die Boraufnahme und -elution konnte nicht beobachtet werden.

**Tab. 2-4** Boraufnahme des Kieselgels Si 60 mit und ohne Endcapping, 100% entsprechen insgesamt 10 µg B

<b>Kieselgel Si 60 (40 - 63 µm)</b>	<b>Boraufnahme aus Batch-Versuchen</b> (N = 5)
ohne Endcapping	88,2 % ± 2,19 %
mit Endcapping	60,2 % ± 3,55 %

Die Kieselgeloberfläche wird durch die Behandlung hydrophober und damit schwerer durch die wäßrigen Lösungen benetzbar, so daß der Kontakt der Borsäure mit den Catecholen verringert wird. Bei der Fixierung des Spacers 3-Aminopropyltriethoxysilan reagieren vor allem die stärker aciden isolierten freien Silanolgruppen auf der Kieselgeloberfläche mit dem Spacer. Die weniger reaktiven freien Silanolgruppen, die Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Silanolen besitzen, bleiben erhalten und werden beim anschließenden Endcapping in Trimethylsiloxane überführt. Köhler et. al. [83] ermittelten, daß solche Gruppen der Festphasen nach dem Endcapping durch Nachbargruppeneffekte hydrolyseempfindlich sind. Zusätzlich wurde festgestellt, daß stets freie Silanolgruppen auf der Kieselgeloberfläche bestehen bleiben. Selbst nach eigentlich quantitativem Endcapping konnten immer noch freie Silanole nachgewiesen werden. Da sich bezüglich der Boranreicherung kein Vorteil für ein Endcapping des Kieselgels ergab (**Tab. 2-4**), wird dieser Weg nicht weiter verfolgt.

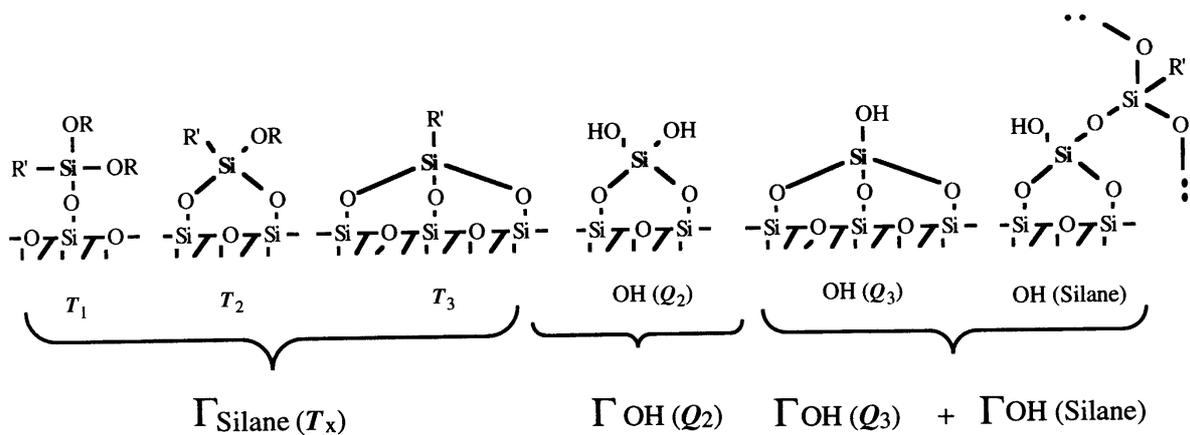
## **2.2 <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR**

Die <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR-Spektroskopie hat in den letzten Jahren vermehrt Einzug in die Charakterisierung von Kieselgelen sowie modifizierten Kieselgelen gehalten. Die unterschiedlichen Umgebungen der verschiedenen Siliciumgruppierungen, die wie folgt benannt werden, führen zu charakteristischen chemischen Verschiebungen im NMR-Spektrum.

Es ergeben sich jedoch auch die typischen Probleme der NMR-Festkörper-Spektroskopie: Für Einkristalle können zwar scharfe Signale erhalten werden, deren chemische Verschiebung ihrer Orientierung im Feld entsprechen; für polykristalline Proben erhält man hingegen einen Bereich chemischer Verschiebungen, verursacht durch die Verteilung der Orientierungen. Diese ergeben ein breites Signal, wobei ein Signal von 10 ppm hier schon als schmal gilt. In Feststoffen ergeben sowohl die Dipol-

Dipol-Kopplungen als auch die Anisotropie der chemischen Verschiebung eine Winkelabhängigkeit, die sich mit  $3 \cos^2\theta - 1$  beschreiben läßt. Mit  $\theta = 54^\circ 44'$  ergibt sich  $3 \cos^2\theta - 1 = 0$ . Dieser Winkel entspricht dem magischen Winkel, um den die Probe während der Messung rotiert (magic angle spinning, MAS) [93].

Eine weitere Verbesserung der Spektren durch eine Intensivierung der Anregung erhält man durch "cross polarization" (CP), so daß insgesamt CPMAS-Spektren gemessen werden.



**Abb. 5**      Mögliche Spezies auf der Kieselgeloberfläche [92]

Für die unterschiedlichen Siliciumgruppierungen (s. **Abb. 5**) ergeben sich die folgenden Signallagen in den Spektren:

$Q_2 \approx 90$  ppm (geminale Silanole)

$Q_3 \approx 100,5$  ppm (vicinale Silanole)

$Q_4 \approx 109$  ppm (Siloxane)

$T_1 \approx 58$  ppm

$T_2 \approx 66$  ppm

$M \approx 12,5$  ppm

Diese Meßwerte stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein [86, 94 - 96]. Das große Interesse an der genauen Charakterisierung von modifizierten und unmodifizierten Kieselgelen führte seitens J. Brosse und Mitarbeitern zu der Entwicklung einer mathematischen Auswertung der erhaltenen NMR-Spektren [92]. Aufgrund der entwickelten Formeln kann eine annähernd quantitative Auswertung der

erhaltenen Daten erfolgen. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß nur 4,67 % der vorhandenen Siliciumkerne NMR-aktiv sind [1]. Außerdem berücksichtigen die Gleichungen nur die primäre Reaktion des Kieselgels mit dem Silan. Sekundäre Reaktionen wie z. B. die Reaktionen zwischen benachbarten Alkoxygruppen oder Hydrolysereaktionen fließen in die Berechnungen nicht mit ein, so daß die erhaltenen Ergebnisse nur Hinweise geben können. Weiterhin können die erhaltenen Signale nur mit angenäherten Gausskurven ausgewertet werden, wobei erschwerend hinzukommt, daß die Signale miteinander oft überlappen, so daß die Genauigkeit der Flächenauswertung erschwert ist. Dies zeigt sich auch im Vergleich der so erhaltenen berechneten Ergebnisse mit den Daten aus der Elementaranalyse.

**Tab. 2-5** Berechnete Belegung des modifizierten Kieselgels Si 60 (40 - 63 µm) aus den Daten der <sup>29</sup>Si-CPMAS-Spektren

	in Salzsäure gereinigtes Kieselgel	Kieselgel Si 60 mit Spacer	Kieselgel Si 60 mit Spacer und Catechol	Kieselgels Si 60 mit Spacer, Endcapping und Catechol
$\Gamma_{\text{OH}(Q_2)}$	1,06	—	—	—
$\Gamma_{\text{OH}(Q_3)}$	7,24	3,9 (46)	5,16 (29)	3,45 (52)
$\Gamma_{\text{Silan (T1)}}$	—	1,6 (70)	1,0 (65)	1,4 (65)
$\Gamma_{\text{Silan (T2)}}$	—	1,4 (30)	1,07 (35)	1,52 (35)
$n_{\text{graft}}$	—	2,3	1,54	2,16
$\Gamma_{\text{Silan M}}$	—	—	—	0,39

In der **Tabelle 2-5** beschreiben  $\Gamma_{\text{OH}(Q_x)}$  und  $\Gamma_{\text{Silan}(T_x)}$  die Konzentration der Silanolgruppen im Kieselgel in  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Die Zahlen in Klammern beschreiben in Prozent den Anteil der  $Q_2$ - und  $Q_3$ -Gruppen die abreagiert haben, bzw. für  $T_1$  und  $T_2$  die prozentualen Verhältnisse dieser zwei Gruppierungen zueinander.  $n_{\text{graft}}$  beschreibt die aus diesen Daten ermittelte Belegung des Kieselgels in  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ .

Die Daten wurden aus den  $^{29}\text{Si}$ -CPMAS-NMR-Spektren gewonnen. Dabei wurden die Flächen aller Silanole (geminale, vicinale) und der Gruppierungen ( $T_1$ ,  $T_2$ , M), die zuvor als Silanol vorlagen, gleich den  $8,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  OH-Gruppen des reinen Kieselgels gesetzt. Die Belegung des Kieselgels aus diesen Daten berechnet sich nach

$$n_{\text{graft}} = \Gamma_{\text{Silan}(T_1)} + \frac{1}{2} \Gamma_{\text{Silan}(T_2)} \quad \text{Gl. 11}$$

Aus dem NMR-Spektrum des eingesetzten Kieselgels Si 60 (40 - 63  $\mu\text{m}$ ) wird ersichtlich, daß die Festphase vorzugsweise aus vicinalen Silanolen besteht. Dazu kommen eine wesentlich kleinere Anzahl geminaler Silanole und die Siloxane. Aus den folgenden Spektren läßt sich entnehmen, daß bei der Fixierung des Spacers auf der Kieselgeloberfläche nur ein oder zwei funktionelle Gruppen des Spacers mit den Silanolen reagiert haben. Dies sind in erster Linie geminale Silanole, die sich nach der Spacerfixierung nicht mehr im Kieselgel nachweisen lassen. Gleichzeitig ist der Anteil der Siloxane stark angestiegen, entsprechend der mit dem Spacer umgesetzten vicinalen Silanole. Durch die Umsetzung mit dem Catechol steigt der Anteil der vicinalen Silanole, bei sinkender Belegung mit  $T_1$ - und  $T_2$ -Gruppen, wieder an. Gleichzeitig ist der Anteil an Siloxanen gesunken. Als Ursache für diesen Verlauf ist denkbar, daß das Catechol entweder in der Lage ist, Siloxane zu vicinalen Silanolen zu spalten, oder daß es einen Teil der Spacergruppen wieder vom Kieselgel ablösen kann. Als weitere Möglichkeit muß auch die Hydrolyse von Spacergruppen bei den sich anschließenden Reinigungsschritten in Betracht gezogen werden.

Nach dem Endcapping der Festphase bleibt der hohe Anteil an Siloxanen und die Belegung des Kieselgels mit dem Spacer nahezu unverändert erhalten. Die erfolgreiche Umsetzung des Kieselgels mit Trimethylchlorsilan läßt sich anhand des im NMR-Spektrum vorhandenen typischen Signals für die Trimethylsilylgruppierung feststellen. Da das Endcapping einen Reinigungsschritt mehr nötig macht, kann Hydrolyse bei der Aufarbeitung als Ursache für die starke Abnahme der Belegung nicht ausschlaggebend sein. Durch die Belegung der freien Silanole mit Trimethylsilylgruppen ist die Oberfläche dieses Kieselgels weitgehend abgeschirmt. Dadurch wird ein Zugang zur Oberfläche durch das mit dem Spacer verknüpfte Catechol wirksam blockiert. Bei der Festphase ohne Endcapping nimmt bei der Reaktion mit Catechol die Anzahl der

einfach fixierten Spacergruppen stärker als die der zweifach gebundenen ab. Nach den Ergebnissen der NMR-Untersuchungen scheint demzufolge das Catechol in der Lage zu sein, die Spacergruppen von der Kieselgeloberfläche zu verdrängen.

### 2.2.1 Vergleich der Belegungsdaten

Es wurden drei verschiedene Methoden angewandt, um die Belegung der modifizierten Kieselgele zu ermitteln: Elementaranalyse, die Adsorption von Methylrot aus benzolischer Lösung (Kap. 3.1) und  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Untersuchungen. Mit der Methylrotadsorption und der NMR-Untersuchung konnte dabei jede Modifikationsstufe des Kieselgels untersucht werden. Stellvertretend für die unterschiedlichen eingesetzten Kieselgele wurden die erhaltenen Daten für Methylrot und die Elementaranalyse nur für das Kieselgel Si 60 angegeben, da die untersuchten Kieselgele sich alle ähnlich verhalten. Es wurden die folgenden Daten für das Kieselgel Si 60 (40 - 63  $\mu\text{m}$ ) ermittelt:

**Tab. 2-6** Vergleich der erhaltenen Daten für Kieselgel, jeweils für 1 g Kieselgel berechnet

<b>Kieselgel-modifikation</b>	<b>Methylrot-adsorption</b>	<b>Belegung nach <math>^{29}\text{Si}</math>-Festkörper-NMR</b>	<b>Belegung nach Hemetsberger</b>
unmodifiziert	4,77 $\mu\text{mol}$ Methylrot	————	————
Spacer	2,66 $\mu\text{mol}$ Methylrot	1,16 mmol	1,40 mmol
Spacer und Catechol	1,58 $\mu\text{mol}$ Methylrot	0,76 mmol	1,56 mmol
Spacer, Catechol und Endcapping	0,62 $\mu\text{mol}$ Methylrot	1,08 mmol	2,20 mmol

Die Ergebnisse aus der Adsorptionsuntersuchung des Methylrots können nur die abnehmende Polarität der Oberfläche der untersuchten Kieselgele anzeigen, da das Methylrot an allen polaren Funktionalitäten der Oberfläche anbindet. Die höchste Polarität zeigt erwartungsgemäß das nicht modifizierte Kieselgel. Auf der Oberfläche dieses Kieselgels befinden sich 4,15 mmol/g freie Silanolgruppen, die Methylrot adsorbieren können (vgl. **Abb. 2**). Durch Belegung der Kieselgeloberfläche mit Spacermolekülen verringert sich die Polarität (vgl. **Abb. 3**), so daß das Kieselgel nur noch 56 % der zuvor ermittelten Methylrotaufnahme erreicht. Nach der Fixierung des Catechols nimmt die Adsorption von Methylrot trotz der polaren Hydroxygruppen des Catechols weiter ab. Das an den Spacer fixierte sperrige Catechol (ca. 300 Å<sup>2</sup>) vermindert den Zugang der Kieselgeloberfläche für Methylrot. Dieser Effekt wirkt sich stärker aus, als die Zunahme polarer Hydroxygruppen. Nach dem Endcapping der Kieselgeloberfläche und somit der Minimierung der Anzahl der freien Silanolgruppen auf dem Kieselgel, wird die geringste Methylrotadsorption festgestellt. Die Indikatormoleküle können nunmehr bis auf wenige verbliebene freie Silanolgruppen nur noch mit den Hydroxygruppen des Catechols reagieren.

Die Untersuchung der Kieselgelmodifikationen mit der <sup>29</sup>Si-CPMAS-Festkörper-NMR, die nur für das Kieselgel Si 60 erfolgte, konnte quantitativ nur die ungefähre Belegung des Kieselgels mit Spacermolekülen und die Bildung von Trimethylsiloxanen durch das Endcapping belegen (vgl. Kap. 2.2). Der Umfang der Fixierung der Catechole auf der spacermodifizierten Festphase ließ sich nur durch die Umrechnung der aus der Elementaranalyse erhaltenen Daten und durch die Ermittlung der Boraufnahmefähigkeit der hergestellten Festphase ermitteln (vgl. Kap. 2.1.1). Durch die Daten der Elementaranalyse kann auch besser als durch die NMR-Daten die Zunahme der Oberflächenbelegung des Kieselgels durch das Endcapping bestimmt werden (siehe **Tabellen 2-1** und **2-3**).

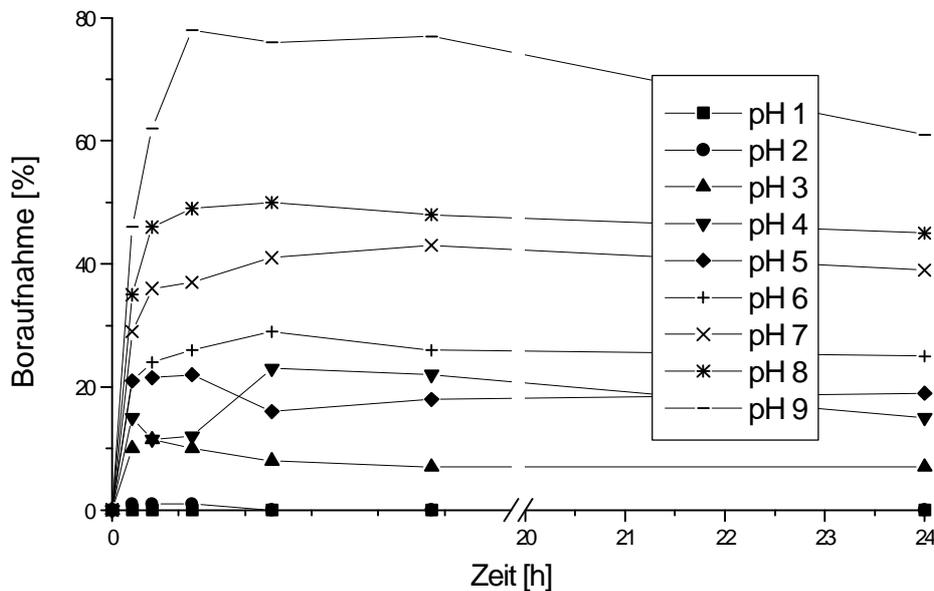
### **2.3 Untersuchung der Eigenschaften des modifizierten Kieselgels**

Für die Untersuchung der Eigenschaften der catecholmodifizierten Kieselgele wurde stellvertretend das Kieselgel Si 60 (40 - 63  $\mu\text{m}$ ) verwendet. Diese Festphase zeigte nach einer umfangreichen Reihe von Voruntersuchungen die höchste Boraufnahme und wird daher bei den nachfolgenden Messungen ausschließlich eingesetzt .

#### **2.3.1 pH-Abhängigkeit der Boraufnahme und -elution**

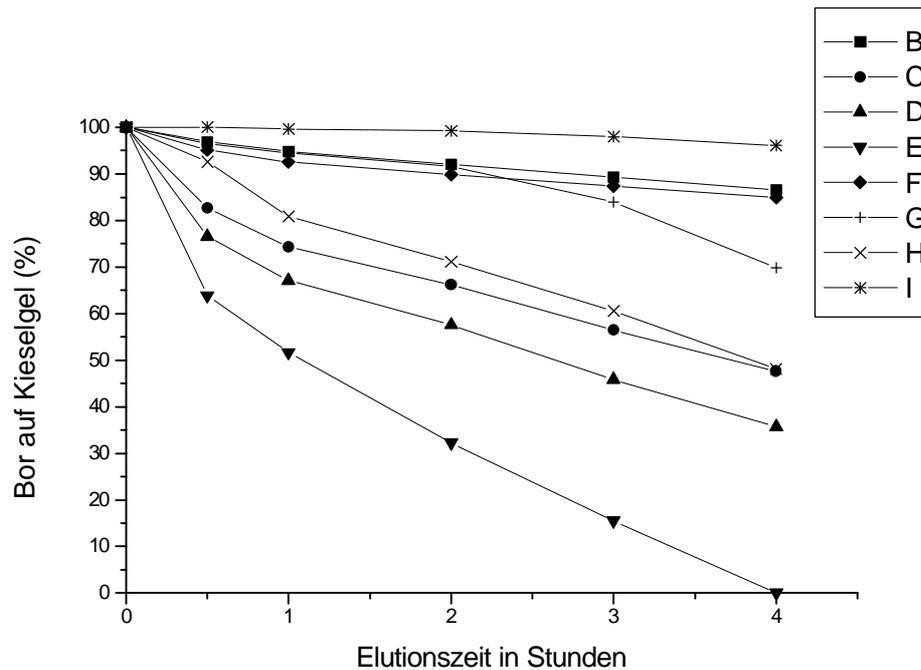
Für die Ermittlung der pH-Abhängigkeit der Boraufnahme durch das catecholmodifizierte Kieselgel wurden Batch-Untersuchungen durchgeführt [128], für welche je 50 mL einer Lösung von 10 mg/L B mit 1 mL 1 mol/L Salzsäure versetzt und mit 2 mol/L Ammoniaklösung auf den gewünschten pH-Wert zwischen 3 und 9 eingestellt wurden. Die Lösungen mit einem pH-Wert von 1 und 2 wurden nur mit 1 mol/L Salzsäure eingestellt. Diese Lösungen wurden mit jeweils 100 mg des catecholmodifizierten Kieselgels versetzt und insgesamt 24 h geschüttelt. Nach 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h und 24 h wurden Proben entnommen und der Borgehalt mit Azomethin-H bestimmt. Die Untersuchungen ergaben folgendes Ergebnis (**Abb. 6**):

Die Zunahme der Sorption des Bors mit steigendem pH-Wert ergibt sich aus der bevorzugten Reaktion des Catechols mit dem Tetrahydroxyboratanion (vgl. Kap. 2). Die Konzentration dieses Boratanions in der wässrigen Lösung ist ebenfalls pH-abhängig und steigt mit zunehmendem pH-Wert. Die Verwendung hoher pH-Werte zur Sorption des Bors auf der Festphase ist jedoch durch die Amidbindung, die zur Fixierung des Catechols an dem Spacer dient, eingeschränkt. Substituierte Amide können leicht hydrolysiert werden [124]. Bereits bei pH 9 wurde eine Gelbfärbung der erhaltenen Lösungen festgestellt. Die massenspektrometrische Untersuchung ergab, daß die Lösungen 2,3-Dihydroxybenzoesäure enthielten. Bei einem Wert von pH 8 hingegen ist keine 2,3-Dihydroxybenzoesäure in den Lösungen nachzuweisen.



**Abb. 6** pH-Abhängigkeit der Boraufnahme des catecholmodifizierten Kieselgels  
 Jeweils 50 mL einer Lösung von 10 mg/L B werden mit Salzsäure und Ammoniak auf pH-Werte von 1 bis 9 eingestellt und mit 100 mg modifiziertem Kieselgel geschüttelt.

Die Untersuchung des Elutionsverhaltens der Borsäure von dem catecholmodifizierten Kieselgel erfolgte ebenfalls in Batch-Untersuchungen [129]. Zunächst wurden je 100 mg des Kieselgels mit 20 mL einer Lösung mit insgesamt 1 mg B bei einem pH-Wert von 8 für 2 h geschüttelt. Das Kieselgel wurde über einen Faltenfilter abfiltriert. Durch mehrfaches Spülen des Schüttelgefäßes und des Filters wurde nicht-sorbiertes Bor möglichst quantitativ in einen 100 mL Meßkolben überführt. Nach dem Auffüllen des Meßkolbens wurde der Borgehalt der Lösung bestimmt und dadurch die Boraufnahme des Kieselgels ermittelt. Die Elutionsuntersuchungen erfolgten durch das Überführen der Proben in jeweils 50 mL verschiedener Lösungsmittel, die auf ihr Elutionsverhalten hin untersucht werden sollten, und Schütteln der Ansätze über 4 h. Nach 30 min, 1 h, 2 h, 3 h und 4 h wurden Proben entnommen und der Borgehalt der Lösung bestimmt.



**Abb. 7** Desorption von Borsäure durch verschiedene Lösungsmittel (Die mit Bor angereicherten Kieselgelproben werden in je 50 mL der verschiedenen Lösungsmittel überführt und diese Mischungen für insgesamt 4 h geschüttelt)

- B: Wasser
- C: 0,1 mol/L HCl
- D: 0,5 mol/L HCl
- E: 1 mol/L HCl
- F: Methanol
- G: 1 mol/L HCl, Methanol/Wasser 1:1 (v/v)
- H: 1 mol/L HCl, Methanol/Wasser 4:1 (v/v)
- I: Wasser mit NH<sub>3</sub> auf pH 9 eingestellt

Die Untersuchungen zeigen, daß eine wäßrige 1 molare Salzsäure die besten Ergebnisse erbringt (siehe **Tab. 3-3**). Obwohl der Einsatz von Methanol in Borlösungen zu einer Verbesserung der Nachweisgrenze mit der FAES führt, ergeben die Elutionsuntersuchungen der methanolischen Lösungen (F, G, H) für die Elution der Borsäure keine Eignung. Die nachträgliche Zugabe von Methanol zur Erhöhung des Meßsignals bei der FAES-Bestimmung führt aufgrund der Verdünnung der Lösung ebenfalls zu keiner Verbesserung.

Für die Versuche im dynamischen Betrieb wurden die Lösungen mit 2 mL pro Minute über die Säule gepumpt. Bei Durchflußgeschwindigkeiten ab 2,4 mL pro Minute

verringert sich die Sorptionsrate des Kieselgels, so daß auch die Wiederfindung geringer wird.

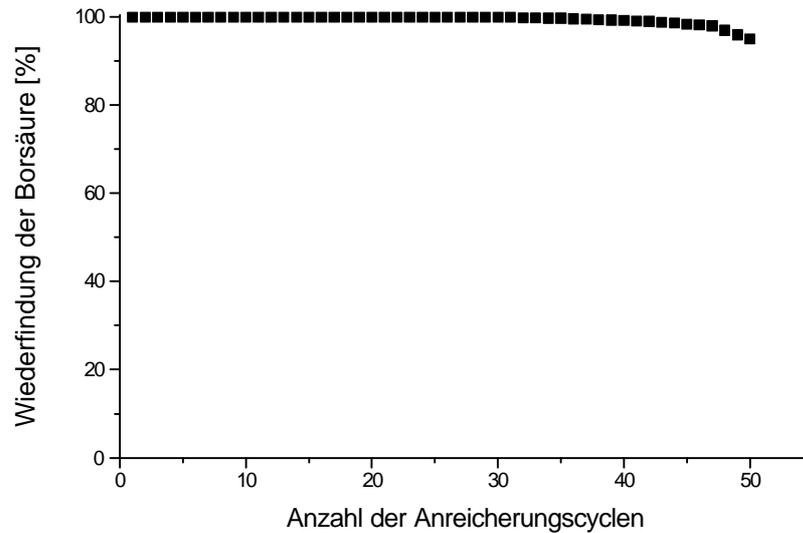
**Tab. 2-7** Boraufnahme im dynamischen Betrieb bei verschiedenen Flußraten

Je 50 mL einer Lösung mit 0,25 mg/L B wurden über eine Säule mit 200 mg modifiziertem Kieselgel geleitet. Die adsorbierte Borsäure wurde mit 1 mL 1 molarer Salzsäure eluiert und ihre Konzentration und die des Effluats mit Azomethin-H nach [17] bestimmt.

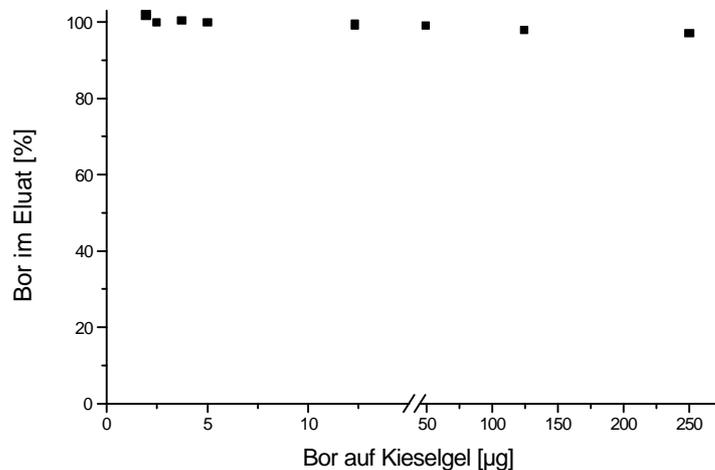
Flußrate [mL/min]	Boraufnahme [%]
1,0	99,9
1,5	100,1
2,0	99,9
2,2	97,8
2,4	91,2

Bei der Untersuchung von Standardlösungen (wäßrige Borlösungen) ließ sich eine Säule für 25 Anreicherungen verwenden, ohne daß eine Verschlechterung der Anreicherung festgestellt werden konnte (siehe **Abb. 8**).

Das Elutionsvolumen betrug 1 mL. Die Messungen zur Ermittlung des Elutionsvolumens zeigen, daß mit 1 mL 1 molarer Salzsäure bis zu 250 µg auf dem catecholmodifizierten Kieselgel sorbiertes Bor vollständig von der Festphase eluiert werden kann (siehe **Abb. 9**). Die Verwendung größerer Volumina ist nur bei der Bestimmung der maximalen Kapazität des Säulenmaterials notwendig.



**Abb. 8** Wiederholte Anreicherung von Bor (50 mL wässrige Lösung mit 0,25 mg/L B) und anschließende Elution mit 1 mL 1 mol/L Salzsäure auf einer Säule mit 200 mg modifiziertem Kieselgel



**Abb. 9** Wiederfindung der Borsäure im Eluat als Funktion sorbierter Borgehalte (Säule mit 200 mg modifiziertem Kieselgel, Elutionsvolumen: jeweils 1 mL 1 mol/L Salzsäure)

Da in den zu untersuchenden Wasserproben nur geringe Borkonzentrationen zu erwarten sind [5], bis maximal 0,5 mg/L im Ablaufwasser der Kläranlage, sollte ein

Elutionsvolumen von 1 mL für die Untersuchung von Realwasserproben ausreichend sein. Die Vergrößerung des Elutionsvolumens würde zu einem geringeren Anreicherungsfaktor bei gleichem Probenvolumen führen. Daher sollte das Elutionsvolumen nicht zu groß gewählt werden.

Die Ermittlung der nutzbaren Kapazität wurde mit einer Säule mit 200 mg des modifizierten Kieselgels durchgeführt. Es wurden dreimal jeweils 20 mL einer Lösung mit 100 mmol/L B, die einen pH-Wert von 8 hatte, über die Säule gegeben und mit 2 mL 1 mol/L Salzsäure eluiert. Die Bestimmung der Borsäurekonzentration des Eluats ergab unter diesen Bedingungen eine Borsorption von 0,65 mmol/g catecholmodifiziertem Kieselgel. Die Desorption mit 2 mL 1 mol/ Salzsäure ist vollständig, in weiteren 2 mL 1 mol/L Salzsäure, die über die Säule geleitet wurden, kann keine Borsäure mehr nachgewiesen werden.

Die noch folgenden Untersuchungen [Kap. 2.3.2] zu Störungen der FAES-Messung zeigen, daß für die Bestimmung der Borsäurekonzentration mit der Flammen-Atomemissionsspektrometrie der zusätzliche Einsatz eines Ionenaustauschers notwendig ist, da ein Großteil der in Realwasserproben aus Gewässern enthaltenen Metallkationen zu einer Beeinflussung der FAES-Messung führt. Aufgrund des Austausches der Kationen gegen Protonen wird der pH-Wert der zu untersuchenden Lösungen erniedrigt. Daher können die so erhaltenen Lösungen nicht direkt zur Sorption der Borsäure über die Festphase gegeben werden, sondern es muß ein Puffer verwendet werden. Der bisher eingesetzte Puffer Natriumhydrogen-phosphat kann aufgrund der erhaltenen hohen Konzentration von Natriumionen im Eluat nicht verwendet werden, da diese bei einer anschließenden Bestimmung der Borkonzentration mit der Flammen-Atomemissionsspektrometrie zu einer starken Beeinflussung des Meßsignals führen.

Es wurden folgende Puffersysteme eingesetzt:

- Einstellen des pH-Wertes der Lösung mit verdünnter Ammoniaklösung auf pH 8.
- 0,1 mol EDTA-di-Ammoniumsalz und 147 mmol Ammoniak auf 1 Liter, pH 8,25.
- 0,1 mol di-Ammoniumhydrogenphosphat, 4 mmol EDTA-di-Ammoniumsalz auf 1 Liter, pH 8,4.

- 0,2 mol di-Ammoniumhydrogenphosphat, 0,1 mol EDTA-di-Ammoniumsalz, 147 mmol Ammoniak auf 1 Liter, pH 8.
- 0,1 mol Ammoniumacetat, 4 mmol EDTA-di-Ammoniumsalz, 147 mmol Ammoniak auf 1 Liter, pH 8,1.
- 0,1 mol Ammoniak mit Salzsäure auf pH 8 eingestellt.
- 0,2 mol Tris-(hydroxymethyl-)aminomethan (TRIS), 0,1 mol EDTA-di-Ammoniumsalz auf 1 Liter mit 5 mol/L Salzsäure auf pH 8 eingestellt.
- 0,2 mol Triethanolamin, 0,1 mol EDTA-di-Ammoniumsalz auf 1 Liter mit 5 mol/L Salzsäure auf pH 8 eingestellt.

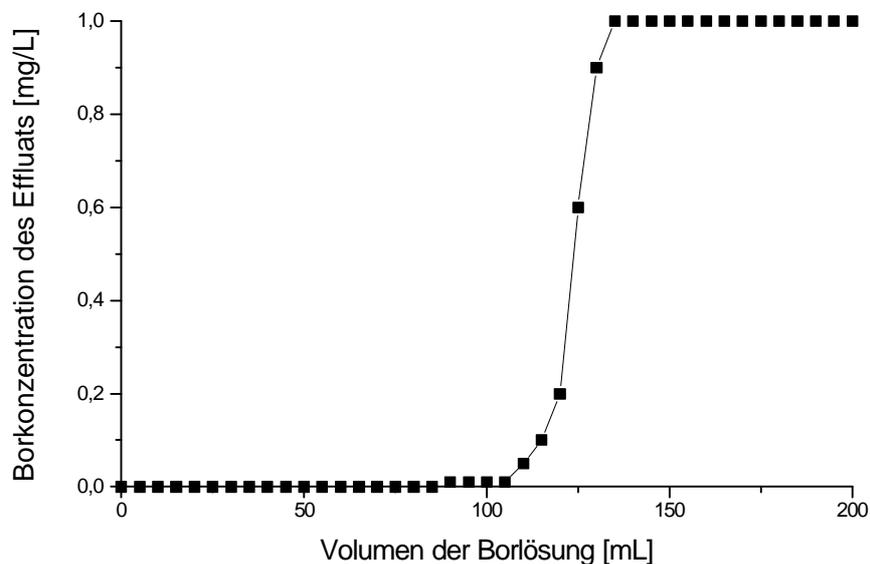
Die zu untersuchenden Lösungen wurden auf 50 mL Probenlösung mit 5 mL Pufferlösung versetzt. Die Puffersysteme mit Ammoniumacetat und Ammoniumchlorid und die Einstellung des pH-Wertes mit Ammoniak führen zu einer schnellen Kapazitätsabnahme der Säule, die sich bei der mehrmaligen Verwendung des Säulenmaterials stark bemerkbar macht. Die Puffer mit TRIS und Triethanolamin ergaben im Säulenversuch eine deutlich geringere Boraufnahme durch das catecholmodifizierte Kieselgel. Die besten Ergebnisse wurden bei der Verwendung von Phosphatpuffern, vor allem des höher konzentrierteren Puffers, erzielt.

Die Verwendung von Pufferlösungen führt allgemein zu einer starken Abnahme der praktischen Kapazität des catecholmodifizierten Kieselgels auf etwa 0,06 mmol/g. Dieser Effekt verstärkt sich noch in Säulenversuchen, wenn das Säulenmaterial vor der Sorption des Bors mit der Pufferlösung konditioniert wird. Um die Boraufnahme durch das modifizierte Kieselgel nicht weiter zu minimieren, wurde daher auf eine Konditionierung mit der Pufferlösung verzichtet und das Säulenmaterial ausschließlich mit bidestilliertem Wasser neutral gewaschen.

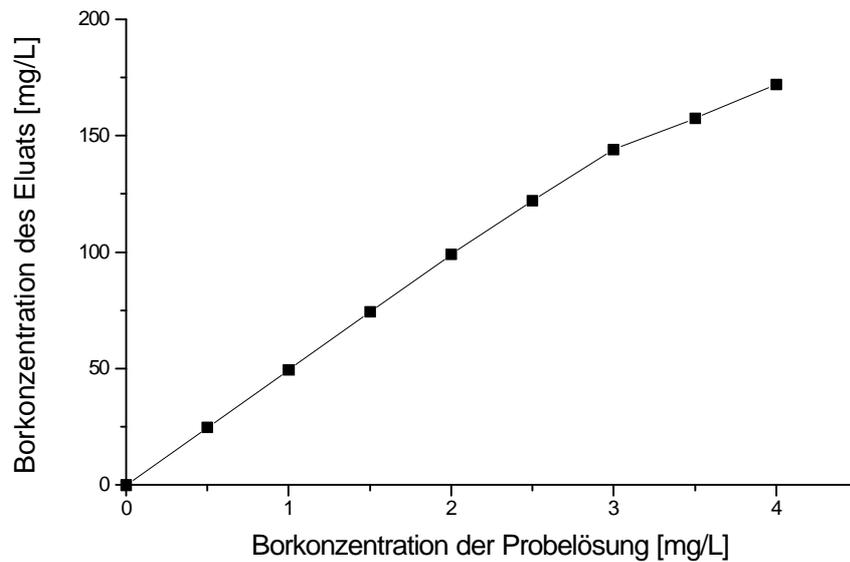
Zur Bestimmung der Durchbruchskurve einer Säule mit 200 mg catecholmodifiziertem Kieselgel wurde eine Lösung mit 1 mg/L B hergestellt, die zu 10 % einen Puffer aus 200 mmol di-Ammoniumhydrogenphosphat, 100 mmol EDTA-di-Ammoniumsalz und 147 mmol Ammoniak auf 1 Liter enthielt. Diese Lösung wurde mit der ermittelten Durchflußgeschwindigkeit von 2 mL pro Minute durch die Säule geleitet, wobei Proben von jeweils 5 mL aufgefangen und mit Azomethin-H ihr

Borgehalt bestimmt wurde. Die Messungen ergaben das folgende Ergebnis (siehe **Abb. 10**):

Die Graphik in **Abb. 10** zeigt eine nahezu vollständige Boraufnahme bis zu 100  $\mu\text{g}$  Bor. Die so erhaltenen Daten bestätigen sich auch in den Sorptionsuntersuchungen, in denen je 50 mL borhaltiger, phosphatgepufferter Lösungen über die Säule gepumpt und anschließend mit 1 mL 1 mol/L Salzsäure eluiert werden (siehe **Abb. 11**).



**Abb. 10** Durchbruchkurve einer Lösung mit 1 mg/L B durch eine Säule mit 200 mg catecholmodifiziertem Kieselgel. (Puffer: eine Lösung aus 200 mmol Ammoniumhydrogenphosphat, 100 mmol EDTA-di-Ammoniumsalz und 147 mmol Ammoniak auf 1 L)



**Abb. 11** Borsorption aus Lösungen verschiedener Borkonzentration auf einer Säule mit 200 mg catecholmodifiziertem Kieselgel. (Puffer: aus 200 mmol Ammoniumhydrogenphosphat, 100 mmol EDTA-di-Ammoniumsalz und 147 mmol Ammoniak auf 1 L, Volumen: 50 mL)

Um eine möglichst vollständige Sorption der Borsäure und die Entfernung der Matrixbestandteile zu erreichen, wurde das Säulenbett nach dem Überleiten der Probelösung mit 5 mL verdünnter Pufferlösung gespült (Verdünnung: 10 mL Pufferlösung auf 100 mL mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt). [Das Totvolumen der Säule beträgt 0,18 mL.] Für die Bestimmung des Sorptionsgrades wurde die Borkonzentration aus den vereinigten Lösungen des Effluates und der Waschlösung bestimmt. Bei Untersuchungen der Waschlösungen allein mit Azomethin-H konnte kein Bor nachgewiesen werden, so daß sichergestellt ist, daß das Spülen nicht zu einem Auswaschen adsorbierter Borsäure führt.

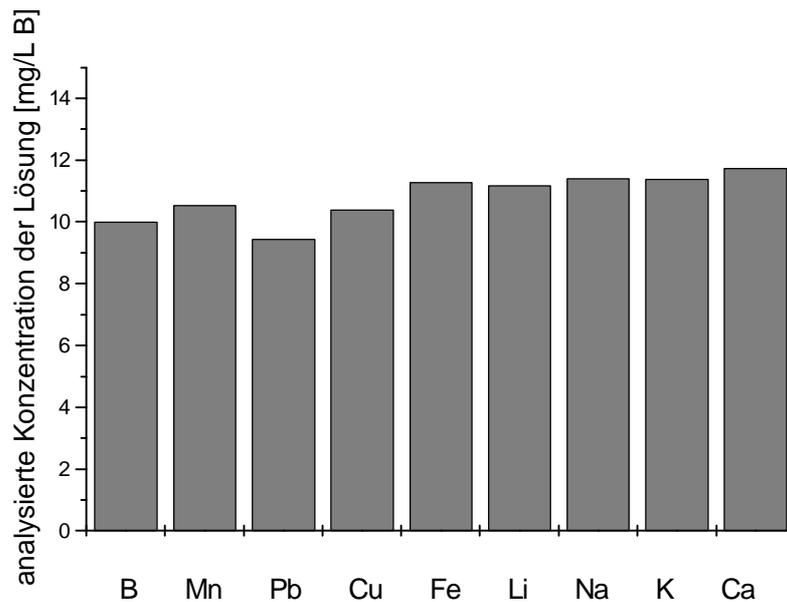
### 2.3.2 Beeinflussung der Boraufnahme und -bestimmung durch Begleit-Ionen

Catecholmodifizierte Kieselgele wurden bereits früher im Arbeitskreis Haupt dargestellt und auf ihre Fähigkeit hinsichtlich der Aufnahme von Schwermetallen untersucht [87]. Aus diesen Arbeiten ergibt sich, daß das modifizierte Kieselgel in der Lage ist, z. B. mit Chrom, Eisen, Vanadium, Molybdän, Titan oder Kupfer bei neutralem pH-Wert zu reagieren. Dabei wirkt das Catechol oftmals als Reduktionsmittel und wird selber zum Chinon reduziert, welches ebenfalls Kationen komplexieren kann. Aus den Daten zur Wasser- und Abwasseranalyse kann man von folgenden maximalen Werten an Metallionen in Wässern ausgehen [12]:

**Tab. 2-8** Maximale Kationengehalte in Oberflächenwässern

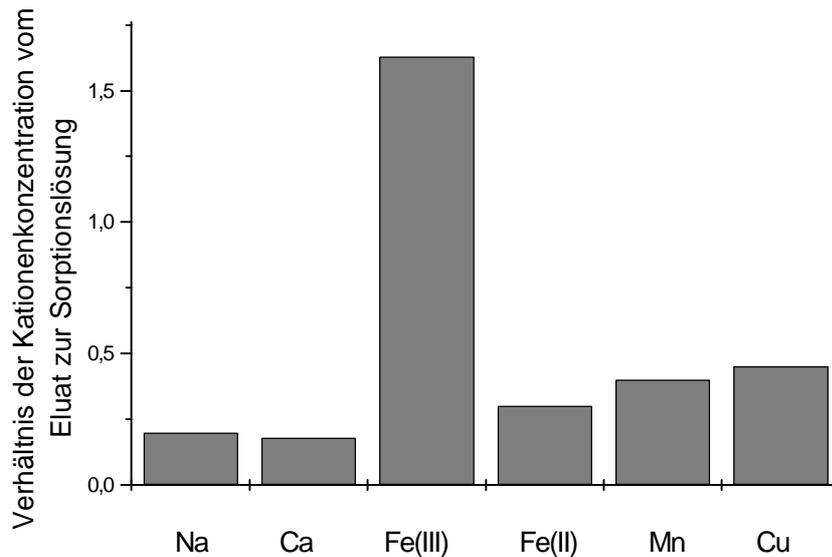
Natrium	300 mg/L	Eisen (vor allem zweiwertig)	5,5 mg/L
Kalium	0,4 mg/L	Blei	2,0 mg/L
Lithium	0,1 mg/L	Mangan	2,2 mg/L
Calcium	280 mg/L	Kupfer	1,9 mg/l

Um den Einfluß dieser Ionen auf das Meßsignal zu ermitteln, wurden zunächst Lösungen hergestellt, die 10 mg/L B und jeweils 1 mg/L eines Metallions enthielten. Die Bestimmung der Lösungen mit der FAES bei den für die Bormessung verwendeten Parametern ergab folgende Meßergebnisse:



**Abb. 12** Einfluß von Begleitelementen auf die Borbestimmung mit FAES. Die Lösungen enthielten 606 mg/l Phosphat [vgl. Kap. 2.3.2.1], 10 mg/L B und 1 mg/L des jeweiligen Metallions.

Der in den Voruntersuchungen ermittelte Puffer aus di-Ammoniumhydrogenphosphat und EDTA-di-Ammoniumsalz enthält bezogen auf die maximal zu erwartende Konzentration an Metallionen, die durch EDTA komplexiert werden können (siehe **Tab. 2-8**, Ca, Fe, Mn, Cu, Pb, Mg, Zn, Co, Ni, Ba, Cd), einen Überschuß von ca. 40 % EDTA in den gepufferten Lösungen. Mit den Werten aus Tabelle 2-8 wurden Lösungen angesetzt, die jeweils eines der Kationen Natrium, Calcium, Eisen, Mangan und Kupfer enthalten. Die Lösungen wurden mit 10 % Pufferlösung hergestellt und es wurden je 50 mL über eine Säule mit 200 mg catecholmodifiziertem Kieselgel gepumpt. Anschließend wurde die Festphase mit 5 mL Pufferverdünnung (10 mL Puffer aus 200 mmol Ammoniumhydrogenphosphat, 100 mmol EDTA-di-Ammoniumsalz und 147 mmol Ammoniak auf 1 L, verdünnt mit bidest. Wasser auf 100 mL) gewaschen und mit 1 mL 1 mol/L Salzsäure eluiert. Die so erhaltenen Eluate wurden emissionsspektrometrisch analysiert:



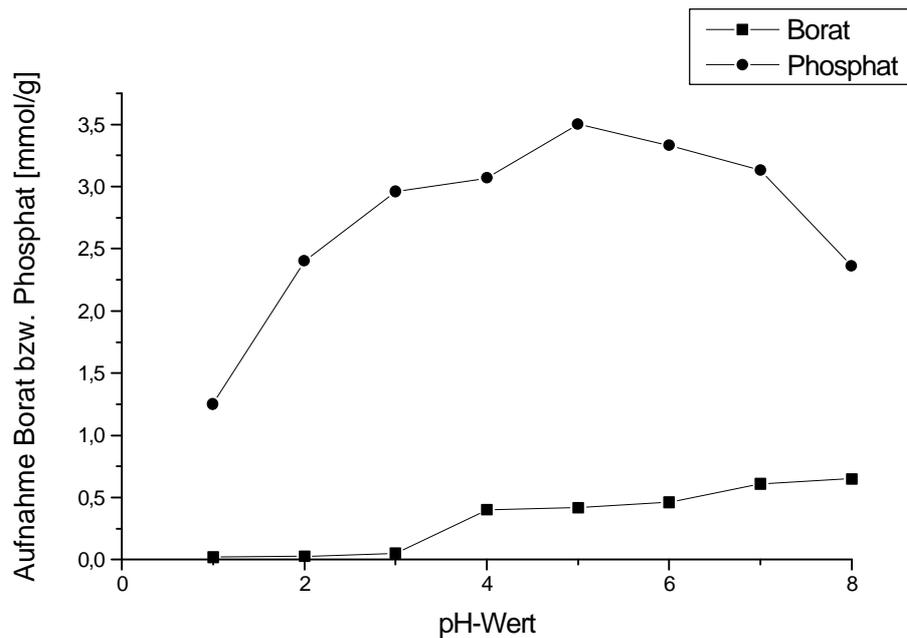
**Abb. 13** Verhältnis der Metallionenkonzentrationen aus eingesetzter Probelösung und Eluat, die Lösungen wurden unter Zusatz von 5 mL Puffer (200 mmol Ammoniumhydrogenphosphat, 100 mmol EDTA-di-Ammoniumsalz und 147 mmol Ammoniak auf 1 L) auf 50 mL Probelösung hergestellt, die Metallsalzkonzentrationen entsprechen den Angaben in **Tab. 2-8**

Trotz des großen Überschusses des Komplexbildungsreagenzes EDTA in den Probelösungen konnten die in den Lösungen vorhandenen Kationen nicht vollständig ausgewaschen werden. Im Fall des dreiwertigen Eisens wird sogar verglichen mit der eingesetzten Probelösung eine höhere Konzentration dieses Elements im Eluat beobachtet. Da eine Abtrennung der Kationen von dem catecholmodifizierten Kieselgel nicht in ausreichendem Maße erreicht werden kann, und da diese Kationen somit die Meßwerte stark beeinflussen können, werden vor der Anreicherung der Borsäure die Probelösungen über den Ionenaustauscher Dowex 50 W X 8 gegeben. Voruntersuchungen hatten gezeigt, daß mit diesem Ionenaustauscher die Störungen durch Metallkationen erfolgreich minimiert werden konnten. Als bestes Regenerationsmittel für den Ionenaustauscher erwies sich verdünnte Salpetersäure (ca. 10%, v/v). Für den Ionenaustausch wurden zunächst wäßrige Borlösungen mit 0,5

mg/L B und 1,0 mg/L B mit und ohne Zusatz von Metallsalzen über eine Säule mit 6 g feuchtem Ionenaustauschermaterial gegeben und mit 3 mL, 5 mL, 10 mL und 20 mL Wasser nachgewaschen. Die Tropfgeschwindigkeit der Säule betrug ca. 1 Tropfen pro Sekunde. Das Effluat der Probenlösungen enthielt durchschnittlich  $94 \% \pm 1,7 \%$  der ursprünglichen Bormenge, unabhängig von der Konzentration der eingesetzten Lösungen. Die Volumina des Waschwassers zeigten von 5 bis 20 mL keinen Einfluß auf die Wiederfindung des Bors. Daher wurde bei weiteren Arbeiten mit dem Ionenaustauscher stets ein Waschvolumen von 10 mL bidestilliertem Wasser gewählt.

### **2.3.2.1 Einfluß von Anionen auf das Meßsignal**

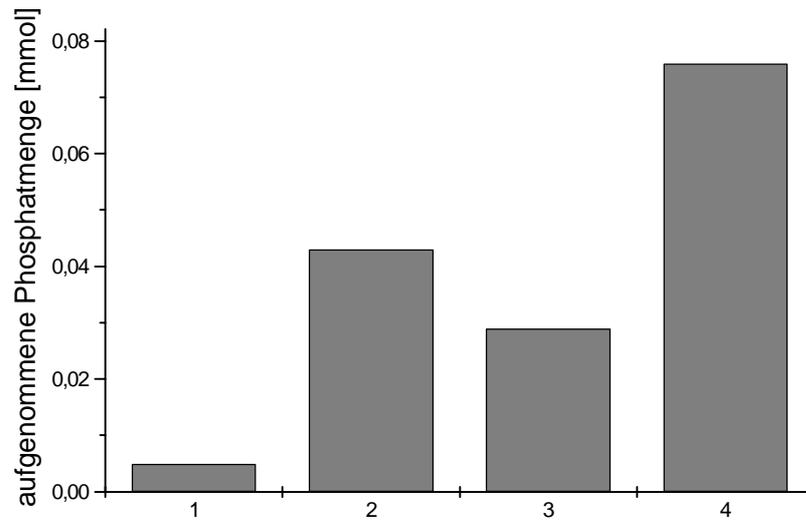
Der Einfluß der Anionen auf das Meßsignal der Borbestimmung der FAES-Messungen ist wesentlich geringer als der Einfluß der Kationen. Der Zusatz von Anionen wie Chlorid, Sulfat, Perchlorat und Silikat zu Borlösungen zeigte keine Auswirkungen auf das Meßsignal. Dagegen wurde beim Zusatz von Phosphat ein deutlich erhöhtes Meßsignal erhalten. Da sich aus Messungen mit der FAES zeigt, daß nach dem Anreicherungsschritt der Borsäure auf dem catecholmodifizierten Kieselgel mit Ammoniumphosphat als Puffer auch Phosphat im Eluat vorhanden ist, wurde die Sorption von Borsäure und Phosphat bei pH-Werten von 1 bis 8 untersucht. Für beide Meßreihen wurden Lösungen mit äquimolaren Mengen an Borat und Phosphat (100 mmol/L) hergestellt. Sie wurden jeweils über eine 200 mg Kieselgelsäule geleitet und eluiert. Die erhaltenen Eluate wurden mit der FAES bei  $\lambda = 548 \text{ nm}$  vermessen, wobei für jedes Element eine entsprechende Kalibrierfunktion erstellt wurde. Die Messungen ergaben, daß das catecholmodifizierte Kieselgel in der Lage ist, etwa 5,3mal mehr Phosphat zu komplexieren als Borat. Das folgende Diagramm zeigt die Aufnahme der jeweiligen Spezies (Phosphat oder Borat) auf der Säule:



**Abb. 14** Borat- und Phosphationen-Aufnahme auf dem modifizierten Kieselgel. Die Lösungen enthalten 100 mmol/l Bor bzw. Phosphat, je 20 mL der Lösungen wurden mit 2 mol/L Salzsäure und 25%iger Ammoniaklösung auf pH-Werte von 1 bis 8 eingestellt und mit einer Flußrate von 2 mL/min über die Säule geleitet, es wurde mit 2 mL 1 mol/L Salzsäure eluiert.

Die Aufnahme des Phosphats findet bevorzugt bei pH-Werten statt, bei denen  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  die überwiegend vorliegende Spezies ist [1]. Die Boraufnahme zeigt mit steigendem pH-Wert eine stetige Zunahme, die der zunehmenden Boratkonzentration in der Lösung entspricht.

Um herauszufinden, an welchen funktionellen Gruppen des catecholmodifizierten Kieselgels das Phosphat bevorzugt sorbiert wird, wurden SPE-Säulen mit jeweils 200 mg gereinigtem Kieselgel Si 60, 200 mg spacerfixiertem Kieselgel Si 60 und 200 mg catecholmodifiziertem Kieselgel Si 60 befüllt. Über jede dieser Säulen wurden 5 mL einer 0,5%igen Ammoniumhydrogenphosphatlösung gegeben. Die Säulen wurden anschließend mit 2 mL 1 mol/L Salzsäure eluiert und die Eluate mit der FAES bei  $\lambda = 548$  nm vermessen. Dabei ergaben sich die folgenden Meßwerte (siehe **Abb. 15**):



**Abb. 15** Untersuchung unterschiedlich modifizierter Kieselgele bzgl. ihrer Fähigkeit Phosphat anzureichern. Als Säulenmaterialien wurden je 200 mg unmodifiziertes Kieselgel Si 60 (40 -63  $\mu\text{m}$ ), spacerfixiertes Kieselgel Si 60 (40 - 63  $\mu\text{m}$ ) und catecholmodifiziertes Kieselgel Si 60 (40 - 63  $\mu\text{m}$ ) verwendet. Der vierte Wert entspricht der Konzentration der eingesetzten Phosphatlösung.

- (1) gereinigtes Kieselgel
- (2) spacerfixiertes Kieselgel
- (3) catecholmodifiziertes Kieselgel
- (4) eingesetzte Phosphatlösung

Die höchste Phosphataufnahme zeigte das spacerfixierte Kieselgel. Als funktionelle Gruppe für die Phosphatsorption kommt hier die Aminfunktion des Spacers in Betracht. Das catecholmodifizierte Kieselgel besitzt ebenfalls noch eine große Anzahl freier Spacerfunktionen, da diese nicht vollständig mit dem Catechol reagieren können (siehe Kap. 2.1.1). Es zeigt daher ebenfalls eine deutliche Anreicherung von Phosphat gegenüber dem unmodifiziertem Kieselgel. Untersuchungen zur Reaktion von Phosphaten mit Aminen zeigen, daß das Amin in der Lage ist, am Phosphat angelagertes Wasser zu verdrängen. Die Bindung erfolgt dabei über

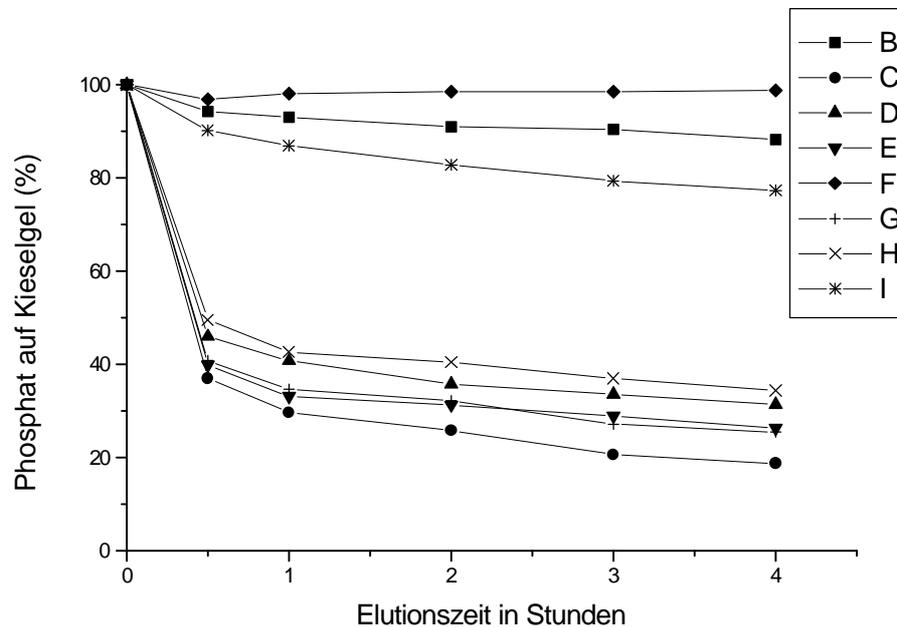
Wasserstoffbrückenbindungen. Dabei kann sowohl das Amin mit dem Wasserstoff des protonierten Phosphats in Wechselwirkung treten, als auch ein saures Sauerstoffatom des Phosphats mit einem Wasserstoffatom des protoniertenamins [134]. Die primären Amine sind stärker basisch als Ammoniak. Sie liegen in wäßrigen Lösungen protoniert vor ( $K_b(n\text{-Propylamin}) = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ) [124].

Unter der Berücksichtigung der gleichzeitigen Phosphataufnahme durch das catecholmodifizierte Kieselgel bei der Boranreicherung, wurde ermittelt, wie sich die Phosphatkonzentrationen im Eluat bei unterschiedlichen Borkonzentrationen der anzureichernden Lösungen verhalten. Bei der Verwendung des Puffers aus 200 mmol di-Ammoniumhydrogenphosphat, 100 mmol EDTA-di-Ammoniumsalz und 147 mmol Ammoniak pro Liter wird die Phosphatkonzentration des Eluats bei Elution der Säule mit 1 mL 1 mol/L Salzsäure mit  $606 \pm 40 \text{ mg/L}$  ermittelt. Bei Borkonzentrationen in der Probelösung von mehr als 1 mg/l B sinkt die Phosphatkonzentration im Eluat ab [Kap. 2.4.2]. Die Belegung des catecholmodifizierten Kieselgels mit Borat und Phosphat entspricht einer kompetitiven Reaktion, so daß bei höheren Borkonzentrationen das Phosphat vom Borat von dem Festphasenmaterial verdrängt wird. Dieser Effekt ist so stark, daß in der FAES-Messung die Kalibrierfunktion oberhalb von 1 mg/L B nahezu keine Steigung mehr zeigt.

Eine selektive Elution des Phosphats von der Festphase ist nicht möglich, da das Phosphat in den Batch-Untersuchungen ein ähnliches Verhalten zeigt, wie die Borsäure (siehe **Abb. 16**):

Für die Ermittlung der Daten in Abb. 16 wurden Proben von je 100 mg catecholmodifiziertem Kieselgel zunächst für 30 Minuten in 25 mL einer Lösung mit 100 mg/L  $\text{PO}_4^{3-}$  bei einem pH-Wert von 6 geschüttelt. Anschließend wurde das Kieselgel abfiltriert und sowohl das Schüttelgefäß als auch der Filter mehrfach mit bidestilliertem Wasser ausgewaschen um das nicht-sorbierte Phosphat möglichst quantitativ in einen Meßkolben zu überführen und nach dem Auffüllen die Phosphatkonzentration zu ermitteln. Zur Ermittlung der Elutionsdaten, wurden die Kieselgelproben in 50 mL Lösung überführt und nach 30 min, 1 h, 2 h, 3 h und 4 h wurden Proben entnommen. Unter Einbeziehung der Phosphatkonzentrationen auf den

eingesetzten Kieselgelen wurde die Desorption des Phosphats in den verschiedenen Lösungen ermittelt.



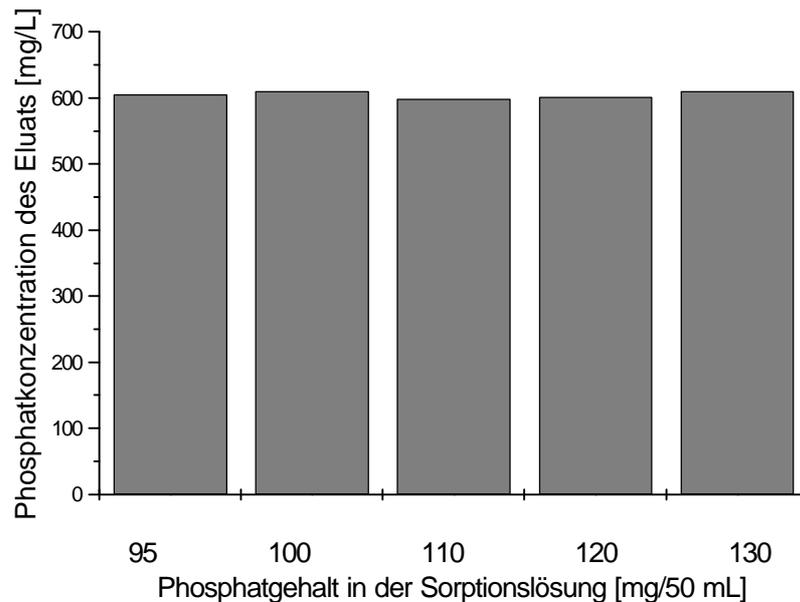
- B: Wasser
- C: 0,1 mol/L HCl
- D: 0,5 mol/L HCl
- E: 1 mol/L HCl
- F: Methanol
- G: Methanol/Wasser 1:1 (v:v)
- H: Methanol/Wasser 4:1 (v:v)
- I: Wasser mit Zusatz von Ammoniak, pH = 9

**Abb. 16** Desorption des Phosphats in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Untersuchungen erfolgen im Batch-Betrieb. Das mit einer definierten Phosphatmenge belegte catecholmodifizierte Kieselgel wird über 4 h in einem der angegebenen Lösungsmittel geschüttelt.

Weiterhin wurde geklärt, wie sich eine Erhöhung der Phosphatkonzentration in der Probelösung auf die Konzentration des Phosphats im Eluat auswirkt, da Realproben wie Fluß- und Seewasser, und vor allem das Ablaufwasser der Kläranlage Phosphatgehalte bis zu 0,5 mg/L aufweisen können. Zu einer Probelösung mit 1 mg/L Bor wurden unterschiedliche Phosphatkonzentrationen zudosiert. Die Borataufnahme

wird durch die höheren Phosphatkonzentrationen nicht beeinträchtigt, die Borsorption beträgt weiterhin 99 % aufgrund der höheren Affinität der Catecholgruppen für die Lösungsteilchen der Borsäure.

Die Phosphatkonzentration des Eluats bleibt ebenfalls konstant.



**Abb. 17** Einfluß der Phosphatkonzentrationen in der Probelösung auf die Wiederfindung des Phosphats im Eluat

### 2.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Eigenschaftsuntersuchungen

Die Untersuchungen der Eigenschaften des dargestellten catecholmodifizierten Kieselgels zeigen, daß das Kieselgel in der Lage ist, bei der Anreicherung unter Verwendung eines Puffers 0,06 mmol/g Bor zu komplexieren. Der Puffer gewährleistet die Einhaltung eines pH-Wertes von 8, der für den Sorptionsschritt als optimal ermittelt wurde. Die Desorption der Borsäure von der Festphase erfolgt mit 1 mol/L Salzsäure.

Die entwickelte Festphase ist jedoch nicht borspezifisch. Das zur Borsorption auf dem Kieselgel fixierte Catechol kann bei den zur Anreicherung eingehaltenen Bedingungen

ebenfalls Kationen vor allem Eisen komplexieren (siehe **Abb. 13**). Ein Auswaschen der Eisenionen durch einen Überschuß des Komplexbildners EDTA in der Probe- und Spüllösung zeigte keine Verringerung der Sorption des Eisens auf der Festphase. Erst bei der Elution mit 1 mol/L Salzsäure wird das Eisen von dem catecholmodifizierten Kieselgel desorbiert und in das Eluat überführt. Zusätzlich wird das in der Probelösung enthaltene Phosphat auf den Aminfunktionen der Spacer sorbiert, die nicht mit einem Catechol abreagiert haben. Das sorbierte Phosphat zeigt bei den Elutionsuntersuchungen ein dem Bor sehr ähnliches Verhalten (s. **Abb. 16**), so daß eine selektive Desorption des Phosphats oder der Borsäure von dem modifizierten Kieselgel nicht möglich ist. Sowohl Phosphat als auch Metallkationen zeigen bei der Borbestimmung mit der FAES eine Erhöhung des Meßsignals. Dabei ist der Gehalt an Metallkationen im Eluat direkt abhängig von den Konzentrationen dieser Ionen in der Probelösung und daher bei Realproben von Oberflächengewässern unbekannt. Eine Minimierung dieser Störung wird durch den Einsatz eines Ionenaustauschers in der Probenvorbereitung erreicht.

Die Probelösung wird nach dem Ionenaustausch mit einem Phosphatpuffer versetzt, der sowohl den pH-Wert konstant hält, als auch einen Überschuß an Phosphat in der Probelösung bewirkt. Durch das anschließende Spülen der Säule mit der verdünnten Pufferlösung wird eine maximale Belegung der Aminfunktionen des Säulenmaterials mit Phosphationen erreicht. Die gemeinsame Elution der Borsäure und des Phosphats führen zu einer konstanten Konzentration des Phosphats im Eluat. Bor und Phosphat konkurrieren jedoch auf der Festphase um den vorhandenen Platz. Da die Affinität des Bors zum Catechol größer ist, als die des Phosphats zu dem Amin, ist das Bor ab einer Konzentration von 1 mg/L B in der Probelösung in der Lage, das Phosphat von der Festphase zu verdrängen, so daß ab solchen Konzentrationen keine anschließenden Borbestimmungen mit der FAES mehr möglich sind (s. **Abb. 18**).

Aufgrund der zu geringen Spezifität des catecholmodifizierten Kieselgels ist die Anreicherung und Bestimmung der Borsäure mit der FAES nach diesem Verfahren nur nach einer entsprechenden Probenvorbereitung möglich. Wie bei der Borbestimmung

mit Azomethin-H [17] ist ein Ionenaustausch notwendig und die obere Bestimmungsgrenze liegt bei 1 mg/L B.

## **2.4 Borbestimmung mit der AES**

Die Bestimmung des Borgehalts der aus dem Anreicherungsschritt erhaltenen Eluate soll mit der Flammen-Atomemissionsspektroskopie durchgeführt werden. Beim Eintrag von Bor in Form von Borsäure in die Flamme entstehen  $\text{BO}_2$ -Radikale [51]. Diese sind in der Flamme nur unvollständig anzuregen und ergeben ein recht diffuses Bandenspektrum, aus dem sich jedoch ablesen läßt, daß die Banden bei  $\lambda = 492 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 518 \text{ nm}$  und  $\lambda = 548 \text{ nm}$  am besten zur Emissionsmessung geeignet sind. Für die durchgeführten Untersuchungen wurden die Banden bei  $\lambda = 518 \text{ nm}$  und  $\lambda = 548 \text{ nm}$  herangezogen. Dabei entspricht die Bande bei  $\lambda = 548 \text{ nm}$  einem  $000 (^2\Pi) \rightarrow (000) (^2\Pi)$ -Übergang und die Bande bei  $\lambda = 518 \text{ nm}$  entspricht dem  $(100) (^2\Pi) \rightarrow (000) (^2\Pi)$ -Übergang im linearen  $\text{BO}_2$ -Molekül [113].

Ein größerer Meßeffect durch eine stärkere Anregung der  $\text{BO}_2$ -Radikale kann durch die Verwendung einer heißeren Acetylen/Lachgas-Flamme erreicht werden. Damit ergibt sich zwar eine höhere Empfindlichkeit der Methode durch einen größeren Meßeffect und damit einer stärkeren Steigung der Kalibriergerade [97], jedoch ist das Grundrauschen viel größer, als bei der üblicherweise verwendete Acetylen/Luft-Flamme, wodurch sich die Nachweisgrenze wieder erhöht, da die Standardabweichung, die zur Berechnung der Nachweisgrenze herangezogen wird, direkt vom Grundrauschen abhängig ist [114]. Eine ebenfalls niedrigere Nachweisgrenze läßt sich bei Anwendung der Elektrothermalen Verdampfung (ET-AAS) oder einem induktiv gekoppelten Argonplasma (ICP-AES) erreichen. Aber auch diese Techniken stehen nicht jedem Labor zur Verfügung. Die Nachweisgrenze der Flammen-Atomemissionsspektrometrie ohne Aufkonzentrierung des Analyten wird mit 1 mg/L B angegeben [115]. Da die meisten auch anthropogen belasteten Gewässer

jedoch weit unter 1 mg/L B enthalten, ist die FAES ohne Anreicherung nicht einsetzbar. Zusätzlich wurde der Probeneintrag in die FAES durch Verwendung eines Hochdruckzerstäubers (HPF/HHPN) verbessert [116, 117].

Das Signal, daß durch den Phosphateintrag hervorgerufen wird, kann auf das in der Flamme vorhandene HPO-Molekül zurückgeführt werden, welches ein Kontinuumspektrum erzeugt. Die sogenannte „grüne Emission“ des HPO-Moleküls, die bei den zur Borbestimmung genutzten Wellenlängen von 518 nm und 548 nm vorherrscht, entsteht durch einen Übergang aus dem niedrigsten angeregten elektronischen Zustand  $E_1 (^1A'')$ . In heißen Flammen wird dieses Emissionsspektrum durch eine undefinierte Bandenstruktur gestört [131 - 133]. Die durch das Phosphat erhaltenen Meßsignale sind linear von der Phosphatkonzentration abhängig. Bezogen auf die Molarität der eingesetzten Lösungen hat das erhaltene Signal für Borat und Phosphat die gleiche Intensität, die Steigung der Kalibriergeraden ist in beiden Fällen gleich groß.

### **2.4.1 Borbestimmung unter Anwendung eines Hochdruckzerstäubers**

Bei der Analyse von flüssigen Proben mit der Atomabsorptions- oder Atomemissionsspektroskopie wird im allgemeinen ein pneumatischer Zerstäuber verwendet. Bei dieser Art des Probeneintrags wird ein Teil der zur Gasmischkammer geleiteten Luft durch den Zerstäuber und dort durch eine schmale Kapillare geführt (entsprechend dem System einer Wasserstrahlpumpe). Der dabei entstehende Unterdruck dient zum Ansaugen der zu untersuchenden Lösungen. Dieses System liefert jedoch nur solange befriedigende Ergebnisse, wie die Viskosität der anzusaugenden Lösungen genau gleich ist. Da die Ansaugrate von dem entstehenden Unterdruck abhängig ist, ergibt sich für höher viskose Lösungen ein geringerer Lösungseintrag in die Gasmischkammer und damit ein geringerer Probeneintrag in die Flamme, so daß bei sonst gleichen Konzentrationen der zu bestimmenden Substanz eine Viskositäts-erhöhung mit einer Verringerung des Meßsignals gekoppelt ist.

Mit dem hydraulischen Hochdruckzerstäubungssystem (HPF/HHPN = **H**ydraulic **H**igh-**P**ressure Nebulization with integrated **H**igh-**P**erformance **F**low System) wird ein effektiverer Weg des Probeneintrags beschritten, als mit dem herkömmlichen pneumatischen Zerstäuber [116-119]. Die hier genutzte Zerstäubung von Flüssigkeiten mit Drucken von 50 bis 400 bar ist aus dem Kraftfahrzeugmotorenbau ("Diesel") bekannt. Eine Flüssigkeit wird durch eine spezielle Düse gepreßt und dabei wird ein Niederdruck-Aerosolstrahl erzeugt, der an einem Prallkörper ("impact bead") zu einer Aerosolwolke aufgeweitet wird. Das Aerosol wird mit den Brenngasen in die Flamme transportiert. Die zu analysierende Lösung wird mit dem Probeaufgabeventil über die Probenschleife in den Hochdruckflüssigkeitsstrom "wie ein Paket" eingeschleußt und mit der Transportflüssigkeit zur Zerstäubungsdüse befördert.

Mit dem HHPN-System werden in der Flammen-AAS Aerosolausbeuten von >50 % erreicht. Hierdurch wird die Empfindlichkeit bei Signalhöhenmessungen um einen Faktor von zwei bis drei, bei Flächenmessungen von zwei bis acht, gegenüber der üblichen, pneumatischen Zerstäubung erreicht. Durch das Einbringen der Probe über das Probeaufgabeventil in die Trägerflüssigkeit wird für jede Messung ein einzelnes definiertes Signal erhalten.

Die Verwendung eines Wasser/Methanol-Gemischs erhöhte das Meßsignal deutlich, da das organische Lösemittel Methanol in der Flamme mit verbrannt und so die Flammentemperatur deutlich erhöht wird, wodurch auch die Anregung der  $\text{BO}_2$ -Radikale verbessert wird. Die Standardabweichungen waren bei diesen Untersuchungen im allgemeinen geringer, als bei Verwendung von reinem Wasser [Kap. 3.5.1.1], somit erhielt dieses Lösungsmittelgemisch zunächst den Vorzug bei den Untersuchungen der Meßparameter. Die Borlösungen wurden mit Konzentrationen zwischen 2,5 und 12,5 mg/L B angesetzt und jeweils zehnmal vermessen. Als zu untersuchender Parameter stand die Auswahl der Signalauswertung zur Diskussion. Von der Software des Gerätes standen für diese Art der Messung drei verschiedenen Methoden zur Verfügung:

1. Die Auswertung der Peakfläche unterhalb des Meßsignals innerhalb eines vorzugebenden Zeitintervalls.

2. Die Bestimmung der Peakhöhe. Hierbei wird der höchste Punkt des Meßsignals innerhalb einer vorgegebenen Zeitspanne ermittelt.
3. Eine Aneinanderreihung von 5 Einzelwertmessungen, die jeweils 1 s dauern, und die zeitlich so plaziert sind, daß diese Meßreihe während des Maximums des Meßsignals erfolgt und so die maximale Borkonzentration der jeweiligen Probe ermittelt wird. Aus den fünf Messungen wird der Mittelwert bestimmt.

Sowohl die Arbeiten anderer Arbeitsgruppen als auch Untersuchungen im Arbeitskreis belegen, daß bei Verwendung organischer Lösemittel das Meßsignal bei Emissionsuntersuchungen vergrößert werden kann. Als organisches Lösemittel kommt dabei nicht nur Methanol, sondern auch Aceton, Acetonitril und andere in Frage [115]. Die Möglichkeit der Verwendung organischer Lösemittel erlaubt es, daß die aus Anreicherungsverfahren erhaltenen Lösungen direkt mit der Flammen-Atomemissionspektrometrie vermessen werden können. Bei solchen Anreicherungsverfahren handelt es sich häufig um das Ausschütteln von mit 1,3-Diolen gebildeten Borkomplexen aus der wässrigen Lösung, wobei Extraktionsmittel wie z. B. Methylisobutylketon oder Hexan verwendet werden [112, 136].

Beim Einsatz eines Hochdruckzerstäubers muß jedoch beachtet werden, daß sich durch die Lösung, die kontinuierlich in die Flamme eingetragen wird, durch ihre Zusammensetzung aus Wasser und/oder organischen Lösemitteln, in der Flamme eine bestimmte Temperatur einstellt. Wird nun die eingetragene Lösung in ihrer Zusammensetzung geändert, so bewirkt dies auch eine Änderung der Flammentemperatur. Diese wirkt sich meist sehr drastisch auf das Meßsignal aus. Aus dieser Abhängigkeit ergibt sich die Notwendigkeit, die Trägerlösung und die Probenlösung im genau gleichen Verhältnis anzusetzen, hierbei also eine genau einzuhaltenen Arbeitsroutine festzulegen. In dieser Arbeit wurde eine 1:1 Mischung aus Wasser und Methanol immer so angesetzt, daß 500 mL Methanol im Meßkolben vorgelegt wurden und diese dann mit Wasser und Salzsäure auf 1 Liter aufgefüllt wurden. Wurde bei dem Ansetzen der Probelösungen und des Elutionsmittels von dieser Routine abgewichen, indem beispielsweise 500 mL Methanol mit 500 mL Wasser vereinigt und so verwendet wurden, so ergab diese Lösung mit dem etwas

höheren prozentualen Methanolanteil ein deutlich höheres Meßsignal als die zuvor beschriebene Lösung.

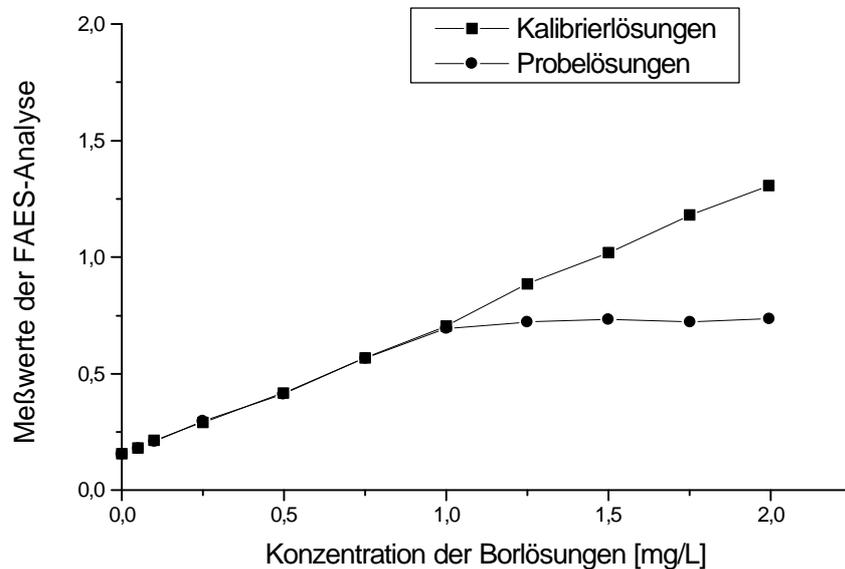
Die Kombinationen der verschiedenen untersuchten Parameter sind dem Kapitel 3.5.1.1 zu entnehmen. Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß die besten Meßergebnisse mit dem Wasser/Methanol-Gemisch bei der Auswertung der Peakfläche und bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 548$  nm erhalten werden. Mit diesen Parametern liegen die bestimmten Mittelwerte der einzelnen Konzentrationen den erwarteten Werten am nächsten. Zusätzlich ist die errechnete Standardabweichung hier am geringsten. Die Elutionsuntersuchungen zeigten jedoch, daß die Elution der Borsäure von dem catecholmodifizierten Kieselgel bei der Verwendung organischer Lösemittel im Eluenten nur unvollständig erfolgt. Die Zugabe von organischen Lösemitteln wie Methanol führt aufgrund der so erfolgenden Verdünnung zu keiner Verbesserung des erhaltenen Signals. Daher wird die Elution der Borsäure mit wäßriger 1 mol/L Salzsäure durchgeführt, so daß die maximale Nachweisstärke der FAES nicht erreicht werden kann.

Die relativ hohe Nachweisgrenze der FAES ergibt sich aus dem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis bei der Messung. Der Untergrund der Flammen-Atomemissions-spektrometrie unterliegt leichten Schwankungen, die sowohl von der Flamme als auch vom instrumentellen Rauschen herrühren [114]. Im Gegensatz zur Absorptionsmessung erlaubt die Emissionsmessung mit diesem Gerät keine Untergrundkorrektur. Um den Einfluß des so entstehenden Grundrauschens auf die gemessenen Werte möglichst gering zu halten, ist es erforderlich, daß die absolut erhaltenen Meßwerte möglichst groß sind, so daß das Grundrauschen nur einen prozentual kleineren Anteil am Meßsignal ausmacht. Je größer der erreichte absolute Meßwert ist, desto größer wird das Signal/Rausch-Verhältnis und desto kleiner ist die Standardabweichung. Hieraus erklärt sich, daß durch das Methanol/Wasser-Gemisch, welches das Meßsignal vergrößert, die Abweichungen kleiner werden. Die ermittelten Werte in den durchgeführten Meßreihen bestätigen dieses.

### **2.4.2 Boranalyse mit Off-Line-Anreicherung**

Nachdem die Meßparameter an dem Atomabsorptionsspektrometer zur Bestimmung von Borsäure optimiert wurden, sollte nun die Analyse von Probelösungen mit geringen Borkonzentrationen untersucht werden. Zur Anreicherung der Borsäure wurde wie in den Voruntersuchungen eine SPE-Säule (**S**olid **P**hase **E**xtraction) aus Kunststoff mit 200 mg modifiziertem Kieselgel Si 60 befüllt. Die Kieselgelschicht wurde beidseitig von einer dünnen Fritte abgeschlossen. Diese Säule wurde an einer Schlauchpumpe angeschlossen, so daß Lösungen, die sich in einem Vorratsgefäß über der Säule befanden, über diese Säule geleitet werden konnten. Da die Säule bei der Untersuchung von Standardlösungen (ohne Matrixanpassung) ca. 25 mal benutzt werden konnte, bevor das Festphasenmaterial ausgetauscht werden mußte (siehe **Abb. 8**), wurde vor jedem neuen Anreicherungsschritt die Säule mit 1 mL 1 mol/L Salzsäure gewaschen, um eventuell noch anhaftende Phosphationen zu entfernen und anschließend mit 10 mL bidest. Wasser neutral gewaschen. Über die so vorbehandelte Säule wurde anschließend 50 mL der zu bestimmenden Probelösung gegeben, die entsprechend der in 3.5.1.2 angegebenen Kombinationen angesetzt worden war. Nachdem die gesamte Lösung über die Säule gepumpt worden war, wurde die Borsäure mit 5 mL verdünnter Pufferlösung gewaschen und dann mit 1 mL 1 mol/L Salzsäure eluiert. Da für die Messung der Borsäurekonzentration nur 0,5 mL Lösung benötigt wurden, konnte jede Lösung zweimal analysiert werden.

Aufgrund der ermittelten praktischen Kapazität des catecholmodifizierten Kieselgels sollte bei einem Probenvolumen von 50 mL eine Anreicherung bis zu einer Konzentration von 2 mg/L B der Probelösung möglich sein (siehe **Abb. 10** und **11**). Die Voruntersuchungen ergaben eine Konzentration von 606 mg/L Phosphat in den Eluaten. Zum Vergleich der erhaltenen Meßwerte aus den Eluaten des Anreicherungsschrittes mit Lösungen bekannter Konzentrationen wurden Lösungen hergestellt, die in ihrer Zusammensetzung (1 mol/L Salzsäure, 606 mg/L Phosphat, Borkonzentration 50 mal so groß wie die der jeweiligen zur Anreicherung verwendeten Lösung) den erhaltenen Eluaten bei 100 %iger Wiederfindung entsprechen.



**Abb. 18** Vergleich der aus dem Anreicherungsschritt erhaltenen Eluate mit synthetischen Eluaten. Die Anreicherung erfolgte auf einer 200 mg Säule catecholmodifizierten Kieselgels, je 50 mL Borlösung verschiedener Konzentrationen wurden mit 5 mL Puffer versetzt und über die Säule geleitet und eluiert. Als Vergleich dienten Lösungen, die in ihrer Zusammensetzung (1 mol/L Salzsäure, 606 mg/L Phosphat, Borsäure) den Eluaten bei 100%iger Wiederfindung entsprechen würden.

Bis zu einer Konzentration der anzureichernden Lösungen von 1 mg/L zeigen die Untersuchungen eine lineare Beziehung zwischen den Meßwerten der Probelösungen und deren Konzentration. Ab einer Konzentration von 1 mg/L B in den Standardlösungen knickt die Kurve ab. Auf dem catecholmodifizierten Kieselgel wird bevorzugt das Boration angereichert, so daß das Phosphation bei höheren Borkonzentrationen von der Festphase verdrängt wird. Nach dem Abknicken der Meßkurve kann dieser Bereich aufgrund der zu geringen Steigung nicht mehr zu einer Bestimmung von Borkonzentrationen herangezogen werden.

### **2.4.3 Festlegung der Versuchsdurchführung**

Für die Durchführung der Borbestimmung mit der FAES nach der Anreicherung der Borsäure auf einem catecholmodifizierten Kieselgel wurde die folgende Vorgehensweise festgelegt.

Es wurden jeweils 50 mL der zu analysierenden Lösung über eine Säule gegeben, die 6 g des Ionenaustauschermaterials Dowex W X 8 enthielt. Die Säule wurde nach dem Durchlaufen der Probelösung mit 10 mL bidestilliertem Wasser gespült. Die vereinigten Effluat wurden mit 6 mL des Phosphatpuffers (200 mmol Ammoniumphosphat, 100 mmol EDTA-di-Ammoniumsalz und 147 mmol Ammoniak auf 1 L) versetzt und über eine Säule mit 200 mg des catecholmodifizierten Kieselgels geleitet. Nachdem diese Lösung die Säule vollständig passiert hatte, wurde die Säule durch Überleiten von 5 mL verdünnter Pufferlösung (10 mL Pufferlösung mit bidest. Wasser auf 100 mL aufgefüllt) gewaschen. Das Bor wurde von dem Kieselgel mit 1 mL 1 mol/L Salzsäure eluiert. Das so erhaltene Eluat wurde mit der FAES unter Verwendung eines Hochdruckzerstäubers bei einer Wellenlänge von 548 nm vermessen. Dazu wurden jeweils 0,5 mL des Eluats in die Probenschleife überführt und nach Einkoppeln in den Trägerlösungsstrom in die FAES eingetragen. Die Auswertung des Meßsignals erfolgte über die Bestimmung der Peakfläche.

## **2.5 Validierung des entwickelten Verfahrens zur Boranreicherung und -bestimmung mit der FAES (Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze)**

Die Verwendung eines kalibrierbedürftigen Analysenverfahrens führt nicht direkt zu einem Analyseergebnis, sondern der Meßwert stellt ein physikalisches Meßergebnis dar, welches über die empirisch im Rahmen eines Kalibrierexperimentes erhaltenen Verfahrenskenndaten in das Analyseergebnis umgerechnet werden muß [130]. Die Verwendung einer Analysenfunktion

$$\text{Analyseergebnis} = \text{Funktion des Meßwertes}$$

basiert auf der Anwendung der im Kalibrierexperiment gewonnenen Kalibrierfunktion

$$\text{Meßwert} = \text{Funktion des Substanzgehalts}$$

und deren Präzisionskenndaten für die Bestimmung eines unbekanntes Substanzgehalts in einer Analysenprobe.

Jede Kalibrierung beginnt mit der Festlegung des vorläufigen Arbeitsbereichs. Bei der hier untersuchten Borbestimmung ergibt sich der Arbeitsbereich aus dem linearen Bereich der Messung mit der FAES (siehe Kap. 2.4.2), d. h. er liegt zwischen 0 und 1,0 mg/L B für die anzureichernden Lösungen.

Für die Bestimmungen der Borkonzentrationen wurden stets mit dem Hochdruckzerstäubersystem gearbeitet. Es wurden jeweils 0,5 mL der zu untersuchenden Lösung in die Probenschleife überführt und dann in den Trägerlösungsstrom eingekoppelt. Die Messung der Borsäure erfolgte mit der FAES bei  $\lambda = 548$  nm. Als Standards wurden 10 Borlösungen erstellt die über den Konzentrationsbereich gleichmäßig verteilt sind, sie enthalten 0,1 bis 1,0 mg/L B.

Nach W. Funk [97] stellt die Grundkalibrierung die Kalibrierung des analytischen Grundverfahrens dar, d. h. hierbei werden keine Probenaufbereitungsschritte wie Extraktion oder Aufschluß durchgeführt, sondern lediglich Standards in reinem Lösemittel analysiert.

In den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung [98] hingegen werden zur Kalibrierung und Ermittlung der

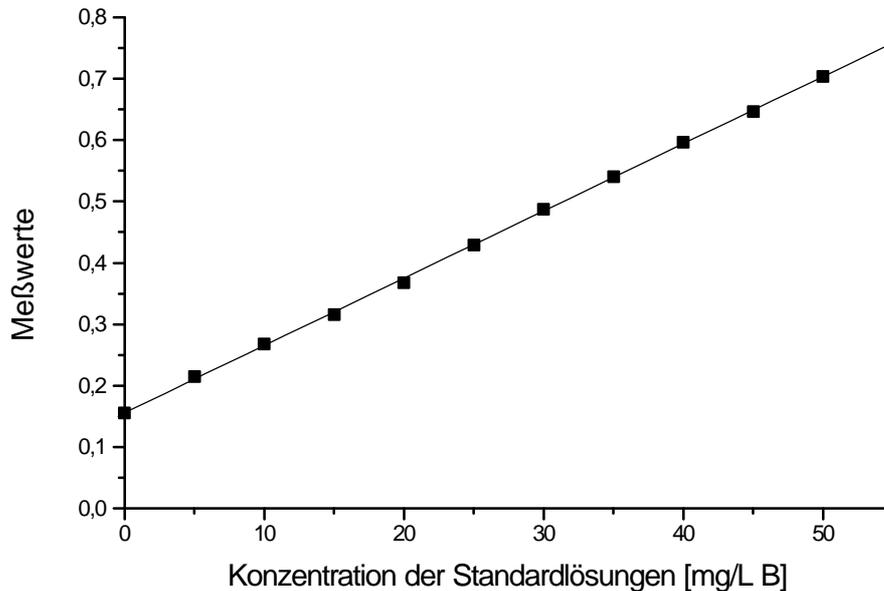
Verfahrenskenngrößen möglichst für zehn Standardproben nach der Arbeitsvorschrift (einschließlich aller Vorbehandlungsschritte) die entsprechenden Meßwerte bestimmt. Bei diesen Untersuchungen wurden für die Ermittlung der Verfahrenskenndaten zehn Standardproben von 50 mL mit jeweils 5 mL Phosphatpufferlösung (entsprechend 10 % des Volumens) versetzt und über das catecholmodifizierte Kieselgel angereichert. Aus den für diese Standardproben ermittelten Meßwerten werden die vorläufigen Kalibrierfunktionen 1. und 2. Grades berechnet, deren Verfahrenskenndaten für weitere statistische Tests benötigt werden (**Anhang A, 1 und 2**).

Mit der Regression erhält man aus den Meßwerten die Daten für die Steigung und den Achsenabschnitt der erhaltenen Kalibrierfunktion, wobei die Steigung ein Maß für die Empfindlichkeit darstellt. Zusätzlich lassen sich die Verfahrenskenndaten wie Reststandardabweichung, Verfahrensstandardabweichung und Verfahrensvariationskoeffizient berechnen (Anhang A, 1), so daß ein Vergleich mit Literaturverfahren möglich wird. Um feststellen zu können, ob der gewählte lineare Regressionsansatz die Kalibrierfunktion korrekt wiedergibt, oder ob besser eine Kalibrierfunktion 2. Grades gewählt wird, wurden auch für diesen Fall die Verfahrenskenndaten ermittelt (Anhang A, 2). Auf der Grundlage dieser Berechnungen kann die Linearität der Kalibrierfunktion nicht nur visuell (**Abb. 19**) sondern auch rechnerisch überprüft werden.

Rechnerisch erfolgt die Überprüfung der Linearität nach einem Anpassungstest nach Mandel [97]. Hierzu wurden die lineare Kalibrierfunktion 1. Grades und die Kalibrierfunktion 2. Grades einschließlich der jeweils zugehörigen Reststandardabweichung herangezogen. Aus den Reststandardabweichungen wurde die Differenz der Varianzen berechnet und dem F-Test unterzogen mit

$$PW = -3,9.$$

Dieser Prüfwert wurde mit dem Tabellenwert  $F(f_1 = f_2 = N - 3, P = 99\%)$  verglichen. Da in diesem Fall  $F = 12,25$  liegt der Prüfwert darunter. Das heißt, durch eine Kalibrierfunktion 2. Grades wird keine signifikant bessere Anpassung erreicht; die Kalibrierfunktion ist linear.



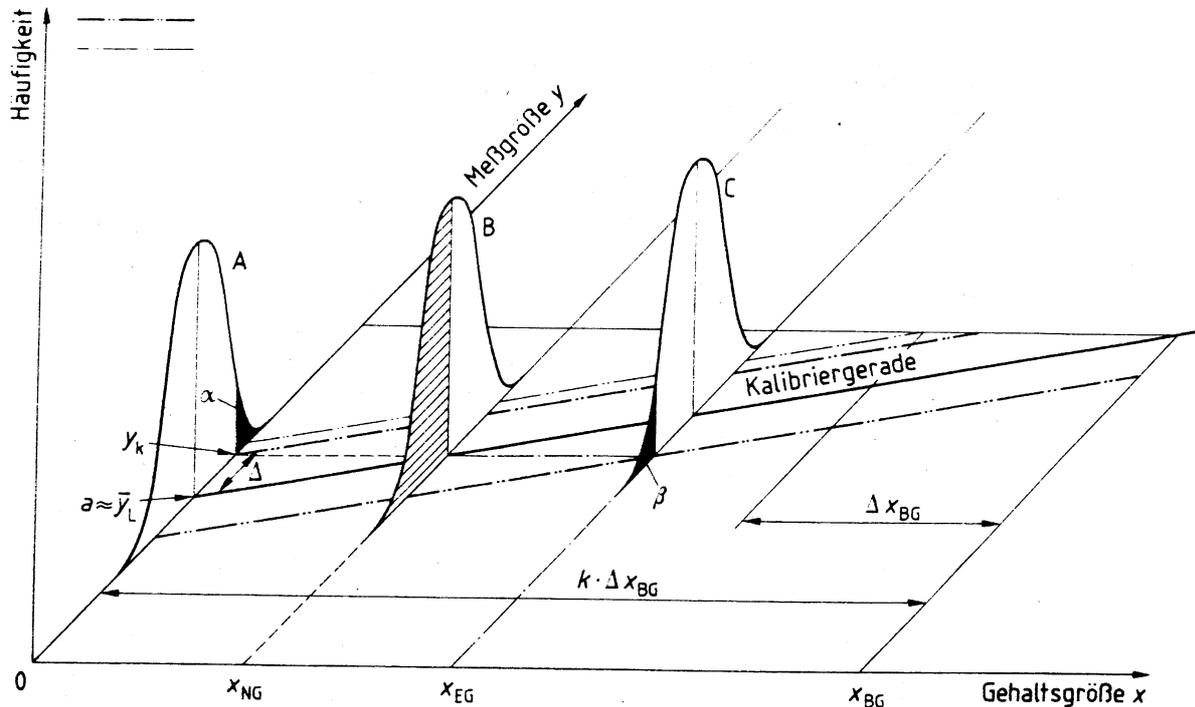
**Abb. 19** Visueller Linearitätstest, die berechnete Kalibrierfunktion lautet:

$$y = 0,16 + 0,55 x$$

Die untere Arbeitsbereichsgrenze wurde mit dem Prüfwert  $x_p$  kontrolliert. Mit diesem Prüfwert kann bestimmt werden, ob sich die mit der Kalibrierfunktion berechneten Werte signifikant von Null unterscheiden. Die Berechnung ist identisch mit der Bestimmung der Nachweisgrenze. Wenn  $x_p \leq x_1$  (kleinster Meßwert), so ist der gesamte gewählte Arbeitsbereich statistisch abgesichert, d. h. die untere Arbeitsbereichsgrenze unterscheidet sich signifikant von der Konzentration null. Für die durchgeführte Kalibrierfunktion wurde  $x_p$  zu 0,03 mg/L B bestimmt und liegt damit unter der Konzentration des Standards mit der kleinsten Konzentration.

Die Nachweisgrenze ist eine Entscheidungsgrenze für das Vorhandensein eines Analyten. Die Erfassungsgrenze hingegen gibt den Mindestgehalt an, der mit hoher Wahrscheinlichkeit bestimmt werden kann. Als Qualitätsgarantie für den Höchstgehalt eines Bestandteiles im untersuchten Stoff darf nur die Erfassungsgrenze, nicht aber die Nachweisgrenze angewendet werden. Wenn zur Berechnung der Erfassungsgrenze die gleiche Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. und 2. Art ( $\alpha = \beta$ ) ( $\alpha$ : Signifikanzniveau, Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art;  $\beta$ : Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art) gewählt wird, erhält man die Erfassungsgrenze durch Multiplikation der

Nachweisgrenze mit dem Faktor 2 [99]. In diesem Fall ergibt sich damit eine Erfassungsgrenze von 0,06 mg/L B.



**Abb. 20** Darstellung von Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze [99] mit

- $y_k$  Kritischer Wert der Meßgröße
- $a$  Ordinatenabschnitt der Kalibrierfunktion
- $y_L$  Leerwert
- $\Delta$  Breite des einseitigen Prognoseintervalls
- $\Delta x_{BG}$  Halbe Breite des zweiseitigen Prognoseintervalls der Bestimmungsgrenze
- $1/k$  Relative Ergebnisunsicherheit zur Charakterisierung der Bestimmungsgrenze
- $x_{NG}$  Nachweisgrenze
- $x_{EG}$  Erfassungsgrenze
- $x_{BG}$  Bestimmungsgrenze
- A Verteilung der Meßwerte der Leerprobe
- B Verteilung der Meßwerte einer Probe mit dem Gehalt der Nachweisgrenze
- C Verteilung der Meßwerte einer Probe mit dem Gehalt der Erfassungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze des analytischen Grundverfahrens ist definiert als die kleinste Konzentration einer Substanz, die mit einer vorgegebenen Analysenpräzision bestimmt werden kann. Der Wert der Bestimmungsgrenze ist daher abhängig vom größten zufälligen Fehler, der bei der Angabe von Analyseergebnissen noch toleriert werden kann. Die Bestimmungsgrenze berechnet sich nach

$$XB = (t \cdot s_{x0} / VB_{rel,max}) \cdot 100\% \quad \text{Gl. 12}$$

mit

t: Tabellenwert der t-Verteilung,  $t(f = N - 2 = 8, P = 95\%, \text{einseitig}) = 1,860$

$s_{x0}$ : Verfahrensstandardabweichung,  $s_{x0} = 0,007 \text{ mg/L}$

$VB_{rel,max}$ : maximal zulässiger relativer Vertrauensbereich

Für einen maximal zulässigen Vertrauensbereich von 10% ergibt sich die Bestimmungsgrenze XB zu:

$$XB = (1,860 \cdot s / 10\%) \cdot 100\% = 0,13 \text{ mg/L.}$$

Läßt man einen Vertrauensbereich von 50% zu, so ergibt sich die Bestimmungsgrenze  $XB = 0,03 \text{ mg/L}$ .

### 2.5.1 Überprüfung des Matrixeinflusses auf die Wiederfindung

Die Wiederfindung ist ein Beurteilungskriterium für das jeweilige Analysenverfahren bzw. einen einzelnen Verfahrensschritt [97]. Wird bei der Überprüfung einzelner Verfahrensschritte eine Wiederfindungsrate von 100 % ermittelt, so ist das Verfahren frei von konstant- und/oder proportional-systematischen Abweichungen.

Bei konstant-systematischen Abweichungen ist der Fehler (die Abweichung) unabhängig von der Konzentration der analysierten Komponente, was zu einer Parallelverschiebung der Kalibriergeraden vom Idealverlauf führt. Bei proportional-systematischen Abweichungen ist die Größe des Fehlers abhängig von der Konzentration der analysierten Komponente. Dies führt zu einer Änderung der Steigung der Kalibriergeraden.

Für die Ermittlung der Wiederfindungsfunktion stellt man die jeweils „gefundenen“ Konzentrationen ( $x_f$ ) auf der Ordinate gegen die Kalibrier-Konzentration ( $x_c$ ) auf der Abszisse graphisch dar und erhält so die Wiederfindungsgerade, die sich mathematisch durch die Wiederfindungsfunktion beschreiben läßt:

$$x_f = a_f + b_f \cdot x_c \quad \text{Gl. 13}$$

Im Idealfall ergibt die Wiederfindungsfunktion eine Gerade mit dem Achsenabschnitt  $a_f = 0$  und der Steigung  $b_f = 1$ .

Für die Ermittlung der Wiederfindungsfunktion wurden Borlösungen mit Konzentrationen zwischen 0,1 und 1,0 mg/L B hergestellt, die zusätzlich Mengen an Metallchloriden enthielten, die den in Realproben zu erwartenden Konzentrationen entsprachen (**Tab.2-8**, S. 38). Es wurden je 50 mL solcher Lösungen über den Ionenaustauscher gegeben und mit 10 mL bidestilliertem Wasser nachgewaschen. Anschließend wurden 6 mL Pufferlösung zugegeben und die Lösung mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 2 mL pro Minute über das catecholmodifizierte Kieselgel gepumpt. Die Borkonzentration der erhaltenen Eluate wurde mit der FAES bestimmt. Aus den ermittelten Daten läßt sich die Wiederfindung bestimmen.

Die Wiederfindungsfunktion ergab sich für  $x_c$ -Werte von 0,1 bis 1,0 mg/L B zu

$$x_f = 0,9 \cdot x_c$$

mit den Vertrauensbereichen

$$VB(a_f) = \pm 0,09 \text{ [mg/L]}$$

$$VB(b_f) = 0,9 \pm 0,01 \text{ [mg/L]}.$$

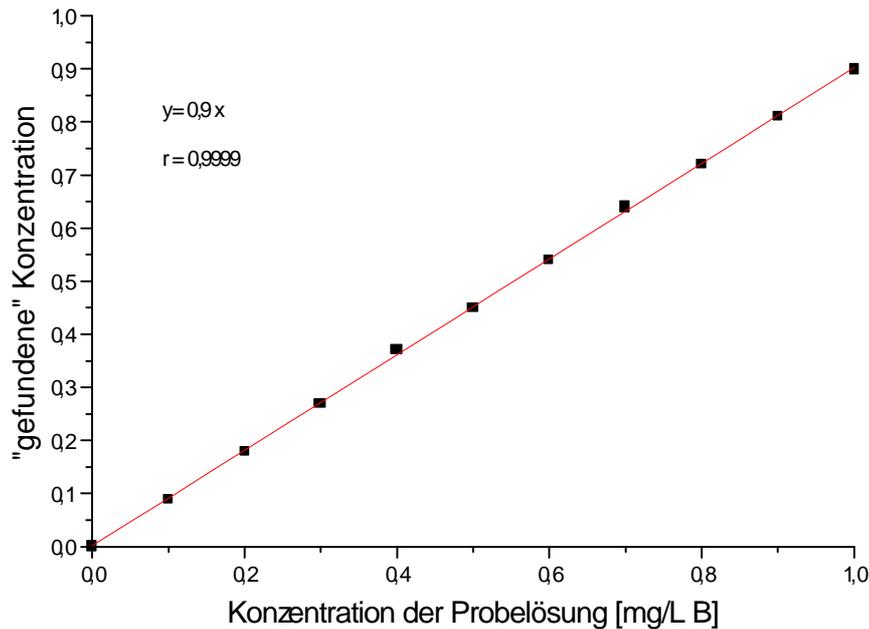
mit

$x_f$ : gefundene Konzentration

$x_c$ : Kalibrierkonzentration

$t(f = N - 2 = 8, P = 95\%, \text{ zweiseitig}) = 2,306$ .

Der Vertrauensbereich der Wiederfindungsfunktion von 0,1 bis 1,0 mg/L B schließt den Sollwert  $a_f = 0$  ein. Damit kann mit 95 %iger Sicherheit angenommen werden, daß in diesem Konzentrationsbereich kein konstant-systematischer Fehler vorliegt.



**Abb. 21** Wiederfindung des Bors aus synthetischen Lösungen (Zusatz von Metallchloriden entsprechend Tab. 2-8, Konzentrationen von 0,1 bis 1,0 mg/L B) nach Durchführung entsprechend dem entwickelten Verfahren (Kap. 2.4.3)

Da der Sollwert  $b_f = 1$  nicht einschließt ergibt sich eine proportional-systematische Abweichung. Aus den Voruntersuchungen ist bekannt, daß diese Abweichung durch die Verwendung des Ionenaustauschers verursacht wird und nicht verhindert werden kann. Da die Wiederfindung jedoch über den gesamten Konzentrationsbereich annähernd konstant 90% beträgt, ist die Bestimmung von Borkonzentrationen in wässrigen Lösungen mit dem entwickelten Verfahren möglich.

### 2.5.2 Vergleich der Meßpräzisionen der Borbestimmung mit der FAES und UV-spektrometrisch mit Azomethin-H

Die Meßpräzision ist in Maß für die Schwankungen, die durch das Analysengerät selbst verursacht werden. Sie wird durch die Mehrfachanalyse eines Standards ermittelt [109]. Die Borlösungen der Bestimmung der Meßpräzision mit Azomethin-H

enthielten Konzentrationen zwischen 0,1 und 1 mg/L B. Bei der Borbestimmung mit der FAES werden Lösungen mit Konzentrationen von 5 bis 50 mg/L B verwendet, die dem mit dem catecholmodifizierten Kieselgel erreichten Anreicherungsfaktor von 50 entsprechen. Zusätzlich enthalten diese Lösungen 606 mg/L  $\text{PO}_4^{3-}$ . Dies entspricht den aus dem Anreicherungsschritt erhaltenen Konzentrationen an Phosphat im Eluat. Es ergaben sich die folgenden Mittelwerte, Standardabweichungen und relativen Standardabweichungen (**Tab. 2-9a** und **2-9b**):

**Tab. 2-9a** Meßpräzision bei der Borsäurebestimmung mittels FAES (n = 10)

$\beta$ (B) [mg/L]	$\bar{x}$ [mg/L]	s [mg/L]	$s_{\text{rel}}$ [%]
5	4,9	0,120	2,45
10	10,1	0,124	1,23
15	15,1	0,153	1,01
20	19,9	0,166	0,83
25	25,5	0,131	0,51
30	29,7	0,247	0,83
35	34,9	0,212	0,61
40	39,7	0,397	1,0
45	44,9	0,416	0,93
50	50,4	0,338	0,67

Für die relative Standardabweichung der Meßpräzision ergeben sich Werte zwischen 0,51 und 2,45 %. Die Werte zeigen erwartungsgemäß bei den kleineren Konzentrationen eine höhere relative Standardabweichung als bei den größeren Konzentrationen. Insgesamt ist die Meßpräzision der Azomethin-H-Methode (**Tab. 2-9b**) besser als die der FAES-Methode.

**Tab. 2-9b** Meßpräzision der Borsäurebestimmung mit Azomethin-H (n = 10) [17]

$\beta$ (B) [mg/L]	$\bar{x}$ [mg/L]	s [mg/L]	$s_{rel}$ [%]
0,1	0,12	0,0015	1,18
0,2	0,21	0,0011	0,54
0,3	0,29	0,0009	0,31
0,4	0,39	0,0006	0,16
0,5	0,49	0,0013	0,27
0,6	0,59	0,0013	0,22
0,7	0,69	0,0034	0,49
0,8	0,80	0,0031	0,39
0,9	0,91	0,013	0,14
1,0	1,02	0,0028	0,27

### 2.5.3 Bestimmung der Methodenpräzision unter Wiederholbedingungen

Die Bestimmung der Methodenpräzision unter Wiederholbedingungen wurde mit dem Ablaufwasser des Gruppenklärwerks Sande durchgeführt. Es wurden 10 mal je 50 mL der Probe dem gesamten Analysenverfahren unterzogen und der Borgehalt der Eluate anschließend atomspektrometrisch bestimmt. Zum Vergleich wurde der Borgehalt von 10 Proben des Ablaufwassers nach Ionenaustausch mit Azomethin-H bestimmt. Dabei ergaben sich die folgenden Werte (**Tab. 2-10**):

**Tab. 2-10** Methodenpräzision der Borbestimmung mit der FAES nach Probenvorbehandlung und Anreicherung der Probenlösungen auf dem catecholmodifizierten Kieselgel (n = 10) und mit der Azometin-H-Methode

Method	$\bar{x}$ [mg/L]	s [mg/L]	$s_{rel}$ [%]
FAES	0,385	0,022	5,7
Azomethin-H	0,397	0,002	0,51

Die Standardabweichung für die FAES-Bestimmung von Bor in Oberflächenwasser nach Ionenaustausch und Anreicherung liegt bei der Borbestimmung des hier verwendeten Ablaufwassers mit 5,7 % relativ hoch. Diese Schwankungen im Meßwert werden durch die große Belastung mit Metallionen des verwendeten Ablaufwassers der Kläranlage verursacht. Die Untersuchung von synthetischen Proben mit unterschiedlichen Metallionengehalten haben gezeigt, daß bei der Probenvorbereitung durch den Ionenaustausch die Konzentration des Borgehalts der Lösungen deutlich beeinflußt wird. Zusätzlich führt schon der Durchbruch kleiner Mengen an Metallkationen, z. B. von Natrium durch den Ionenaustauscher aufgrund des Verschleppens dieser Metallkationen in das Eluat zu deutlichen Fehlern bei der Bestimmung der Meßwerte mit der FAES. Da das für die Methodenpräzision verwendete Ablaufwasser der Kläranlage stark belastet ist, können solche Effekte leicht auftreten. Das Azomethin-H-Verfahren ist also gegenüber der Störungen durch Metallkationen weniger anfällig [17], es zeichnet sich somit durch eine größere Robustheit aus.

### **2.6 Analyse von Realproben**

Ziel des hier entwickelten Analysenverfahrens ist, Bor in realen Wasserproben quantitativ zu bestimmen. Die aus der Grundkalibrierung erhaltenen Daten zeigen, daß die Bestimmung von Bor mit der FAES und auch die Anreicherung gering konzentrierter Lösungen mit anschließender quantitativer Bestimmung möglich ist. Für die Entfernung der Kationen aus der zu untersuchenden Probe hat sich der Ionenaustauscher Dowex 50 W X 8 bewährt [125]. Als Realproben wurden neben Leitungswasser Wasserproben aus Seen und Bächen der Umgebung genommen. Die Bestimmungen des Borgehalts der Wasserproben mit Azomethin-H [17] zeigen, daß die Borkonzentrationen unterhalb der für das Verfahren (Anreicherung und Bestimmung der Borkonzentration mit der FAES) ermittelten Bestimmungsgrenze von

0,13 mg/L B liegen. Lediglich das zur Bestimmung der Methodenpräzision verwendete Ablaufwasser der Kläranlage besitzt aufgrund des Boreintrags vor allem durch die Perborate der Waschmittel eine Borkonzentration, die mit 0,39 mg/L B deutlich über der Bestimmungsgrenze liegt..

Um dennoch die Borkonzentration der Wasserproben mit der FAES bestimmen zu können, wäre bei einer Konzentration von 0,025 mg/L B ein Anreicherungsfaktor von über 260 notwendig, um einen Meßwert oberhalb der Bestimmungsgrenze zu erhalten. Die Bestimmung der Wiederfindung des Bors im Eluat, nach der Anreicherung aus Probelösungen verschiedener Volumina bei einer Konzentration von 0,025 mg/L B, zeigen (vgl. **Tab. 2-11**), daß mit dem catecholmodifizierten Kieselgel ein Anreicherungsfaktor von 200 zu erreichen ist (Phosphatpuffer: 200 mmol Ammoniumphosphat, 100 mmol EDTA-di-Ammoniumsalz und 147 mmol Ammoniak auf 1 L) Größere Volumina der Probelösung führen zu einem Auswaschen der Borsäure vom Säulenmaterial. Die Bestimmung der Borsäurekonzentration im Eluat wurde mit Azomethin-H durchgeführt, zusätzlich wurde die Phosphatkonzentration des Eluats mit Molybdänblau bestimmt. Die Phosphatkonzentrationen entsprachen dem schon zuvor ermittelten Wert von 606 mg/L (Kap. 2.3.2.1).

Nach dem Aufstocken der Lösungen mit Bor wird für Volumina bis 100 mL eine Wiederfindung von mindestens 95 % erhalten. Bei größeren Probevolumina und zunehmendem Borgehalt wird das Bor in verstärktem Maße von der Kieselgelsäule desorbiert, so daß die Wiederfindung deutlich geringer wird.

Für die Bestimmung von Bor in Realproben wurden die Probelösungen daher aufgestockt. Vor dem ersten Schritt der Probenvorbereitung, dem Ionenaustausch, wurden zu 50 mL Probelösung jeweils 10 µg Bor zudosiert. Diese Bormenge ist in 1 mL einer Lösung mit 10 mg/L B enthalten. Die so behandelten Lösungen werden entsprechen dem entwickelten Verfahren durch den Ionenaustauscher geleitet, der nach der Beladung mit 10 mL bidest. Wasser gespült wurde. Anschließend wurden zum Effluat 6 mL Phosphatpuffer zugefügt und diese Lösung wird über eine 200 mg-Säule des catecholmodifizierten Kieselgels gepumpt. Nach dem Spülen der Säule mit 5 mL des auf 1/10 mit Wasser verdünnten Puffers, wird die Säule mit 1 mL 1 mol/L

Salzsäure eluiert. Die erhaltenen Eluate werden mit der FAES bei  $\lambda = 548$  nm spektrophotometrisch vermessen (**Tab. 2-12**).

**Tab. 2-11** Wiederfindung des Bors in Probenlösungen (wäßrige Borlösung,  $\beta = 0,025$  mg/L) nach Aufstocken mit unterschiedlichen Borkonzentrationen und Anreicherung über das catecholmodifizierte Kieselgel (n = 3), Bestimmung mit Azomethin-H

Volumen der Probelösung [mL]	Bor-Wiederfindung [%]			
	Mittelwert			
	zudotierte Menge Bor			
	0 µg B	10 µg B	20 µg B	30 µg B
50	97,4	97,4	102,1	98,3
100	99,4	99,2	95,3	94,6
150	98,8	97,0	93,5	91,2
200	98,3	83,9	82,7	75,5
250	87,6	76,5	80,9	79,5

Für die Bestimmung des Borgehalts der Realproben mit Azomethin-H als Reagenz [17] wurden die Wasserproben nach dem Ionenaustausch mit dem Reagenz versetzt und entsprechend der Vorschrift nach 2 h Reaktionszeit UV-spektrophotometrisch analysiert (**Tab. 2-12**).

**Tab. 2-12** Ergebnisse der Untersuchung von 15 Realproben (Mittelwert der Doppelbestimmung)

Probennahmeort und Datum	FAES-Messung [mg/L]	Azomethin-H-Messung [mg/L]
Weser (Ohr) 30.05.1999	0,08	0,07
Fischteiche (Paderborn) 31.05.1999	0,06	0,06

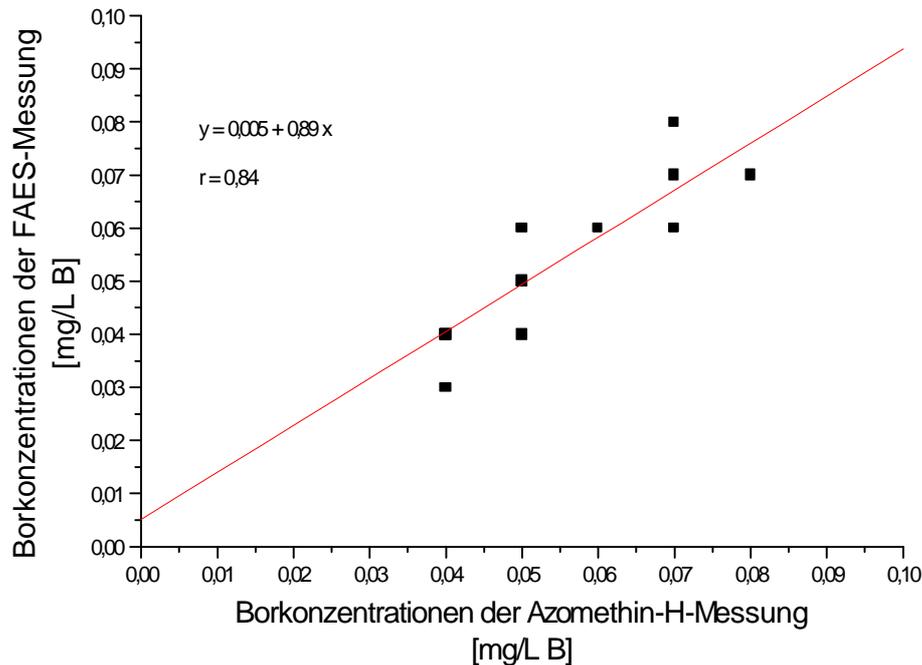
**Tab. 2-12** Fortsetzung

Probennahmeort und Datum	FAES-Messung [mg/L]	Azomethin-H- Messung [mg/L]
Holzbach (Sande) 30.05.1999	0,07	0,06
Lippesee (Sande) 30.05.1999	0,05	0,04
Thune (Sande) 30.05.1999	0,05	0,05
Roter Bach (Altensenne) 30.05.1999	0,05	0,06
Pader (Schloß Neuhaus) 31.05.1999	0,05	0,05
Lippequelle (Bad Lippspringe) 31.05.1999	0,04	0,04
Lippe (Bentfeld) 30.05.1999	0,07	0,08
Habichtssee (Mastbruch) 30.05.1999	0,05	0,06
Strothe (Paderborn) 30.05.1999	0,07	0,07
Dedinger Heidesee (Schlangen) 31.05.1999	0,06	0,06
Haverkampsee (Schlangen) 31.05.1999	0,04	0,04
Diemel (Westheim) 31.05.1999	0,07	0,06
Leitungswasser (Paderborn) 02.06.1999	0,04	0,03

### 2.6.1 Vergleich der FAES-Bestimmung mit der Azomethin-H-Methode

Mit den durchgeführten Messungen an Realproben kann die Leistungsfähigkeit der beiden eingesetzten Verfahren der Borbestimmung, Azomethin-H und die Flammen-Atomemissionsspektrometrie nach dem Anreicherungs-schritt, miteinander verglichen werden. Dafür stehen zwei statistische Verfahren zur Verfügung: die Korrelationsanalyse und die Orthogonale Regressionsanalyse.

Für die Korrelationsanalyse werden die Werte der Azomethin-H-Messungen (**Tab. 2-12**) auf der Abszisse als unabhängige Variable gegen die Daten der FAES-Messung auf der Ordinate als abhängige Variable aufgetragen (**Abb. 22**). Die erhaltenen Wertepaare werden einer linearen Regressionsanalyse unterworfen:



**Abb. 22** Korrelationsanalyse der Borbestimmung mit der FAES (nach Aufstocken und Anreicherung auf dem catecholmodifiziertem Kieselgel) und mit Azomethin-H

Der erhaltene Achsenabschnitt ist vernachlässigbar klein ( $a = 0,005$ ), die Steigung ist jedoch deutlich  $< 1$  ( $b = 0,89$ ). Aus der Steigung ergibt sich, daß die mit der FAES-Bestimmung ermittelten Werte im Mittel kleiner sind, als die mit Azomethin-H bestimmten Borkonzentrationen der Probelösungen. Deutliche Ausreißer sind in der graphischen Darstellung der Daten nicht festzustellen. Die Ergebnisse beider Bestimmungsmethoden zeigen mit der Korrelationsanalyse jedoch nur eine eingeschränkte Übereinstimmung.

Die Orthogonale Regressionsanalyse ist eine von Funk [97] vorgeschlagene Auswertung zur Gleichwertigkeitsuntersuchung. Hierzu ist die Ermittlung verschiedener Kenngrößen notwendig, die quantitativ die Gleichwertigkeit der Verfahren beschreiben. Aus den gewonnenen Analysendaten der Realproben lassen sich die folgenden Größen berechnen:

**Tab. 2-13** Kenngrößen der Analysendaten des Vergleichs der Bestimmung von Bor mit Azomethin-H (DIN-Verfahren [17]) und mit der FAES mit orthogonaler Regressionsanalyse (n = 15) **Tab. 2-12**

	$\bar{x}$ [mg/L]	s [mg/L]
FAES-Bestimmung	0,057	0,013
Azomethin-H-Bestimmung	0,055	0,014

Differenz der Mittelwerte: <i>bias</i>	-0,002 mg/L
konstant-systematische Abweichung: <i>bias<sub>relativ</sub></i>	3,6 %
Standardabweichung der Differenzen: <i>s<sub>D</sub></i>	0,008 mg/L
Präzision: <i>s<sub>Drelativ</sub></i>	14,5 %
Steigung: <i>b</i>	1,08
Achsenabschnitt: <i>a</i>	-0,006 mg/L
proportional-systematische Abweichung: <i>F<sub>p relativ</sub></i>	8,0 %

Der orthogonale Regressionsansatz betrachtet keines der Verfahren als richtig. Die Lage der Ausgleichsgerade wird so gewählt, daß sie sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Richtung von den Meßpunkten so wenig wie möglich abweicht. Beim vorherigen Regressionsansatz werden die Werte der Azomethin-H-Detektion auf der Abzisse als richtig angenommen und die Gerade so bestimmt, daß die Meßpunkte in vertikaler Richtung möglichst wenig von ihr abweichen. Beide Ansätze sind gleichermaßen gerechtfertigt.

Der Achsenabschnitt der Ausgleichsgerade ist bei der orthogonalen Regressionsanalyse vernachlässigbar klein. Die konstant-systematische Abweichung beträgt 3,6 % und der proportional-systematische Fehler 8 %. Beide Abweichung sind damit deutlich geringer als die Präzision mit 14,5 %. Zur Berechnung der Präzision (relative Standardabweichung der Differenzen) wird die Standardabweichung der Differenzen der beiden Meßreihen (**Tab. 2-12**) herangezogen. Da die bestimmten Analysenwerte sehr niedrig sind (Durchschnittswerte 0,055 bzw. 0,057 mg/L B), wirkt sich die Standardabweichung der Differenzen mit einem Wert von  $s = 0,008$  mg/L sehr

stark aus, so daß eine Präzision von 14,5 % erhalten wird. Dieser Wert zeigt, daß die beiden Meßreihen nur bedingt miteinander vergleichbar sind. Die erhaltenen Meßwerte der beiden Methoden weichen nicht jeweils in der gleichen Richtung voneinander ab (nur größer oder nur kleiner als nach der jeweils anderen Methode), sondern die Abweichungen wechseln häufig. Dadurch wird die Standardabweichung der Differenzen größer. Für eine genaue Aussage bezüglich der Vergleichbarkeit der beiden zur quantitativen Borbestimmung angewandten Verfahren, sind noch weitere Meßreihen notwendig.

Die bis hier erhaltenen Daten zeigen, daß die quantitative Borbestimmung natürlicher Oberflächenwässer mit der FAES nach einem Anreicherungsschritt prinzipiell möglich ist.

### **2.6.2 Abschließende Beurteilung des Analysenverfahrens**

Das entwickelte Verfahren zur Bestimmung von Borkonzentrationen in Wasser mit der Flammen-Atomemissionsspektrometrie zeigt einen linearen Bereich der Meßwerte von 0,1 bis 1,0 mg/L B. Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens ergibt sich aus den durchgeführten Untersuchungen mit 0,13 mg/L B. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,06 mg/L B. Die Verfahrensstandardabweichung mit  $s_{x0} = 0,007$  mg/l und die relative Verfahrensstandardabweichung mit  $V_{x0} = 1,25$  % bei der Ermittlung der Verfahrenskenndaten mit Standardproben (siehe Anhang 1) war sehr gering. Die Standardabweichung der Methodenpräzision unter Verwendung eines Ablaufwassers der Kläranlage als Realprobe (Kap. 2.5.3) liegt mit 5,7 % relativ hoch, da diese Probe eine sehr komplexe Matrix enthält und die Probenvorbereitung (Ionenaustausch) nicht immer in gleichbleibender Qualität gelingt. Die Bestimmung von Proben, deren Borgehalt kleiner als die Bestimmungsgrenze von 0,13 mg/L ist, kann durch Aufstocken der Probelösungen erreicht werden. Der Vergleich der so analysierten 15 Realproben mit den Ergebnissen aus der Bestimmung dieser Proben mit Azomethin-H [17] zeigt vergleichbare Analysendaten (Kap. 2.6.1).

Die Probenvorbereitung des entwickelten Verfahrens ist durch das Aufstocken und Anreichern der Probelösungen aufwendiger als die der Borbestimmung mit Azomethin-H. Aber auch dieses DIN-Verfahren benötigt je nach Probelösung eine ähnliche Probenvorbereitung, wie z. B. das Abtrennen von Trübstoffen durch Filtration, Ionenaustausch, evtl. Fällung störender Ionen oder die sehr zeitaufwendige Extraktion des Bors durch 2-Ethylhexan-1,3-diol aus der wässrigen Probelösung [136]. Die Anwendung des entwickelten Analysenverfahrens liegt in der Ermittlung des Borgehalts von Oberflächenwässern, wie Bächen, Seen, Flüssen oder auch Kläranlagenwasser, um die Überwachung des Boreintrags in Gewässer und die Entwicklung der durchschnittlichen Borkonzentrationen in Trinkwasser zu ermöglichen. Der Grenzwert für Bor in Trinkwasser beträgt zur Zeit  $1,0 \pm 0,2$  mg/L [14, 137]. Die Bestimmung geringer Borkonzentrationen mit der FAES war bisher nur über Derivatisierung möglich. Eine frühere Arbeit [56] zur Borbestimmung mit der FAES beschreibt die Aufkonzentrierung der Probenlösung durch Eindampfen vor dem Veresterungsschritt zum Borsäuretrimethylester. Der Autor gibt für dieses Verfahren eine Nachweisgrenze von 0,002 mg/L B an. Castillo [51] setzt die Probenlösung ohne vorherige Aufkonzentrierung zur Darstellung des Borsäuretrimethylesters ein. Der Ester wird aus der Reaktionlösung mit Methanol in die Gasphase überführt und zur Messung gebracht. Eine quantitative Bestimmung der Borgehalte der eingesetzten Lösungen wurde für einen Konzentrationsbereich von 1 bis 2000 mg/L B angegeben. Bei dem hier entwickelten Verfahren zur Borbestimmung mit der FAES wird der Analyt, angereichert in einem kleinen Eluatvolumen erhalten. Hierdurch können die Probenvorbereitung und die spektrometrische Messung getrennt optimiert werden. Aufgrund der Kenndaten ist mit dem Verfahren die quantitative Bestimmung der Borgehalte in gering konzentrierten Realproben mit der Flammen-Atomemissionsspektrometrie möglich.

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Analysen- und Meßmethoden

**UV/VIS-Spektroskopie:** Die UV/VIS-Spektren wurden auf dem Gerät Lambda 15 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Zur Steuerung und Auswertung diente das Softwarepaket PECSS der Firma Perkin-Elmer. Der Variationskoeffizient des Spektrometers wurde durch sechsfache Messung einer Standardlösung mit  $\beta = 0,25$   $\mu\text{g/mL}$  B entsprechend der Borbestimmung mit Azomethin-H [17] festgestellt. Er ergab

$$V_K = \sigma_{n-1} / \bar{x} = 0,0035 \quad \text{Gl. 3.1}$$

mit

$V_K$  = Variationskoeffizient

$\sigma_{n-1}$  = Standardabweichung und

$\bar{x}$  = Mittelwert der Messungen [109].

**IR-Spektroskopie:** Die IR-Spektren wurden mit dem FTIR-Gerät Modell P510 der Firma Nicolet aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des PCIR-Programms der Firma Nicolet. Die Substanzen wurden, soweit nicht anders erwähnt, als KBr-Preßling vermessen. Die Lagen der infrarotaktiven Absorptionsbanden sind als Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

**Elementaranalysen:** Die quantitativen Bestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, die an der Universität durchgeführt wurden, erfolgten im Universalverbrennungsautomaten PE 2400 der Firma Perkin-Elmer. Weiterhin wurden Bestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff vom Labor Beller, Göttingen, durchgeführt.

**NMR-Spektroskopie:** Die  $^1\text{H}$ -Spektren wurden auf dem Gerät AMX 300 der Firma Bruker aufgenommen. Als Standard für die  $^1\text{H}$ -Messungen wurde Tetramethylsilan gleich 0 ppm gesetzt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur. Die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren wurden mit demselben Gerät aufgenommen, bei einer  $^{29}\text{Si}$

NMR-Frequenz von 59,628 Hz und einem Feld von 7,0483 T. Ein 25°-Puls mit einer Ruhezeit von 4 s wurde verwendet. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug 3 kHz und die Auflösung pro Punkt etwa 30 Hz. Als Probengefäße wurden Zylinder aus Zirkoniumdioxid benutzt. Die Eichung der ppm-Skala erfolgte relativ zu Tetramethylsilan. Die Umwandlung der erhaltenen FIDs erfolgte durch Fourier-Transformation, bei der die Gauss-Multiplikation als Filterfunktion auf das Signal angewendet wurde. Die quantitative Auswertung der Spektren erfolgte durch die Bearbeitung am PC mit den Programmen WIN-NMR v. 2.0 und WIN-FIT der Firma Bruker.

**Pumpe:** Bei den Anreicherungsuntersuchungen wurden die Lösungen mit einer Schlauchpumpe vom Typ ISMATEC IPC gefördert. Es wurde stets ein Volumenstrom von 2,0 mL/min eingestellt.

**Probenezufuhr und Zerstäuber:** Es wurde eine HPLC-Pumpe der Firma Knauer Typ 364.00 verwendet; ebenso wurden der Hochdruckzerstäuber A0387 und der elektrische Ventilantrieb A0621 mit zwei 6-Port/3-Kanal-Schaltventilen der Firma Knauer verwendet. Die Probenschleife hatte ein Volumen von 130 µL.

**FAES-Spektroskopie:** Die Emissionsuntersuchungen wurden mit dem Gerät Atomic Absorption Spectrophotometer 1100b der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Die Berechnung der Linearregression der Kalibriergerade und die entsprechende Auswertung der Meßwerte erfolgte durch die interne Software des Gerätes. Die Berechnung der Stichproben-Standardabweichung der erhaltenen Meßwerte erfolgte manuell nach folgender Formel [97]:

$$\sigma_{n-1} = \{ \sum x^2 - [(\sum x)^2/n] / n - 1 \}^{1/2} \quad \text{Gl. 3.2}$$

**pH-Messungen:** Die Messungen der pH-Werte wurden mit dem Mikroprozessor pH-Meter 763 der Firma Knick ausgeführt.

**Borbestimmung mit Azomethin-H:** Die quantitative Bestimmung der Borationen erfolgte entsprechend der DIN-Vorschrift 38405, Teil 17 [17].

**Methylrotindikation:** Die Bestimmung der freien OH-Gruppen auf dem Kieselgel erfolgte nach der Methode von Shapiro und Kolthoff [126, 127]. Dazu wurde eine Benzolstammlösung mit 30 µmol/L Methylrot angesetzt. Zur Kalibrierung wurden

zwei verdünnte Lösungen mit 15 und 7,5  $\mu\text{mol/L}$  Methylrot erstellt. Von den zu untersuchenden Kieselgelen wurden je 25 mg mit 5 mL der Stammlösung versetzt und nach leichtem Umschwenken und 1 h Reaktionszeit bei  $\lambda = 483 \text{ nm}$  gegen reines Benzol vermessen. Aus den ermittelten Extinktionen wurde die veränderte Polarität der Kieselgeloberflächen berechnet.

**Tab. 3-1** Daten der Methylrotbestimmung

Standardlösungen und Kieselgele	Meßwert	berechnete Methylrotaufnahme in $\mu\text{mol}$
Lösung 1: 30 $\mu\text{mol/L}$	0,8959	
Lösung 2: 15 $\mu\text{mol/L}$	0,4595	
Lösung 3: 6 $\mu\text{mol/L}$	0,1792	
Kieselgel Si 60	0,1882	0,1193
Kieselgel Si 60 + Spacer	0,5042	0,0664
Kieselgel Si 60 + Spacer + Endcapping	0,7998	0,0156
LiChroprep Si 60	0,1833	0,1201
LiChroprep Si 60 + Spacer	0,1811	0,1206
LiChrospher Si 100	0,0946	0,135
LiChrospher Si 100 + Spacer	0,3456	0,051
LiChrosorb Si 100	0,0731	0,138
LiChrosorb Si 100 + Spacer	0,1282	0,0888

### 3.2 Ausgangsverbindungen und Lösemittel

Die verwendeten Chemikalien weisen, soweit nichts anderes vermerkt ist, den Reinheitsgrad p. a. auf. Die folgende Chemikalien wurden im Handel erhalten:

Fluka: Borsäure, 3-Aminopropyltriethoxysilan, Hexamethyldisilazan, Ammoniumacetat, di-Natriumhydrogenphosphat-dihydrat, (L+)-Ascorbinsäure, Citronensäure-

monohydrat, di-Ammoniumhydrogenphosphat, Ammoniak-Lösung (25 %), Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Trimethylchlorsilan, Triethylamin, Natriumacetat, Azomethin-H-Mononatriumsalz, Thionylchlorid, Ethylendinitrilotetraessigsäure-Diammoniumsalz, Dowex 50 W X 8, Triethanolamin, Tris(hydroxymethyl)-aminomethan.

Merck: Kieselgel Si 60, Korngröße 40 - 63  $\mu\text{m}$  (Oberfläche  $\sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ ; entsprechend Silanolgruppen:  $\sim 8,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2 = 4,15 \text{ mmol}/\text{g}$ ), LiChroprep Si 60, Korngröße 40 - 63  $\mu\text{m}$  (Oberfläche  $\sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ ; entsprechend Silanolgruppen:  $\sim 8,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2 = 4,15 \text{ mmol}/\text{g}$ ), LiChrosorp Si 100, Korngröße 10  $\mu\text{m}$  (Oberfläche  $\sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ ; entsprechend Silanolgruppen:  $\sim 8,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2 = 4,15 \text{ mmol}/\text{g}$ ), LiChrospher Si 100, Korngröße 20  $\mu\text{m}$  (Oberfläche  $\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ ; entsprechend Silanolgruppen:  $\sim 8,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2 = 2,49 \text{ mmol}/\text{g}$ ), Ethylendinitrilotetraessigsäure-di-Natriumsalz-dihydrat und di-Ammoniumsalz, Schwefelsäure ( $d = 1,84 \text{ g}/\text{cm}^3$ ), 2,3-Dihydroxybenzoesäure, Kationentauscher I, Indikator Methylrot, Indikator Eriochromschwarz-T, Indikator Murexid, Indikator Tiron.

Riedel de Häen: Fixanal 1 N Salzsäure

Deutero-GmbH:  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{CDCl}_3$

Die handelsüblichen Lösemittel wurden nach Literaturmethoden [100, 101] getrocknet und unter Argonatmosphäre destilliert. Die verwendeten wäßrigen Lösungen wurden mit bidestilliertem Wasser angesetzt und, falls vermerkt, im Ultraschallbad entgast.

Die Lösungen wurden in Polypropylen-Meßkolben angesetzt und in Polyethylen-Flaschen (PE-Flaschen) aufbewahrt. Alle verwendeten Meßkolben und PE-Flaschen wurden zur Reinigung für einen Tag in einer Reinigungslösung für Laborgeräte (RBS 35 Konzentrat, Firma Carl Roth GmbH + Co) eingelegt, anschließend gründlich mit Leitungswasser und dann sechsmal mit bidestilliertem Wasser ausgespült und getrocknet.

### 3.3 Modifikation des Kieselgels

#### 3.3.1 Spacerfixierung



Gl. 3.3

Prinzipiell lehnte sich das folgende Verfahren an frühere Arbeiten im Arbeitskreis an [76 - 79, 87]. Zur Reinigung des aus dem Handel bezogenen Kieselgels wurden 5 g Kieselgel mit ca. 100 mL konzentrierter Salzsäure und einigen analysenreinen Siedesteinen 4 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Kieselgel mit bidestilliertem Wasser neutral gewaschen und für 16 h im Trockenschrank bei 110°C getrocknet.

Das so vorbehandelte Kieselgel wurde in einem Dreihalskolben für 4 h unter Hochvakuum bei 100°C Ölbadtemperatur aktiviert und unter Luftausschluß mit 20 mL absolutem Toluol und 17 mL (73 mmol) 3-Aminopropyltriethoxysilan vereinigt. Die heterogene Mischung wurde für 14 h auf 135 °C erhitzt und dabei mittels KPG-Rührer gerührt. Danach wurde das Kieselgel in eine D2-Fritte überführt und nacheinander mit je 100 mL Toluol, Chloroform, Methanol und Aceton gewaschen. Das so erhaltene, weiße Kieselgel wurde 6 h im Hochvakuum bei 50°C getrocknet.

#### **Kieselgel Si 60, 40 - 63 µm**

FTIR-Daten: 3440 m ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 2981 w und 2850 vw ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1637 w (Kristallwasser), 1095 s ( $\delta_{\text{SiO}}$ )

Elementaranalyse: 5,97 % Kohlenstoff, 2,11 % Stickstoff, 1,07 % Wasserstoff

Methylrotindikation: 44,3 % der OH-Gruppen belegt (1,84 mmol/g Kieselgel)

#### **LiChroprep Si 60, 40 - 63 µm**

FTIR-Daten: 3444 m ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 2940 w und 2890 vw ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1635 w (Kristallwasser), 1099 s ( $\delta_{\text{SiO}}$ )

Elementaranalyse: 5,54 % Kohlenstoff, 1,85 % Wasserstoff

Methylrotindikation: 26,2 % der OH-Gruppen belegt (1,08 mmol/g Kieselgel)

### LiChrosorb Si 100, 10 $\mu\text{m}$

FTIR-Daten: 3445 m ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 2922 w und 2853 vw ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1630 w (Kristallwasser),  
1098 s ( $\delta_{\text{SiO}}$ )

Elementaranalyse: 5,79 % Kohlenstoff, 1,24 % Stickstoff, 1,23 % Wasserstoff

Methylrotindikation: 45,7 % der OH-Gruppen belegt (1,89 mmol/g Kieselgel)

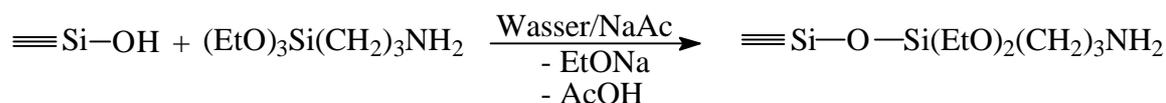
### LiChrospher Si 100, 20 $\mu\text{m}$

FTIR-Daten: 3448 m ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 2923 w und 2873 vw ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1635 w (Kristallwasser),  
1098 s ( $\delta_{\text{SiO}}$ )

Elementaranalyse: 4,74 % Kohlenstoff, 5,16 % Stickstoff, 0,87 % Wasserstoff

Methylrotindikation: 53,2 % der OH-Gruppen belegt (1,32 mmol/g Kieselgel)

### 3.3.2 Spacerfixierung



Gl. 3.4

In wässriger Lösung wurde analog Mingalyov et. al. [80, 81] 1g gereinigtes Kieselgel Si 60 (40 - 63  $\mu\text{m}$ ) mit 50 mL 0,1 M Natriumacetatlösung und 4 mL 3-Aminopropyltriethoxysilan versetzt und die Reaktionsmischung unter Rückfluß von Lösemittel für 90 Minuten auf 90°C gehalten. Das Kieselgel wurde anschließend in eine D2-Fritte abfiltriert und der Rückstand mit Wasser und Aceton gewaschen und anschließend unter Hochvakuumbedingungen getrocknet.

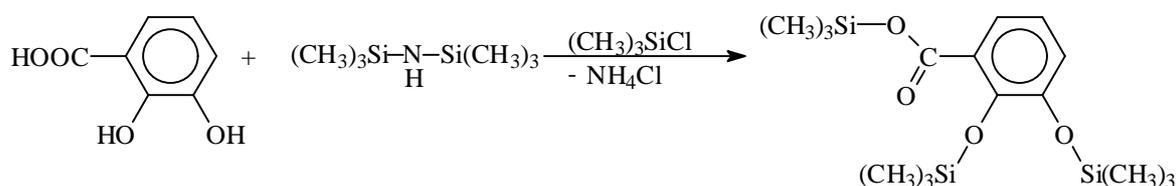
### Kieselgel Si 60, 40 - 63 $\mu\text{m}$

FTIR-Daten: 3438 m ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 2945 w und 2929 vw ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1630 w (Kristallwasser),  
1088 s ( $\delta_{\text{SiO}}$ )

Elementaranalyse: 6,05 % Kohlenstoff, 2,00 % Wasserstoff

Methylrotindikation: 42,8 % der OH-Gruppen belegt (1,78 mmol/g Kieselgel)

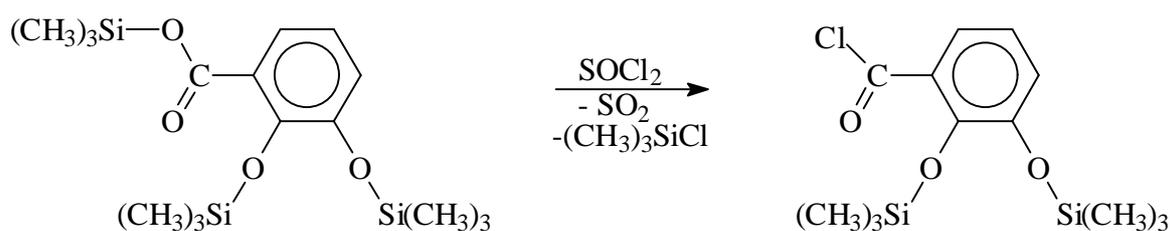
### 3.3.3 Silylierung der 2,3-Dihydroxybenzoesäure und Herstellung des Säurechlorids



Gl. 3.5

In einem 100 mL-Dreihalskolben wurden 0,5 g (3,24 mmol) 2,3-Dihydroxybenzoesäure, welche zuvor aus Wasser umkristallisiert wurde, mit 10 mL (48 mmol) Hexamethyldisilazan (Kp 124 °C) umgesetzt und unter Rückfluß des Lösemittels gebracht. Sobald die Lösung zu kochen begann, wurden 2 mL (15,8 mmol) Trimethylchlorosilan (Kp 56 °C) als Katalysator zugetropft und die Lösung 1 Tag auf 146°C Ölbadtemperatur erhitzt [88, 95]. Das überschüssige Hexamethyldisilazan und Trimethylchlorosilan wurde an der Hochvakuumpumpe bei ca. 40°C abdestilliert. Es hinterließ als Reaktionsprodukt eine braune viskose Flüssigkeit. Nach Maßgabe der gemessenen NMR-Spektren erfolgte die Umsetzung zu 100 % [102].

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.41$  (dd, 1 H, H-4),  $6.97$  (dd, 1 H, H-6),  $6.84$  (t, 1 H, H-5),  $0.38$  (s, 9 H, Silylester),  $0.28$  (s, 9 H, Silylether C-2),  $0.23$  (s, 9 H, Silylether C-3)



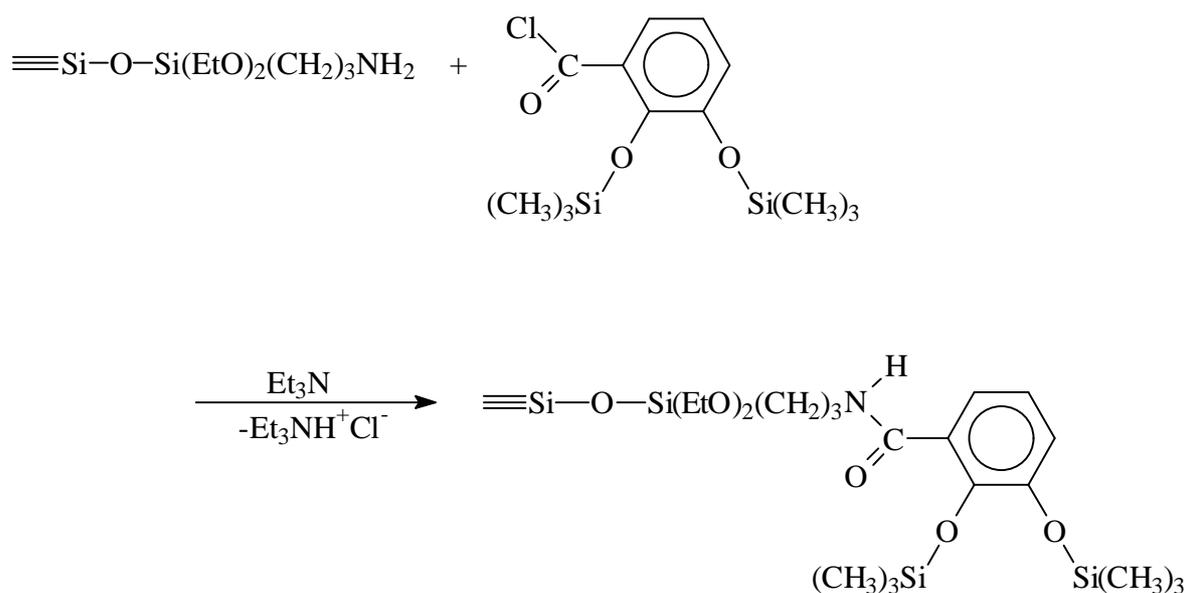
Gl. 3.6

Die erhaltene silylierte 2,3-Dihydroxybenzoesäure wurde auf dem Wasserbad bei Raumtemperatur tropfenweise unter Argon mit 10 mL (137 mmol) destilliertem Thionylchlorid umgesetzt [103]. Nach 2 h Reaktionsdauer wurde das Wasserbad auf 30°C erwärmt und die Reaktionsmischung weitere 6 h gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Thionylchlorid unter Hochvakuumbedingungen abdestilliert, wobei

eine dunkelbraune viskose Flüssigkeit zurückblieb. Die Ausbeute betrug 85 % bezogen auf die eingesetzte 2,3-Dihydroxybenzoesäure.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.64$  (dd, 1 H, H-4), 7.09 (dd, 1 H, H-6), 6.93 (t, 1 H, H-5), 0.30 (s, 9 H, Silylether C-2), 0.26 (s, 9 H, Silylether C-3)

### 3.3.4 Fixierung des silylierten Säurechlorids an unterschiedlichen Kieselgelen



Gl. 3.7

Es wurden je 1,5 g modifiziertes Kieselgel im Kolben zusammen mit 10 mL (72 mmol) Triethylamin vorgelegt und auf -40 °C gekühlt. Das Säurechlorid wurde jeweils in 5 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Solche Lösungen wurden innerhalb 3 h zugetropft, wobei die Temperatur des Kältebades zwischen -40 und -20°C gehalten wurde. Dabei wurde mit dem KPG-Rührer schwach gerührt, um das Kieselgel nicht unnötig zu zerkleinern. Anschließend wurden weitere 10 mL Triethylamin zugegeben und der Kolben für 2,5 Tage ins Eisfach bei -25°C gestellt. Das so behandelte Kieselgel wurde in einer D2-Fritte abgetrennt und nacheinander mit 80 mL Dichlormethan, 60 mL Methanol, 40 mL 50%igem Essig [104], 300 mL Wasser und 50 mL Aceton gewaschen und an der Hochvakuumpumpe getrocknet. Die Ausbeute an so behandelten Kieselgelen betrug jeweils 1,3 g bis 1,4 g entsprechend 87 % bis 93 % bezogen auf die Einwaage des Edukts.

### **Untersuchung der Boraufnahme der modifizierten Kieselgele**

Zur Bestimmung der Boraufnahmekapazität der modifizierten Kieselgele wurden jeweils dreimal 100 mg des Kieselgels in 25 mL einer Natriumphosphat-gepufferten Borat-Lösung mit 0,2 mg/L B für eine Stunde geschüttelt. Die Lösungen wurden anschließend abfiltriert und der Borgehalt entsprechend der DIN-Vorschrift ermittelt. Für die Kalibrierfunktion wurden Lösungen mit 0,25 mg/L Bor, 0,125 mg/L Bor, 0,0625 mg/L Bor und 0 mg Bor/L verwendet.

Zur Herstellung der Lösung wurden jeweils 20 mL einer wässrigen Borlösung mit 0,25 mg/L B mit 5 mL einer Pufferlösung versetzt, so daß sich eine Konzentration von 0,2 mg/L B und ein pH-Wert von 7,8 ergab. Für die Pufferlösung wurden 100 mmol  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und 4 mmol EDTA im Meßkolben mit bidestilliertem Wasser auf einen Liter aufgefüllt (pH = 8,2).

Aus den je drei so ermittelten Boraufnahmekapazitäten eines modifizierten Kieselgels wurden der arithmetische Mittelwert und die Stichproben-Standardabweichung  $\sigma_{n-1}$  (Gl. 3.2) bestimmt.

#### **Kieselgel Si 60, 40 - 63 $\mu\text{m}$ nach 3.3.1**

FTIR-Daten: 3440 m ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 2921 w und 2850 vw ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1637 w (Kristallwasser), 1556 vw ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1545 vw ( $\delta_{\text{NH}}$ ), 1099 s ( $\delta_{\text{SiO}}$ )

Elementaranalyse: 7,54 % Kohlenstoff, 3,79 % Stickstoff, 1,05 % Wasserstoff

Boraufnahme: 88,2 %  $\pm$  2,19 %

#### **Kieselgel Si 60, 40 - 63 $\mu\text{m}$ nach 3.3.2**

FTIR-Daten: 3437 m ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 2930 w und 2868 vw ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1630 w (Kristallwasser), 1561 (vw) ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1543 vw ( $\delta_{\text{NH}}$ ), 1083 vs ( $\delta_{\text{SiO}}$ )

Elementaranalyse: 7,02 % Kohlenstoff, 1,94 % Wasserstoff

Boraufnahme: 41,8 %  $\pm$  9,27 %

#### **LiChroprep Si 60, 40 - 63 $\mu\text{m}$**

FTIR-Daten: 3444 m ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 2969 w und 2876 vw ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1635 w (Kristallwasser), 1560 vw ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1545 vw ( $\delta_{\text{NH}}$ ), 1099 vs ( $\nu_{\text{SiO}}$ )

Elementaranalyse: 7,10 % Kohlenstoff, 1,96 % Wasserstoff

Boraufnahme: 56,1 %  $\pm$  1,10 %

**LiChrosorb Si 100, 10  $\mu\text{m}$**

FTIR-Daten: 3428 m ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 2956 vw ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1630 w (Kristallwasser), 1569 vw ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1546 vw ( $\delta_{\text{NH}}$ ), 1095 vs ( $\delta_{\text{SiO}}$ )

Elementaranalyse: 6,67 % Kohlenstoff, 2,86 % Stickstoff, 1,02 % Wasserstoff

Boraufnahme: 46,9 %  $\pm$  0,85 %

**LiChrospher Si 100, 20  $\mu\text{m}$**

FTIR-Daten: 3431 m ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 2969 vw ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1635 w (Kristallwasser), 1545 vw ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1528 vw ( $\delta_{\text{NH}}$ ), 1099 s ( $\delta_{\text{SiO}}$ )

Elementaranalyse: 5,97 % Kohlenstoff, 5,08 % Stickstoff, 1,04 % Wasserstoff

Boraufnahme: 79,8 %  $\pm$  0,72 %

**3.3.5 Endcapping des modifizierten Kieselgels**

Zum Endcappen wurden 2 g spacerfixiertes Kieselgel Si 60 in 20 mL (158 mmol) Trimethylchlorsilan für 30 h unter Rückfluß gekocht. Das so erhaltene Kieselgel wurde nacheinander auf einer Fritte mit 30 mL Dichlormethan, 20 mL Methanol, 20 mL 50%igem Essig, 100 mL Wasser und 50 mL Aceton gewaschen. Es wurde ein beiges Kieselgel erhalten, das im Hochvakuum getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 95 % bezogen auf die Einwaage an Kieselgel. Das so erhaltene Kieselgel wurde weiter nach 3.3.4 mit dem Catechol umgesetzt.

**Kieselgel Si 60, 40 - 63  $\mu\text{m}$**

FTIR-Daten: 3440 m ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 2969 vw ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1637 w (Kristallwasser), 1099 s ( $\delta_{\text{SiO}}$ )

Elementaranalyse: 6,76 % Kohlenstoff, 2,02 % Wasserstoff

Boraufnahme: 60,2 %  $\pm$  3,55 %

### 3.4 Eigenschaftsuntersuchungen mit dem Kieselgel Si 60 (40 - 63 µm)

#### 3.4.1 pH-Abhängigkeit der Borsorption und -elution, Batch-Untersuchungen

Es wurde eine Lösung mit einer Konzentration von 10 mg/L B erstellt. Jeweils 50 mL dieser Lösung wurden in 100 mL PE-Flaschen überführt, mit 1 mL 1 mol/L Salzsäure versetzt und mit 2 mol/L Ammoniaklösung auf pH-Werte von 3 bis 9 eingestellt. Die pH-Werte 1 und 2 wurden durch Zugabe von 1 mol/L Salzsäure zu der Borlösung erhalten. Zu jeder der Lösungen wurden 100 mg catecholmodifiziertes Kieselgel zugefügt und die Lösungen wurden insgesamt 24h geschüttelt. Nach 15 Min., 30 Min., 1 h, 2 h, 4 h und 24 h wurden Proben von je 5 mL entnommen und mit Azomethin-H der Borgehalt der Lösungen bestimmt.

**Tab. 3-2** Boraufnahme bei unterschiedlichen pH-Werten

pH-Wert	15 Min	30 Min	1 h	2 h	4 h	24h
1	0	0	0	0	0	0
2	1	1	1	0	0	0
3	10	11,5	10	8	7	7
4	15	11,5	12	23	22	15
5	21	21,5	22	16	18	19
6	21	24	26	29	26	25
7	29	36	37	41	43	39
8	35	46	49	50	48	45
9	46	62	78	76	77	61

Für die Untersuchung der Elution des Bors wurden zuerst jeweils 100 mg des catecholmodifizierten Kieselgels in 50 mL PE-Flaschen in 20 mL einer Lösung mit insgesamt 1 mg Bor und einem pH-Wert von 8 für 2 h geschüttelt. Anschließend wurde die Mischung durch einen Faltenfilter gegossen und das Filtrat in einem 100 mL Meßkolben aufgefangen. Die PE-Flaschen wurden dreimal mit je 5 mL bidest. Wasser ausgespült, der Faltenfilter mit dreimal 3 mL Wasser. Die Filtrate wurden auf 100 mL

aufgefüllt und die Borkonzentration der erhaltenen Lösungen mit Azomethin-H als Reagenz ermittelt. Die Faltenfilter mit dem Kieselgel wurden im Trockenschrank bei 35°C über Nacht getrocknet. Für die Elutionsuntersuchungen wurden folgende Lösungen und Lösungsmittel eingesetzt:

- 1) bidestilliertes Wasser
- 2) 0,1 mol/L Salzsäure
- 3) 0,5 mol/L Salzsäure
- 4) 1 mol/L Salzsäure
- 5) Methanol
- 6) 10 mL 5 mol/L Salzsäure, 25 mL Methanol mit bidest. Wasser auf 50 mL aufgefüllt
- 7) 10 mL 5 mol/L Salzsäure, 40 mL Methanol mit bidest. Wasser auf 50 mL aufgefüllt
- 8) bidest. Wasser mit Ammoniaklösung auf pH 9 eingestellt

Die Kieselgelproben wurden in je 50 mL der Lösung überführt und insgesamt für 4 h geschüttelt. Nach 30 Min., 1 h, 2 h, 3 h und 4 h wurden jeweils 5 mL Probe entnommen und mit Azomethin-H der Borgehalt der Lösungen bestimmt. Aus den Belegungsdaten der Kieselgelproben und den ermittelten Borkonzentrationen der Lösungen wurde die auf dem Kieselgel verbliebene Bormenge in Prozent berechnet:

**Tab. 3-3** Borelutionen in verschiedenen Lösungen (Angabe der auf dem Kieselgel verbliebenen Bormenge)

Lösung	30 Min	1 h	2 h	3 h	4 h
1	97 %	95 %	92 %	90 %	87 %
2	83 %	74 %	66 %	57 %	48 %
3	78 %	67 %	58 %	46 %	36 %
4	64 %	52 %	32 %	16 %	0 %
5	95 %	93 %	90 %	87 %	85 %
6	96 %	95 %	92 %	84 %	70 %
7	93 %	81 %	71 %	61 %	48 %
8	100 %	100 %	99 %	98 %	96 %

### 3.4.2 Boraufnahme im dynamischen Betrieb

Für die Bestimmung der Boraufnahme des dargestellten Kieselgels im dynamischen Betrieb wurde eine SPE-Säule (Solid Phase Extraction) mit 200 mg modifiziertem Kieselgel gefüllt. Vor dem Aufbringen der Probelösungen wurde die Säule mit bidestilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurden je 50 mL Probelösung aufgebracht. Die Borlösungen wurden mit 10 % des Phosphatpuffers angesetzt (200 mmol di-Ammoniumhydrogenphosphat, 100 mmol EDTA-di-Ammoniumsalz und 147 mmol Ammoniak auf 1 Liter). Alle Lösungen wurden mit einer Geschwindigkeit von 2 mL pro Minute über die Säule gepumpt. Dabei ergaben sich für die eingesetzten Lösungen unterschiedlicher Konzentration die folgenden Boraufnahmen:

**Tab. 3-4** Boraufnahme und -elution im dynamischen Betrieb

Konzentration	Sorption	Elution
0,25 mg/L	99,6 %	101,1 %
0,5 mg/L	99,3 %	103,1 %
0,75 mg/L	99,4 %	99,9 %
1,0 mg/L	99,8 %	100,2 %
1,25 mg/L	99,1 %	101,3 %
1,5 mg/L	99,2 %	100,9 %
1,75 mg/L	99,4 %	99,8 %
2,0 mg/L	99,1 %	100,1 %
2,5 mg/L	99,3 %	99,8 %
3,0 mg/L	96,5 %	99,4 %
4,0 mg/L	92,8 %	99,5 %
5,0 mg/L	86,1 %	99,7 %

Die Borsäure wurde von der Säule mit 1 mL 1 mol/L Salzsäure eluiert und anschließend jeweils mit 10 mL bidestilliertem Wasser neutralgewaschen bevor erneut Probelösung aufgebracht wurde.

### 3.4.3 Aufnahme von Phosphationen durch das catecholmodifizierte Kieselgel

Zur Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Borat- bzw. Phosphataufnahme wurden Lösungen mit jeweils 100 mmol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  bzw. mit 100 mmol/L  $\text{B}(\text{OH})_3$  in bidestilliertem Wasser angesetzt. Von diesen Lösungen wurden je 20 mL in eine 50 mL PE-Flasche pipettiert und mit 2 M Salzsäure und 25%iger Ammoniak-Lösung auf pH-Werte von 1 bis 8 eingestellt. Die Lösungen wurden nacheinander auf einer Säule mit 200 mg Kieselgel angereichert und mit 2 mL 1 M Salzsäure eluiert. Vor jeder Anreicherung wurde die Säule mit 20 mL bidest. Wasser gewaschen. Die erhaltenen Lösungen wurden mit der FAES entsprechend der Durchführung 3.5.1.1 bei  $\lambda = 548 \text{ nm}$  vermessen und die erhaltenen Werte für Borat und Phosphat berechnet.

**Tab. 3-6** Aufnahme von Borat und Phosphat auf dem Kieselgel

pH-Wert	Borataufnahme	Phosphataufnahme
1	0,0037 mmol	0,2509 mmol
2	0,0053 mmol	0,4802 mmol
3	0,0103 mmol	0,5910 mmol
4	0,0805 mmol	0,6149 mmol
5	0,0835 mmol	0,6996 mmol
6	0,0911 mmol	0,6659 mmol
7	0,1229 mmol	0,6257 mmol
8	0,1309 mmol	0,4726 mmol

Die Untersuchung der Elution des Phosphats von dem Kieselgel erfolgte entsprechend der Borelution.

**Tab. 3-7** Elution des Phosphats in unterschiedlichen Lösungen (entsprechend Kap. 3.4.1)

Lösung	30 Min	1 h	2 h	3 h	4 h
1	94 %	93 %	91 %	90 %	88 %
2	37 %	30 %	26 %	21 %	20 %
3	46 %	41 %	36 %	34 %	31 %
4	40 %	33 %	31 %	29 %	26 %
5	97 %	98 %	99 %	99 %	99 %
6	41 %	35 %	32 %	27 %	26 %
7	50 %	43 %	41 %	37 %	34 %
8	90 %	87 %	83 %	79 %	77 %

Die Bestimmung des Phosphatgehalts der Lösungen erfolgte entsprechend dem Literaturangaben mit Molybdänblau [110].

## 3.5 Atomemissionsspektroskopie

### 3.5.1 Bestimmung von Borsäurekonzentrationen durch FAES bei Verwendung eines Hochdruckzerstäubers

Als Brenngas für die FAES-Messungen wurde Acetylen und als Oxidans technische Luft verwendet. Die Brenngasrate wurde auf 1,5 L/min und die Oxidansrate auf 9 L/min eingestellt, für den Erhalt einer sauerstoffreichen blauen Flamme.

Für den Probeneintrag wurde ein Hochdruckzerstäuber mit einem Düsenplättchen mit 20 µm Öffnung verwendet. Mit Hilfe einer HPLC-Pumpe wurde ein kontinuierlicher Trägerlösungsstrom von 2,4 mL/min durch den Hochdruckzerstäuber in die Gasmischkammer eingetragen, wobei sich ein Druck von etwa 90 bar in der Hochdruckpumpe aufbaute.

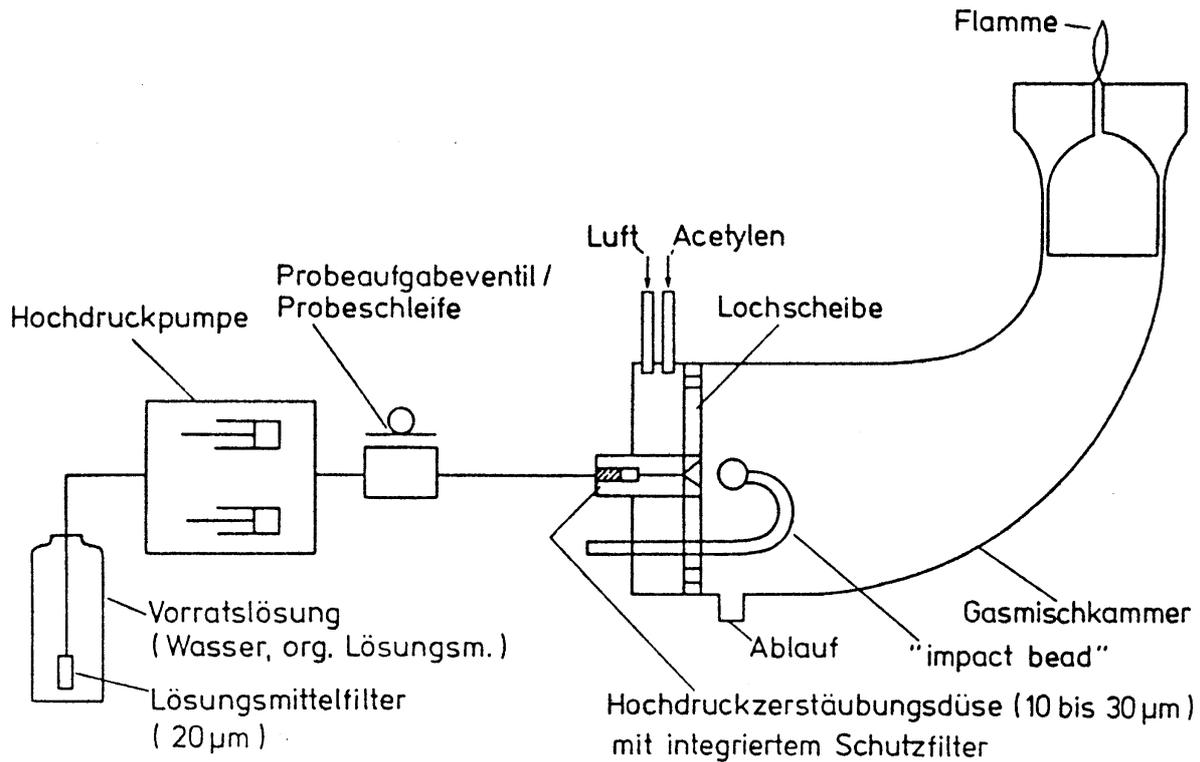


Abb. 3.1 Aufbau der FAES

### 3.5.1.1 Ermittlung der optimalen Meßbedingungen

Zunächst wurden mit Hilfe der Schlauchpumpe 0,5 mL der Probelösung in die Probeschleife gepumpt. Durch Umschalten des verwendeten Ventils wurde die Probe in den Trägerlösungsstrom der HPLC-Pumpe eingebracht und der Messung zugeführt. Es kamen unterschiedlichste Borkonzentrationen in Lösemittelgemischen zur Untersuchung, um die optimalen Meßbedingungen aufzufinden.

Um die Genauigkeit der Meßwerte zu gewährleisten, wurden zusätzlich zu den Borlösungen auch die Elutionslösungen gemessen. Es wurde ebenfalls untersucht, ob die Elution der unbeladenen Kieselgelsäulen zu einer Beeinflussung des Elutionsmittels führt. Diese Untersuchungen wurden routinemäßig in jeder Meßreihe mit ausgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse entsprachen jeweils dem Blindwert, der sich durch das Messen des kontinuierlich eingetragenen Trägerlösungsstroms ergab. Der Trägerlösungsstrom entspricht in seiner Zusammensetzung an Wasser und Methanol genau dem bei den Anreicherungsuntersuchungen eingesetzten Elutionsmittel, ist im Gegensatz zu diesem jedoch nur schwach angesäuert.

In einer ersten Meßreihe wurde reines bidest. Wasser und eine Mischung aus solchem Wasser und Methanol verwendet. Für die Mischung wurde zur Gewährleistung eines konstanten Methanolgehaltes in der Standard- und Meßprobe ein Wasser-Methanol-Lösemittelgemisch von 1:1 verwendet. Letzteres wurde folgendermaßen hergestellt: 500 mL Methanol wurden zusammen mit 60 mL 1 N Salzsäure in einem 1 Liter Meßkolben vorgelegt und mit bidest. Wasser bei Raumtemperatur der Lösung bis zur Marke aufgefüllt. Für die rein wässrige Trägerlösung wurden 60 mL 1 N Salzsäure mit reinem bidest. Wasser ebenfalls auf 1 Liter aufgefüllt. Trägerlösungen wurden stets zum Entgasen 1 h in das Ultraschallbad gestellt.

Die Emission der Borsäure wurde bei zwei verschiedenen Wellenlängen (548 nm, 518 nm) gemessen.

Zur Auswertung des Meßsignals der Borsäurekonzentrationen standen drei Möglichkeiten zur Verfügung:

- Bestimmung der Peakfläche,
- Bestimmung der Peakhöhe,
- 5 Einzelwertmessungen während des Meßsignals und Ermittlung des dazugehörigen Mittelwertes.

Nach der Kalibrierung des Geräts mit den jeweils aktuellen Meßparametern wurde jede Borkonzentration 10mal gemessen ( $n = 10$ ) und die Stichproben-Standardabweichung ermittelt.

Die Bestimmung der Borsäurekonzentration erfolgte zunächst bei  $\lambda = 548 \text{ nm}$ . Es wurde das **Wasser-Methanol-Lösemittelgemisch** als Trägerlösung eingesetzt. Zunächst wurde festgestellt, welche der drei möglichen Methoden der Meßsignal-auswertung das beste Ergebnis bei der Bestimmung der Borsäurekonzentration liefert.

**Tab. 3-8** Bestimmung der Peakfläche

Borkonzentration	Mittelwert der Messungen	Standardabweichung
12,5 mg/L	$\bar{x} = 12,9 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,24 \text{ mg/L}$
10,0 mg/L	$\bar{x} = 9,8 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,17 \text{ mg/L}$
5,0 mg/L	$\bar{x} = 4,7 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,18 \text{ mg/L}$
2,5 mg/L	$\bar{x} = 2,3 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,29 \text{ mg/L}$

$r = 0,998$

**Tab. 3-9** Bestimmung der Peakhöhe

Borkonzentration	Mittelwert der Messungen	Standardabweichung
12,5 mg/L	$\bar{x} = 12,6 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,61 \text{ mg/L}$
10,0 mg/L	$\bar{x} = 9,8 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,72 \text{ mg/L}$
5,0 mg/L	$\bar{x} = 4,8 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,83 \text{ mg/L}$
2,5 mg/L	$\bar{x} = 2,6 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,57 \text{ mg/L}$

$r = 0,965$

**Tab. 3-10** 5 Einzelwerte, Meßzeit 1 s

Borkonzentration	Mittelwert der Messungen	Standardabweichung
12,5 mg/L	$\bar{x} = 11,6 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,41 \text{ mg/L}$
10,0 mg/L	$\bar{x} = 10,0 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,55 \text{ mg/L}$
5,0 mg/L	$\bar{x} = 4,5 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,45 \text{ mg/L}$
2,5 mg/L	$\bar{x} = 2,4 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,24 \text{ mg/L}$

$r = 0,997$

Wegen der schlechteren Ergebnisse und Reproduzierbarkeit bei der Verwendung von Einzelwertmessungen wurde diese Auswertungsmethode bei den weiteren Untersuchungen nicht mehr berücksichtigt.

Diese Untersuchungen wurde ebenfalls bei  $\lambda = 518 \text{ nm}$  und sonst gleichbleibenden Parametern durchgeführt.

**Tab. 3-11** Bestimmung der Peakfläche

Borkonzentration	Mittelwert der Messungen	Standardabweichung
12,5 mg/L	$\bar{x} = 12,4 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,71 \text{ mg/L}$
10,0 mg/L	$\bar{x} = 9,3 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,42 \text{ mg/L}$
5,0 mg/L	$\bar{x} = 4,4 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,62 \text{ mg/L}$
2,5 mg/L	$\bar{x} = 2,2 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,60 \text{ mg/L}$

$r = 0,999$

**Tab. 3-12** Bestimmung der Peakhöhe

Borkonzentration	Mittelwert der Messungen	Standardabweichung
12,5 mg/L	$\bar{x} = 12,9 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,54 \text{ mg/L}$
10,0 mg/L	$\bar{x} = 10,0 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,64 \text{ mg/L}$
5,0 mg/L	$\bar{x} = 4,9 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,60 \text{ mg/L}$
2,5 mg/L	$\bar{x} = 2,9 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,72 \text{ mg/L}$

$r = 0,987$

Da die bisherigen Untersuchungen zur Boranreicherung mit dem catecholmodifiziertem Kieselgel ausschließlich mit Methanol/Wasser als Lösungen durchgeführt wurden, wurde auch untersucht, ob sich mit reinem **Wasser** als Trägerlösung befriedigende Ergebnisse erreichen lassen, so daß gegebenenfalls auf das toxische Methanol verzichtet werden kann. Es wurden bei  $\lambda = 548 \text{ nm}$  die Borkonzentrationen sowohl mit der Peakfläche als auch mit der Peakhöhe bestimmt.

**Tab. 3-13** Bestimmung der Peakfläche

Borkonzentration	Mittelwert der Messungen	Standardabweichung
12,5 mg/L	$\bar{x} = 12,4 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,39 \text{ mg/L}$
10,0 mg/L	$\bar{x} = 9,8 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,36 \text{ mg/L}$
5,0 mg/L	$\bar{x} = 5,0 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,51 \text{ mg/L}$
2,5 mg/L	$\bar{x} = 2,4 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 0,38 \text{ mg/L}$

$r = 0,999$

**Tab. 3-14** Bestimmung der Peakhöhe

Borkonzentration	Mittelwert der Messungen	Standardabweichung
12,5 mg/L	$\bar{x} = 16,6 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 1,38 \text{ mg/L}$
10,0 mg/L	$\bar{x} = 12,0 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 1,46 \text{ mg/L}$
5,0 mg/L	$\bar{x} = 5,2 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 1,11 \text{ mg/L}$
2,5 mg/L	$\bar{x} = 2,0 \text{ mg/L}$	$\sigma_{n-1} = 1,55 \text{ mg/L}$

$r = 0,996$

### 3.5.1.2 Boranreicherung auf einer SPE-Säule und Borbestimmung mit der FAES

Für die Anreicherung der Borsäure wurde eine herkömmliche SPE-Säule (Solid Phase Extraction) mit 200 mg modifiziertem Kieselgel (Kieselgel Si 60, 40 - 63  $\mu\text{m}$ ) befüllt. Die Säule wurde vor jeder Anreicherung mit 10 mL bidest. Wasser gespült. Mit Hilfe einer Schlauchpumpe wurde die zu bestimmende Borlösung über die Säule geleitet; im allgemeinen wurden 50 mL der Lösung zur Anreicherung verwendet. Die so auf der Säule fixierte Borsäure wurde mit 5 mL verdünnter Pufferlösung (10 mL Pufferlösung mit bidest. Wasser auf 100 mL aufgefüllt) gewaschen und mit 1 mL 1 mol/L Salzsäure eluiert. Nach der Anreicherung wurden die gesamten durch Elution erhaltenen Borlösungen mit der FAES bei  $\lambda = 548 \text{ nm}$  vermessen. Dazu wurden genau wie bei den vorhergehenden Untersuchungen [Kap. 3.5.1.1] 0,5 mL der Probelösung in die Probenschleife überführt und die Konzentration bestimmt.

**Tab. 3-15** Borbestimmung mit der FAES unter Verwendung des Phosphatpuffers

Konzentration in mg/L B	Meßwert
0	0,155
0,25	0,297
0,5	0,413
0,75	0,567
1,0	0,695
1,25	0,722
1,5	0,734
1,75	0,723
2,0	0,735

### 3.5.2 Validierung des Verfahrens

Für die Validierung des Verfahrens wurden Lösungen aus Bor-Standardlösungen hergestellt, die zwischen 0,1 und 1,0 mg/L B enthielten, und die mit je 5 mL des Phosphatpuffers (200 mmol di-Ammoniumhydrogenphosphat, 100 mmol EDTA-di-Ammoniumsalz und 147 mmol Ammoniak auf 1 Liter) auf 50 mL Probelösung versetzt wurden. Die Lösungen wurden über eine Säule mit 200 mg catecholmodifiziertem Kieselgel gepumpt und mit 5 mL verdünnter Pufferlösung (10 mL Puffer mit bidestilliertem Wasser auf 100 mL aufgefüllt) gewaschen. Anschließend wurde die Borsäure mit 1 mL 1 mol/L Salzsäure eluiert. Die Eluate wurden mit der FAES vermessen.

Parallel wurden Lösungen mit 5 bis 50 mg/L B aus Bor-Standardlösungen hergestellt, die jeweils 606 mg/L Phosphat enthielten, entsprechend einer 100 %igen Anreicherung und Wiederfindung der Borsäure.

**Tab. 3-16** Borbestimmung in angesetzten und angereicherten Lösungen

Konzentration in mg/L B	Meßwert angereicherter Lösungen	Meßwert angesetzter Lösungen
0,1	0,215	0,224
0,2	0,268	0,277
0,3	0,316	0,334
0,4	0,368	0,386
0,5	0,429	0,448
0,6	0,487	0,503
0,7	0,541	0,562
0,8	0,597	0,615
0,9	0,647	0,671
1,0	0,704	0,728

Für die Ermittlung der Wiederfindung wurden Lösungen gleicher Konzentration erstellt, jedoch unter Zusatz einer Lösung von Metallsalzen, um den Matrixeinfluß zu ermitteln. Die in den Lösungen erhaltenen Metallsalzkonzentrationen entsprachen den Daten der Tabelle 2-8 (höchste zu erwartende Belastung einer Realprobe mit Kationen) und wurde aus den Chloriden der Metalle hergestellt. Es wurden stets 50 mL dieser Lösungen über 6 g frisches Ionenaustauschermaterial Dowex W X 8 gegeben und mit 10 mL bidest. Wasser nachgespült. Das Effluat wurde mit 6 mL Phosphatpuffer versetzt (200 mmol di-Ammoniumhydrogenphosphat, 100 mmol EDTA-di-Ammoniumsalz und 147 mmol Ammoniak auf 1 Liter) und über eine Säule mit 200 mg catecholmodifiziertem Kieselgel angereichert. Die Eluate wurden mit der FAES vermessen.

**Tab. 3-17** Wiederfindung der Borsäure nach Matrixanpassung

angesetzte Konzentration	„gefundene“ Konzentration
0,1	0,09
0,2	0,18
0,3	0,27
0,4	0,37
0,5	0,45
0,6	0,54
0,7	0,64
0,8	0,72
0,9	0,81
1,0	0,9

### 3.6 Messung von Realproben

Für die Untersuchung wurde ein Ablaufwasser des Gruppenklärwerks Sande bezogen.

Folgende Daten und Inhaltsstoffe der Probe waren bekannt:

pH-Wert	= 8,10
Leitfähigkeit	= 1031 $\mu$ S/cm
Chlorid	$\approx$ 100 mg/L
Eisen	$\approx$ 0,5 mg/L
Phosphat	= 0,42 mg/L
NH <sub>4</sub> -gebundener Stickstoff	= 3,6 mg/L
Nitrat	= 5,3 mg/L
Nitrit	= 0,27 mg/L
Fluorid	= 0,3 mg/L
Org. Stickstoff	= 48 mg/L

Die weiteren Realproben wurden in Gewässern der näheren Umgebung entnommen.

Die Bestimmung der Borkonzentration der Proben erfolgte sowohl mit der entwickelten Anreicherungs-methode und der Bestimmung der Konzentration mit der

FAES, als auch nach dem DIN-Verfahren mit Azomethin-H. Dabei wurden die folgenden Borkonzentrationen für die Proben ermittelt:

**Tab. 3-18** Ergebnisse der Untersuchung von 15 Realproben

Probennahmeort und Datum	FAES-Messung [mg/L B]	Azomethin-H- Messung [mg/L B]
Weser (Ohr) 30.05.1999	0,08	0,07
Fischteiche (Paderborn) 31.05.1999	0,06	0,06
Holzbach (Sande) 30.05.1999	0,07	0,06
Lippesee (Sande) 30.05.1999	0,05	0,04
Thune (Sande) 30.05.1999	0,05	0,05
Roter Bach (Altensenne) 30.05.1999	0,05	0,06
Pader (Schloß Neuhaus) 31.05.1999	0,05	0,05
Lippequelle (Bad Lippspringe) 31.05.1999	0,04	0,04
Lippe (Bentfeld) 30.05.1999	0,07	0,08
Habichtssee (Mastbruch) 30.05.1999	0,05	0,06
Strothe (Paderborn) 30.05.1999	0,07	0,07
Dedinger Heidesees (Schlangen) 31.05.1999	0,06	0,06
Haverkampsee (Schlangen) 31.05.1999	0,04	0,04
Diemel (Westheim) 31.05.1999	0,07	0,06
Leitungswasser (Paderborn) 02.06.1999	0,04	0,03

## Anhang A

### Validierung des entwickelten Verfahrens

#### 1 Messung der angereicherten Borlösungen mit der FAES

Meßdaten- und Rechentabelle

Nr.	x	y	x <sup>2</sup>	y <sup>2</sup>	x · y
1	0,1	0,215	0,01	0,0462	0,0215
2	0,2	0,268	0,04	0,0718	0,0536
3	0,3	0,316	0,09	0,0998	0,0948
4	0,4	0,368	0,16	0,1354	0,1472
5	0,5	0,429	0,25	0,1840	0,2145
6	0,6	0,487	0,36	0,2371	0,2922
7	0,7	0,541	0,49	0,2927	0,3787
8	0,8	0,597	0,64	0,3564	0,4776
9	0,9	0,647	0,81	0,4186	0,5823
10	1,0	0,704	1,0	0,4956	0,704
Σ (1 - 10)	5,5	4,572	3,85	2,3378	2,9664

Lineare Regression:

$$Q_{xx} = \Sigma x_i^2 - 1/N \cdot (\Sigma x_i)^2 = 0,825 \text{ (mg/L)}^2$$

$$Q_{yy} = \Sigma y_i^2 - 1/N \cdot (\Sigma y_i)^2 = 0,2475 \text{ Ext.}^2$$

$$Q_{xy} = \Sigma (x_i \cdot y_i) - 1/N \cdot \Sigma x_i \cdot \Sigma y_i = 0,4518 \text{ Ext. (mg/L)}$$

$$\text{Mittelwert: } \bar{x} = 1/N \cdot \Sigma x_i = 0,55 \text{ mg/L}$$

Mittelwert:  $\bar{y} = 1/N \cdot \sum y_i = 0,46 \text{ Ext.}$

Steigung:  $b = Q_{xy} / Q_{xx} = 0,548 \text{ Ext.}/(\text{mg/L})$

Achsabschnitt:  $a = \bar{y} - b \cdot \bar{x} = 0,156 \text{ Ext.}$

Reststandardabweichung:  $s_y = \{1/N - 2 \cdot (Q_{yy} - Q_{xy}^2/Q_{xx})\}^{1/2} = 0,004 \text{ Ext.}$

Verfahrensstandardabweichung:  $s_{x0} = s_y / b = 0,007 \text{ (mg/L)}$

Verfahrens-Variationskoeffizient:  $V_{x0} = (s_{x0} / \bar{x}) \cdot 100 \% = 1,25 \%$

Prüfgröße  $x_p$ :  $y_p = a + s_y \cdot t \cdot \{1/N + 1 + \bar{x}^2/Q_{xx}\}^{1/2} = 0,1645 \text{ Ext.}$

mit  $t(f = N - 2 = 6, P = 95 \%, \text{ einseitig}) = 1,860$

$x_p = 2 \cdot s_{x0} \cdot t \cdot \{1/N + 1 + (y_p - \bar{y})^2/b^2 \cdot Q_{xx}\}^{1/2} = 0,03 \text{ mg/L}$

## 2 Kalibrierfunktion 2. Grades

Rechentabelle

Nr.	x	x <sup>3</sup>	x <sup>4</sup>	x <sup>2</sup> · y
1	0,1	0,001	0,001	0,0022
2	0,2	0,008	0,0016	0,0107
3	0,3	0,027	0,0081	0,0284
4	0,4	0,064	0,0256	0,0589
5	0,5	0,125	0,0625	0,1073
6	0,6	0,216	0,1296	0,1753
7	0,7	0,343	0,2401	0,2651
8	0,8	0,512	0,4096	0,3821
9	0,9	0,729	0,6561	0,5241
10	1,0	1,0	1,0	0,704
Σ (1 - 10)	5,5	3,025	2,5333	2,258

Regression 2. Grades:

$$Q_{xx} = \Sigma x_i^2 - 1/N \cdot (\Sigma x_i)^2 = 0,825 \text{ (mg/L)}^2$$

$$Q_{xy} = \Sigma(x_i \cdot y_i) - 1/N \cdot \Sigma x_i \cdot \Sigma y_i = 0,4518 \text{ Ext. (mg/L)}$$

$$Q_{xxx} = \Sigma x_i^3 - 1/N \cdot \Sigma x_i \cdot \Sigma x_i^2 = 0,9075 \text{ (mg/L)}^3$$

$$Q_{xxxx} = \Sigma x_i^4 - 1/N \cdot (\Sigma x_i^2)^2 = 1,05105 \text{ (mg/L)}^4$$

$$Q_{xxy} = \Sigma(x_i^2 \cdot y_i) - 1/N \cdot \Sigma y_i \cdot \Sigma x_i^2 = 0,4978 \text{ (mg/L)}^2 \text{Ext.}$$

$$\text{Mittelwert: } \bar{x} = 1/N \cdot \Sigma x_i = 0,55 \text{ (mg/L)}$$

$$\text{Mittelwert: } \bar{y} = 1/N \cdot \Sigma y_i = 0,4572 \text{ Ext.}$$

Koeffizienten der Regressionsfunktion:

$$c = \{Q_{xy} \cdot Q_{xxx} - Q_{xyy} \cdot Q_{xx}\} / \{(Q_{xxx})^2 - Q_{xx} \cdot Q_{xxxx}\} = 0,0152 \text{ Ext. (mg/L)}^{-2}$$

$$b = \{Q_{xy} - c \cdot Q_{xxx}\} / Q_{xx} = 0,531 \text{ Ext./mg/L}$$

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x} - c/N \cdot \sum x_i^2 = 0,159 \text{ Ext.}$$

Kalibrierfunktion 2. Grades:

$$y = 0,159 \text{ Ext.} + 0,531 \cdot x \text{ Ext./mg/L} + 0,0152 \text{ Ext./mg/L}^{-2} \cdot x^2$$

Reststandardabweichung:

$$s_y = \{(1/N - 3) \cdot (\sum y_i^2 - a \cdot \sum y_i - b \cdot \sum x_i y_i - c \cdot \sum x_i^2 y_i)\}^{1/2} = 0,006 \text{ Ext.}$$

$$\text{Empfindlichkeit: } E = b + 2c\bar{x} = 0,5476 \text{ Ext./mg/L}$$

$$\text{Verfahrensstandardabweichung: } s_{x0} = s_y / E = 0,011 \text{ mg/L}$$

Linearitätstest:

Reststandardabweichung der Kalibrierfunktion 1. Grades:  $s_{y1} = 0,004 \text{ mg/L}$

Reststandardabweichung der Kalibrierfunktion 2. Grades:  $s_{y2} = 0,006 \text{ mg/L}$

$$DS^2 = (N - 2) \cdot s_{y1}^2 - (N - 3) \cdot s_{y2}^2 = -1,39$$

F-Test:

$$PW = DS^2 / s_{y2}^2 = -3,9$$

$$\text{mit } F(f_1 = 1, f_2 = 7, P = 99\%) = 12,25$$

Durch eine Regression 2. Grades wird keine signifikant bessere Anpassung erreicht.

### 3 Varianzen-Homogenitätstest:

Die beiden Standards  $x_1 = 0,1 \text{ mg/L}$  und  $x_{10} = 1,0 \text{ mg/L}$  werden je 10 mal analysiert. Für jede Meßreihe werden der Mittelwert  $\bar{y}_i$  und die Standardabweichung  $s_i$  berechnet und dem F-Test unterzogen.

$$\bar{y}_1 = 0,215 \text{ Ext.}$$

$$\bar{y}_{10} = 0,704 \text{ Ext.}$$

$$s_1 = 0,00125 \text{ Ext.}$$

$$s_{10} = 0,00257 \text{ Ext.}$$

$$PW = s_{10}^2 / s_1^2 = 4,23$$

$$\text{mit } F(f_1 = 9, f_2 = 9, P = 99\%) = 5,35$$

### 4 Absicherung der unteren Arbeitsbereichsgrenze:

Die relative analytische Unpräzision am unteren Arbeitsbereichsende ergibt mit  $t(f = 8, P = 95\%, \text{ zweiseitig}) = 2,306$

$$VB(x_1) = s_{x_0} \cdot t \cdot \{1/N + 1 + (x_1 - \bar{x})^2/Q_{xx}\}^{1/2} = 0,018 \text{ mg/L}$$

$$VB_{\text{rel}}(x_1) = VB(x_1)/x_1 \cdot 100\% = 18,4 \%$$

### Nachweiskriterium und Nachweisgrenze

Das Nachweiskriterium wurde über das Blindwertverfahren ermittelt:

$$\text{Mittlerer Blindwert: } \bar{y}_0 = 0,155 \text{ Ext.}$$

$$\text{Standardabweichung: } s_y = 0,0015 \text{ Ext.}$$

$$N = 10$$

$$t(f = 9, P = 95 \%, \text{ einseitig}) = 1,833$$

$$\text{Nachweiskriterium: } L_c = \bar{y}_0 + t \cdot s_y = 0,157 \text{ Ext.}$$

Konzentrationswerte [mg/L]

0	0	-0,002	0,002	-0,006
0	0	-0,002	-0,002	-0,007

Mittlerer Blindwert:  $\bar{x}_0 = -0,0016 \text{ mg/L}$

Standardabweichung:  $s_{x0} = 0,0028 \text{ mg/L}$

$t(f = 9, P = 95 \%, \text{ einseitig}) = 1,833$

Nachweisgrenze:  $XN = 2 \cdot t \cdot s_{x0}$   $XN = 0,01 \text{ mg/L}$

Bei der Ermittlung der Nachweisgrenze über das Kalibrierfunktionsverfahren entspricht die Nachweisgrenze XN dem Prüfwert  $x_p$ . Da der Prüfwert  $x_p$  mit 0,03 mg/L deutlich größer ausfällt als die durch das Blindwertverfahren erhaltene Nachweisgrenze, wird zur Absicherung der unteren Arbeitsbereichsgrenze mit dem höheren Wert die Erfassungs- und Bestimmungsgrenze ermittelt.

## 5 Bestimmung der Wiederfindungsfunktion

Meßdaten- und Rechentabelle

Nr.	$x_c$	$x_f = y$	$x^2$	$y^2$	$x \cdot y$
1	0,1	0,089	0,01	0,008	0,009
2	0,2	0,179	0,04	0,032	0,036
3	0,3	0,267	0,09	0,071	0,08
4	0,4	0,373	0,16	0,139	0,149
5	0,5	0,447	0,25	0,20	0,224
6	0,6	0,541	0,36	0,293	0,325
7	0,7	0,637	0,49	0,406	0,446
8	0,8	0,719	0,64	0,517	0,575
9	0,9	0,807	0,81	0,651	0,726
10	1,0	0,90	1,0	0,81	0,90
$\Sigma (1 - 10)$	5,5	4,96	3,85	3,127	3,470

Lineare Regression:

$$Q_{xx} = \Sigma x_i^2 - 1/N \cdot (\Sigma x_i)^2 = 0,825 \text{ (mg/L)}^2$$

$$Q_{yy} = \Sigma y_i^2 - 1/N \cdot (\Sigma y_i)^2 = 0,668 \text{ (mg/L)}^2$$

$$Q_{xy} = \Sigma (x_i \cdot y_i) - 1/N \cdot \Sigma x_i \cdot \Sigma y_i = 0,742 \text{ (mg/L)}^2$$

$$\text{Mittelwert: } \bar{x}_c = 1/N \cdot \Sigma x_c = 0,55 \text{ mg/L}$$

$$\text{Mittelwert: } \bar{x}_f = 1/N \cdot \Sigma x_f = 0,50 \text{ mg/L}$$

*Kenndaten der Wiederfindungsfunktion:*

$$\text{Steigung: } b_f = Q_{xy} / Q_{xx} = 0,9$$

$$\text{Achsenabschnitt: } a_f = \bar{x}_f - b_f \cdot \bar{x}_c = 0,001 \text{ mg/L}$$

$$\text{Reststandardabweichung: } s_{yf} = \{1/N_f - 2 \cdot (Q_{yy} - Q_{xy}^2/Q_{xx})\}^{1/2} = 0,005 \text{ mg/L}$$

$$\text{Standardabweichung der Steigung: } s_{bf} = s_{yf} / (Q_{xx})^{1/2} = 0,006$$

$$\text{Standardabweichung des Achsenabschnitts: } s_{af} = s_{yf} \cdot \{1/N_f + \bar{x}_c^2/Q_{xx}\}^{1/2}$$
$$s_{af} = 0,004 \text{ mg/L}$$

*Überprüfung der Präzision mittels F-Test:*

$$PW = \{s_{yf} / s_{x0c}\}^2 = 0,63$$

$$\text{mit } F(f_1 = f_2 = 8, P = 99 \%) = 6,03$$

*Prüfung auf konstant-systematische Fehler:*

Der Vertrauensbereich des Achsenabschnitts beträgt

$$VB(a_f) = a_f \pm t(f = 8, P = 95 \% \text{ zweiseitig}) \cdot s_{af} \quad \text{mit } t(f,P) = 2,306$$

$$= 0,001 \pm 2,306 \cdot 0,004 \text{ [mg/L]}$$

Damit ergibt sich  $-0,007 \text{ mg/L} \leq a_f \leq 0,0098 \text{ mg/L}$ .

Dieser Vertrauensbereich schließt den Wert 0 mg/L ein, somit kann ein konstant-systematischer Fehler mit 95 %iger Sicherheit ausgeschlossen werden.

*Prüfung auf proportional-systematische Fehler:*

Der Vertrauensbereich der Steigung beträgt

$$\begin{aligned} \text{VB}(b_f) &= b_f \pm t(f = 8, P = 95 \% \text{ zweiseitig}) \cdot s_{b_f} \\ &= 0,9 \pm 2,306 \cdot 0,006 \end{aligned}$$

Damit ergibt sich  $0,89 \leq b_f \leq 0,91$ .

Da der Sollwert  $b_f = 1$  nicht eingeschlossen wird, liegt ein proportional-systematischer Fehler vor.

## 6 Orthogonale Regressionsanalyse

Meßdaten:

Probennahmeort und Datum	FAES-Messung [mg/L]	Azomethin-H- Messung [mg/L]
Weser (Ohr) 30.05.1999	0,08	0,07
Fischteiche (Paderborn) 31.05.1999	0,06	0,06
Holzbach (Sande) 30.05.1999	0,07	0,06
Lippesee (Sande) 30.05.1999	0,05	0,04
Thune (Sande) 30.05.1999	0,05	0,05
Roter Bach (Altensenne) 30.05.1999	0,05	0,06
Pader (Schloß Neuhaus) 31.05.1999	0,05	0,05
Lippequelle (Bad Lippspringe) 31.05.1999	0,04	0,04
Lippe (Bentfeld) 30.05.1999	0,07	0,08
Habichtssee (Mastbruch) 30.05.1999	0,05	0,06
Strothe (Paderborn) 30.05.1999	0,07	0,07
Dedinger Heidensee (Schlangen) 31.05.1999	0,06	0,06
Haverkampsee (Schlangen) 31.05.1999	0,04	0,04
Diemel (Westheim) 31.05.1999	0,07	0,06
Leitungswasser (Paderborn) 02.06.1999	0,04	0,03

$$\text{Mittelwert: } \bar{x}_{\text{FAES}} = \sum x_{\text{FAES}i} / N = 0,057 \text{ mg/L}$$

$$\text{Mittelwert: } \bar{x}_{\text{AZO}} = \sum x_{\text{AZO}i} / N = 0,055 \text{ mg/L}$$

$$\text{Standardabweichung: } s_{\text{FAES}} = \{ \sum (x_{\text{FAES}i} - \bar{x}_{\text{FAES}})^2 / N - 1 \}^{1/2} = 0,013 \text{ mg/L}$$

$$\text{Standardabweichung: } s_{\text{AZO}} = \{ \sum (x_{\text{AZO}i} - \bar{x}_{\text{AZO}})^2 / N - 1 \}^{1/2} = 0,014 \text{ mg/L}$$

$$\text{Steigung: } b = s_{\text{AZO}} / s_{\text{FAES}} = 1,08$$

$$\text{Achsenabschnitt: } a = \bar{x}_{\text{AZO}} - b \cdot \bar{x}_{\text{FAES}} = -0,006 \text{ mg/L}$$

$$\text{Differenz der Mittelwerte (bias): } \bar{D} = \bar{x}_{\text{AZO}} - \bar{x}_{\text{FAES}} = -0,002 \text{ mg/L}$$

$$\text{relative Differenz der Mittelwerte: } \bar{D}_{\text{relativ}} = ( \bar{D} / \bar{x}_{\text{AZO}} ) \cdot 100\% = 3,6 \%$$

$$\text{Standardabweichung der Differenzen: } s_D = \{ \sum (D_i - \bar{D})^2 / N - 1 \}^{1/2} = 0,008 \text{ mg/L}$$

$$\begin{aligned} \text{relative Standardabweichung der Differenzen: } s_{D \text{ relativ}} &= (s_D / \bar{x}_{\text{AZO}}) \cdot 100\% \\ &= 14,5 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{relative proportional-systematische Abweichung: } F_{p \text{ relativ}} &= | 1 - b | \cdot 100\% \\ &= 8,0 \% \end{aligned}$$

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Sauerstoffverbindungen des Bors sind aufgrund ihrer Persistenz und Mobilität seit langen Jahren geschätzte Indikatoren für anthropogene Verunreinigungen von Gewässern [13]. Hinsichtlich der Trinkwassergüte wurde ihnen bisher kaum Bedeutung zugemessen, da die zulässigen Höchstkonzentrationen in der Regel deutlich unterschritten werden [5]. Auf der Grundlage neuer toxikologischer Untersuchungen ist allerdings zukünftig von einer größeren humantoxikologischen Relevanz des Bors auszugehen [15], so daß eine kontinuierliche Überwachung des Borgehalts in Wässern notwendig wird. Die Analyse von Borgehalten in Wasserproben erfolgt vor allem bisher durch spektralphotometrische Bestimmungsmethoden, bei denen durch die Umsetzung mit organischen Reagenzien ein farbiger Komplex der Borsäure erhalten wird [17, 18, 26]. Weiterhin werden Methoden wie die ET-AES und die ICP-AES zur Borbestimmung eingesetzt. Demgegenüber finden Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie und Flammen-Atomemissionsspektrometrie (FAES) kaum Einsatz in der Boranalyse, weil ihre Nachweisgrenze von 1 mg/L B über den zu erwartenden Konzentrationen liegt.

In der vorliegenden Arbeit sollte ein Anreicherungsverfahren entwickelt werden, daß die Bestimmung des Borsäuregehalt einer wässrigen Lösung mit der Flammen-Atomemissionsspektrometrie ermöglicht. Dafür wurde auf eine schon früher im Arbeitskreis Haupt entwickelte Festphase zurückgegriffen [87, 111], die aufgrund der fixierten catecholischen Gruppen die Fähigkeit zur Borkomplexierung besitzt. Zur Bindung des Catechols auf dem als Trägermaterial verwendeten Kieselgel wurde zunächst der Spacer 3-Aminopropyltriethoxysilan an der Kieselgeloberfläche fixiert. An die so vorhandenen Aminfunktionen wurde über die Stufe des Säurechlorids das Catechol in Form von 2,3-Dioxosulfinylbenzoylchlorid oder 2,3-Dimethoxybenzoylchlorid gebunden. Die Verwendung des 2,3-Dioxosulfinylbenzoylchlorid liefert eine dunkelbraune Festphase mit einer geringeren Kapazität für die Borsäureaufnahme als bei Verwendung des 2,3-Dimethoxybenzoylchlorids. Die Verwendung des mit Methylgruppen geschützten Catechols erfordert allerdings die Abspaltung der

Schutzgruppen mit Bortribromid, wobei während der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes eine Kontaminierung der catecholischen Gruppen mit Borsäure erfolgt, welche eine aufwendige Reinigungsprozedur erfordert. Um diese Nachteile zu umgehen, wurde das Catechol mit Trimethylsilylethern geschützt und anschließend in das Säurechlorid überführt. Die Silylether-Schutzgruppen wurden bei der wässrigen Aufarbeitung des Reaktionsprodukts durch Hydrolyse gespalten. Die so erstmals erhaltenen Festphasen zeigen ähnliche Belegungsdaten und Kapazitäten wie die früher dargestellten Trennmaterialien.

Für diese Festphasen wurden umfangreiche Untersuchungen zur Optimierung der Boranreicherung und -elution durchgeführt. Die Abhängigkeit des Sorptionsschritts vom pH-Wert wurde in Lösungen mit pH 1 bis 9 ermittelt. Für die Elution wurden unterschiedlich konzentrierte Salzsäuren in wässriger Lösung und im Gemisch mit Methanol untersucht. Als optimale Parameter wurden ein pH-Wert von 8 zur Anreicherung des Bors und die Elution mit 1 mol/L Salzsäure ermittelt. Die Untersuchung verschiedener Puffersysteme führte zu einer Lösung aus Ammoniumhydrogenphosphat, EDTA-di-Ammoniumsalz und Ammoniak als idealem Puffer. Eine 1/10-Verdünnung des Puffers mit bidestilliertem Wasser wurde zum Spülen der Säule nach dem Sorptionsschritt verwendet. Weiterhin wurde die Aufnahmefähigkeit des Festphasenmaterials für Metallkationen untersucht, die in Proben aus Oberflächenwasser zu erwarten sind. Da das entwickelte Säulenmaterial auch im Wasser vorhandene Metallkationen komplexiert, die sich teilweise (Eisen, Calcium, Natrium) nicht ausreichend auswaschen lassen, wurde für die Probenvorbereitung der Einsatz eines Ionenaustauschers optimiert. Die sonst ins Eluat gelangenden Metallkationen würden die Boranalyse stören. Im Eluat der Boranreicherung wird stets eine Konzentration von 606 mg/L Phosphat erhalten, da das Phosphat von den freien Aminfunktionen des Spacers komplexiert wird. Bis zu einer Gesamtkonzentration von 50 µg B, die auf der Säule angereichert werden, ist diese Phosphatkonzentration annähernd konstant und beeinträchtigt die Borbestimmung mit der FAES nicht.

Nach umfangreichen Meßreihen zur Feststellung der optimalen Parameter für die Boranalyse mit der FAES wurde für das entwickelte Verfahren zur Boranreicherung

und -bestimmung eine Validierung durchgeführt, bei der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze des Verfahrens ermittelt wurden. Die anschließende Untersuchung von 15 Realproben aus Bächen und Seen in der Paderborner Region zeigte, daß das entwickelte Verfahren zur Boranalyse mit der FAES vergleichbare Ergebnisse in kürzerer Bestimmungsdauer liefert, als das in den DIN-Vorschriften beschriebene Verfahren der Borbestimmung mit Azomethin-H [17].

Die Untersuchungen der entwickelten Festphase haben gezeigt, daß mit dem catecholmodifizierten Kieselgel unter optimierten Bedingungen eine gezielte Anreicherung und anschließende quantitative Bestimmung einer Spezies, in diesem Fall Borsäure, möglich ist. Da das modifizierte Kieselgel nicht spezifisch, sondern in der Lage ist, verschiedene Metallkationen zu komplexieren, sollte untersucht werden, ob unter optimierten Bedingungen auch die gezielte Anreicherung anderer Spezies, die komplexiert werden (Ti, V, Cr, Mo, U, Sb) [87], möglich ist. Entsprechend dem entwickelten Verfahren für Borsäure sollte so auch die quantitative Bestimmung einiger solcher in geringen Konzentrationen auftretende Metallionenspezies mit einfachen analytischen Komponenten wie der FAES durchgeführt werden.

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg [Bearb.],  
Lehrbuch der Anorganischen Chemie, de Gruyter, 91. - 100. Aufl. (1985).
- [2] W. Kliegel, Bor in Biologie, Medizin und Pharmazie,  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1980).
- [3] G. Mattheß, Die Beschaffenheit des Grundwassers, Lehrbuch der  
Hydrogeologie, Bd. 2 (1982).
- [4] A. Wagott, Water Research, Vol. 3 (1969) 749-765.
- [5] A. Wulf, M. Engel, B. Post, Stadtwerke Frankfurt am Main GmbH,  
Technischer Bereich Wasser, Vom Wasser, **88** (1997) 257-271.
- [6] A. Graf von Matuschka, Chemiker-Zeitung, **10** (1974) 504.
- [7] L. Huber, Über das Verhalten von Bor in Abwasser und  
Oberflächenwasser. In: Bewertung der Gewässerqualität und  
Gewässergüteanforderungen, R. Oldenbourg Verlag, München-Wien,  
(1986) 400-416.
- [8] F. R. Schröder, Henkel-Referate 33/1997.
- [9] F. Scheffer, P. Schachtschnabel, Lehrbuch der Bodenkunde,  
11. Aufl., Ferdinand Enke Verlag Stuttgart (1982).
- [10] H. Kerndorff, V. Brill, R. Schleyer, P. Friesel, G. Milde, Erfassung  
grundwassergefährdender Altablagerungen. Ergebnisse  
hydrogeochemischer Untersuchungen. Institut für Wasser-, Boden-und  
Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, WaBoLu-Heft 5/1985.
- [11] N. Kläntschi, P. Lienemann, P. Richner, H. Vonmont, Elementanalytik,  
Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg (1996).
- [12] K. Höll, Wasser-Untersuchung, Beurteilung, Aufbereitung, de Gruyter, Berlin-  
New York (1986).
- [13] F. Dietz, gwf-Wasser/Abwasser, **116** (1975) 301-308.

- [14] Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung - TrinkwV) vom 05. Dezember 1990, BGBl. I S. 2612.
- [15] H. Brauer, Emissionen und ihre Wirkungen, Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik Bd. 1, Springer Verlag (1996).
- [16] H. Lange, Agrarchemie, Lehrbuch der Agraringenieurschulen, VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag Berlin (1985).
- [17] Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Bestimmung von Borationen, DIN 38405, Teil 17.
- [18] J. Aznarez, A. Ferrer, J. M. Rabadan, L. Marco, *Talanta*, **32** (1985) 1156-1158.
- [19] S. Motomizu, M. Oshima, Z. Jun, *Anal. Chim. Acta*, **251** (1991) 269-274.
- [20] S. Motomizu, M. Oshima, Z. Jun, *Analyst*, **115** (1990) 389-393.
- [21] Z. Cizek, V. Studlarova, *Talanta*, **7** (1984) 547-549.
- [22] M. Oshima, K. Shibata, T. Gyouten, S. Motomizu, K. Toei, *Talanta* **35** (1988) 351-355.
- [23] S. Sato, *Talanta*, **32** (1985) 447-450.
- [24] J. M. Mir, C. Martinez, *Talanta* **33** (1986) 541-543.
- [25] W. Fresenius, K.E. Quentin, W. Schneider, *Water Analysis*, Springer Verlag (1988).
- [26] Z. Jun, M. Oshima, S. Motomizu, *Analyst*, **113** (1988) 1631-1634.
- [27] H. C. Mehra, K. D. Huysmans, T. Frankenberger, *J. Chromatogr.*, **508** (1990) 265-270.
- [28] M. Zenki, J. Othani, T. Ikeda, K. Toei, *Chem. Let.*, (1990) 885-888.
- [29] R. M. Carlson, J. L. Paul, *Anal. Chem.*, **40** (1968) 1292-1295.
- [30] G. I. Spielholtz, G. C. Toralballa, J. J. Willson, *Microchim. Acta*, (1974) 649-652.
- [31] R.R. Elton-Bott, *Anal. Chim. Acta*, **86** (1976) 281-284.
- [32] M. Luguera, Y. Madrid, C. Camara, *J. Anal. At. Spectrom.*, Vol. **6** (1991) 669-671.
- [33] M. Papaspyrou, L. E. Feinendegen, C. Mohl, M. J. Schwuger, *J. Anal. At. Spectrom.*, Vol. **9** (1994) 791-795.

- [34] G. M. A. Botelho, A. J. Curtius, R. C. Campos, *J. Anal. At. Spectrom.*, Vol. **9** (1994) 1263-1267.
- [35] G. A. Wiltshire, D. T. Bolland, D. Littlejohn, *J. Anal. At. Spectrom.*, Vol. **9** (1994) 1255-1262.
- [36] T. Okada, T. Kuwamoto, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **352** (1986) 683-685.
- [37] Y. Okamoto, K. Sugawa, T. Kumamaru, *J. Anal. At. Spectrom.*, Vol. **9** (1994) 89-92.
- [38] R. N. Garavaglia, R. E. Rodriguez, D. A. Batistoni, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **360** (1998) 683-688.
- [39] D. Meine, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **46**, Nr. 6 (1998) 37-53.
- [40] A. Hofer, E. Brosche, R. Heidinger, *J. Anal. Chem.*, **253** (1971) 117-119.
- [41] C. G. Brown, B. R. Sanderson, *Chemistry and Industry*, 19. January 1980, 68-73.
- [42] R. Pizer, L. Babcock, *Inorg. Chem.*, Vol. **16**, No. 7 (1977) 1677-1681.
- [43] M. Sugamaram, H. Lipke, *Anal. Biochem.*, **121** (1982) 251-256.
- [44] B. Welz, *Atomabsorbtionsspektroskopie*, VCH Weinheim (1983).
- [45] G. Svehla, *Vogel's Qualitative Inorganic Analysis*, Longman (1996).
- [46] Zenki, K. Nose, K. Tôei, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **334** (1989) 238 - 241.
- [47] H. G. Hauthal, *Chemie in unserer Zeit*, **6** (1992) 293 - 303.
- [48] R. Pepelnik, A. Prange, E. Jantzen, P. Krause, W. v. Tümpling, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **359** (1997) 346 - 351.
- [49] S. Eisenhut, K. G. Heumann, *Fresenius J. Anal. Chem.* **359** (1997) 375 - 377.
- [50] W. Guhl, U. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **45**, Nr. 4 (1997) 15 - 19.
- [51] J. R. Castillo, J. M. Mir, *Analyst* **110** (12) (1985) 1435 - 1438
- [52] D. Pollmann, J. A. C. Broekaert, F. Leis, P. Tschöpel, G. Tölg, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **346** (1993) 441 - 445.
- [53] R. Mavrodineanu, *Analytical Flame Spectroscopy - Selected Topics*, Macmillan and CO LTD, London (1970).
- [54] R. Belcher, S. A. Ghonaim, A. Townshend, *Anal. Chim. Acta*, **71** (1974) 255 - 262.

- [55] M. Burguera, A. Townshend, *Anal. Chim. Acta*, **127** (1981) 227 - 231.
- [56] F. D. Pierce, H. R. Brown, *Anal. Chem.*, **48**, No. 4 (1976) 670 - 673.
- [57] J. Alvarado, R. Jaffé, *J. Anal. At. Spectrom.*, Vol. **13** (1998) 37 - 40.
- [58] K. Yoshimura, R. Kariya, T. Tarutani, *Anal. Chim. Acta*, **109** (1979) 115 - 121.
- [59] R. Kunin, A. F. Preuss, *I & EC Product Research and Development*, Vol. 3, No. **4** (1964) 304 - 306.
- [60] E. Kiss, *Anal. Chim. Acta*, **211** (1988) 243 - 256.
- [61] J. Köhler, J. J. Kirkland, *J. Chromatogr.*, **385** (1987) 125.
- [62] M. C. Hennion, C. Pickard, M. Caude, *J. Chromatogr.*, **116** (1978) 21.
- [63] D. G. I. Kingston, B. B. Gerhart, *J. Chromatogr.*, **116** (1976) 182.
- [64] H. Engelhardt, P. Orth, *J. Liq. Chromatogr.*, **10** (1987) 1999.
- [65] J. Gobet, E. sz. Kováts, *Adsorption Sci. & Technol.*, **1** (1984) 77.
- [66] S. K. Milonjic, M. M. Kopecni, *Chromatographia*, **19** (1984) 342.
- [67] M. M. Kopecni, S. K. Milonjic, W. Rudzinski, J. Jagiello, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **52** (1987) 572.
- [68] J. L. M. van de Venne, Ph. T. Thesis, Technische Hogeschool, Eindhoven (1979).
- [69] J. Nawrocki, *Chromatographia*, Vol. 31, No. **3/4** (1991) 177 - 205.
- [70] J. Nawrocki, *J. Chromatogr.*, **779** (1997) 29 - 71.
- [71] R. P. W. Scott, P. Kucera, *J. Chromatogr. Sci.*, **13** (1975) 337.
- [72] T. Welsch, H. Frank, *J. Chromatogr.*, **267** (1983) 39.
- [73] R. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York (1978)
- [74] G. B. Cox, *J. Chromatogr.*, **656** (1993) 353 - 367.
- [75] I. Sebestian, I. Halász, *Chromatographia*, Vol. 7, No. **8** (1974) 371 - 375.
- [76] T. Seshadri, H.-J. Haupt, *Anal. Chem.*, **60** (1988) 47 - 52.
- [77] T. Seshadri, G. Dietz, H.-J. Haupt, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **319** (1984) 403 - 409.
- [78] T. Seshadri, A. Kettrup, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **301** (1982) 1 - 5.
- [79] S. Kamp. Dissertation, Paderborn (1998).
- [80] P. G. Mingalyov, A. J. Fadeev, *J. Chromatogr.*, **719** (1996) 291 - 297.

- [81] P. G. Mingalyov, N. V. Orishchenko, A. J. Fadeev, *J. Chromatogr.*, **777** (1997) 249 - 259.
- [82] H. Hemetsberger, M. Kellermann, H. Ricken, *Chromatographia*, Vol. 10, No. **12** (1977) 726 - 730.
- [83] J. Köhler, D. B. Chase, R. D. Farlee, A. J. Vega, J. J. Kirkland, *J. Chromatogr.*, **352** (1986) 275 - 305.
- [84] H. Engelhardt, G. Ahr, *Chromatographia*, Vol. 14, No. **4** (1981) 227 - 233.
- [85] O.-E. Brust, I. Sebestian, I. Halász, *J. Chromatogr.*, **83** (1973) 15 - 24.
- [86] K. Albert, R. Brindle, J. Schmidt, B. Buszewski, E. Bayer, *Chromatographia*, Vol. 38, No. **5/6** (1994) 283 - 290.
- [87] G. Dietz, Dissertation, Paderborn (1985).
- [88] T. Welsch, H. Frank, *J. Chromatogr.*, **506** (1990) 97 - 108.
- [89] F. L. Weitzel, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 2728 - 2731.
- [90] T. R. Crompton, *The Analysis of Natural Waters*, Oxford University Press (1993).
- [91] G. Fóti, C. Martinez, E. Kováts, *J. Chromatogr.*, **461** (1989) 243 - 258.
- [92] D. Derouet, S. Forgeard, J.-C. Brosse, J. Emery, J.-Y. Buzare, *J. Pol. Sci.*, Vol. **36** (1998) 437 - 453.
- [93] J. K. M. Sanders, B. K. Hunter, *Modern NMR Spectroscopy*, Oxford University Press (1994).
- [94] D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 4263 - 4265.
- [95] E. Bayer, K. Albert, J. Reiners, M. Nieder, D. Müller, *J. Chromatogr.*, **264** (1983) 197 - 213.
- [96] K. B. Sentell, *J. Chromatogr.*, **656** (1993) 231 - 263.
- [97] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, VCH Weinheim (1992).
- [98] Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Allgemeine Angaben (Gruppe A), DIN 38402, Teil 51.
- [99] Deutsche Norm, Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, DIN 32645.

- [100] Organikum, Autorenkollektiv, 18. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1990).
- [101] Gattermann, Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, Walter de Gruyter (1982).
- [102] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1987).
- [103] C. J. Hawker, R. Lee, J. M. J. Freché, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 4583 - 4588.
- [104] T. W. Hart, D. A. Metcalfe, F. Scheinmann, *J.C.S. Chem. Comm.*, (1979) 156 - 157.
- [105] G. L. Bundy, D. C. Peterson, *Tetrahedron Letters* No. **1** (1978) 41 - 44.
- [106] G. Jander, E. Blasius, Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, S. Hirzel Verlag (1987).
- [107] N. Balten, Dissertation, Paderborn (1995).
- [108] Merck, Chromatographie Katalog (1989).
- [109] S. Kromidas, R. Klinkner, R. Mertens, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **43** Nr. 6 (1995) 669 - 676.
- [110] G. Jander, E. Blasius, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Hirzel Verlag, Stuttgart (1989).
- [111] U. Ortmann, persönliche Mitteilungen.
- [112] B. Egneus, L. Uppström, *Anal. Chim. Acta* **66** (1973) 211 - 229.
- [113] J. W. C. Johns, *Can. J. Phys.* **39** (1961) 1738 - 1768.
- [114] D. A. Skoog, *Instrumentelle Analytik*, Springer Verlag, Berlin (1996).
- [115] J. A. Dean, C. Thompson, *Anal. Chem.* **27**, No. 1 (1955) 42 - 46.
- [116] P. Bermejo-Barrera, A. Moreda-Piñeiro, J. Moreda-Piñeiro, A. Bermejo-Barrera, *Fresenius J. Anal. Chem.* **360** (1998) 707 - 711.
- [117] G. Weber, H. Berndt, *Chromatographia* **29**, No 5/6 (1990) 254 - 258.
- [118] J. Posta, H. Berndt, B. Derecskei, *Anal. Chim. Acta* **262** (1992) 261 - 267.
- [119] Knauer, Geräteinformation
- [120] A. Lämmke, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **32** (1974) 450 - 454.

- [121] M. Toofan, J. R. Stillian, C. A. Pohl, P. E. Jackson, *J. Chromatogr. A* **761** (1997) 163 - 168.
- [122] B. J. Stanley, C. R. Foster, G. Guiochon, *J. Chromatogr. A* **761** (1997) 41 - 51.
- [123] *Fresenius J. Anal. Chem.* **355** (1996) 757 - 762.
- [124] R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Lehrbuch der organischen Chemie*, VCH Weinheim (1986).
- [125] Qun Jin, Hanqi Zang, Feng Liang, Wenjun Yang, Qinhan Jin, *J. Anal. At. Spectrom.* **11** (1996) 331 - 337.
- [126] I. Shapiro, I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950) 776 - 782.
- [127] W. K. Lowen, E. C. Broge, *Trans. Faraday Soc.*, **36** (1940) 16 - 19.
- [128] M. Grote, A. Kettrup, *Anal. Chim. Acta.*, **172** (1985) 223 - 239.
- [129] M. Grote, A. Kettrup, *Anal. Chim. Acta.*, **175** (1985) 239 - 255.
- [130] M. Grote, A. Kettrup, *Anal. Chim. Acta.*, **201** (1987) 95 - 107.
- [131] I. H. El-Hag, I. Jano, *Anal. Chim. Acta.*, **226** (1989) 305 - 313.
- [132] P. A. Hamilton, T. P. Murrells, *J. Phys. Chem.*, **90** (1986) 182 - 185.
- [133] M. Larzillière, N. Damany, L. Lam Thanh My, *Chem. Phys.* **46** (1980) 401 - 405.
- [134] D. J. MacLachlan, K. R. Morgan, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 7656 - 7661.
- [135] Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Bestimmung von Bor, DIN 38406-29.
- [136] A. Hofstetter, G. Troll, D. Matthies, *Analyst*, **116** (1991) 65 - 67.
- [137] GDCh, Wissenschaftlicher Pressedienst, 23/99, 03.05.1999.
- [138] I. Kuhlmann, Diplomarbeit 1995, Paderborn.

## 6 Abkürzungen und Symbole

bidest.	bidestilliert
µg	Mikrogramm
DCP-AES	direct current plasma-Atomemissionsspektroskopie
ELISA	Enzym linked immunosorbent assay
ET-AES	electrothermal vaporization- Atomemissionsspektrometrie
FAAS	Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie
FAES	Flammen-Atomemissionsspektrometrie
h	Stunde
HPF-HHPN	Hydraulic High-Pressure Nebulization with integrated High-Performance Flow System
HPLC	high performance liquid chromatography
Hz	Hertz
ICP-AES	Induced coupled plasma- Atomemissionsspektrometrie
L	Liter
λ	Wellenlänge
mg	Milligramm
mg/kg KG · Tag	Milligramm pro Kilogramm Körpergewicht und Tag
min	Minute
nm	Nanometer
NOAEL <sub>min</sub>	No Observed Adverse Effect Level (Höchste Dosis ohne beobachtbare Wirkung)
ppm	parts per million
s	Sekunde
T	Tesla
a	Ordinatenabschnitt der Kalibrierfunktion
a <sub>f</sub>	Ordinatenabschnitt der Wiederfindungsgeraden

$\bar{D}$ oder bias	Differenz der Mittelwerte
$\bar{D}_{\text{relativ}}$	relative Differenz der Mittelwerte
b	Steigung der Kalibriergeraden bzw. Regressionskoeffizient des linearen Gliedes der Kalibrierfunktion 2. Grades
$b_f$	Steigung der Wiederfindungsgeraden
c	Regressionskoeffizient des quadratischen Gliedes der Kalibrierfunktion 2. Grades
$D_i$	Differenz der Wertepaare
$DS^2$	Differenz der Abweichungsquadratsummen (Varianzen)
E	Empfindlichkeit
f	Freiheitsgrad
F	Tabellenwert der F-Verteilung
$F_{p \text{ relativ}}$	relative proportional-systematische Abweichung
n	Anzahl der Wiederholmessungen
N	Anzahl der gewählten Konzentrationsstufen
PW	Prüfwert zur Durchführung des F- bzw. des t-Tests
$Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{xy}, Q_{xxx}, Q_{xxxx}, Q_{xyy}$	Quadratsummen
r	Korrelationskoeffizient
s	Standardabweichung
$s^2$	Varianz
$s_a$	Standardabweichung des Achsabschnitts a
$s_{af}$	Standardabweichung des Achsabschnitts $a_f$
$s_{bf}$	Standardabweichung der Steigung $b_f$
$s_D$	Standardabweichung der Differenzen
$s_{D \text{ relativ}}$	relative Standardabweichung der Differenzen
$s_{\text{FAES}}, s_{\text{SAZO}}$	Standardabweichung
$s_{x0}$	Verfahrensstandardabweichung
$s_{x0}$	Verfahrensstandardabweichung

$s_{y1}$	Reststandardabweichung der Kalibrierfunktion 1. Grades
$s_{y2}$	Reststandardabweichung der Kalibrierfunktion 2. Grades
$s_{yf}$	Reststandardabweichung der Wiederfindungsgeraden
$t$	Tabellenwert der t-Verteilung
$VB(a_f)$	Vertrauensbereich des Achsabschnitts $a_f$
$VB(b_f)$	Vertrauensbereich der Steigung $b_f$
$VB_{rel,max}$	maximal zulässiger relativer Vertrauensbereich
$V_{x0}$	Verfahrensvariationskoeffizient
$x$	Konzentration
$\bar{x}$	Mittelwert der Standardkonzentrationen $x$ aus dem Kalibrierexperiment
$\bar{x}_{AZO}$	Mittelwert der Borbestimmung mit Azomethin-H
<b>XB</b>	Bestimmungsgrenze
$\bar{x}_{FAES}$	Mittelwert der Borbestimmung mit der FAES
$x_{FAESi}, x_{AZOi}$	Analysenwert der i-ten Probe
<b>XN</b>	Nachweisgrenze
$x_p$	Prüfwert zur Absicherung der unteren Arbeits- bereichsgrenze
$y$	Meßwert
$\bar{y}$	Mittelwert der Meßwerte aus dem Kalibrierexperiment
$y_p$	Hilfswert zur Ermittlung von $x_p$

**IR-Spektroskopie**

vw	sehr schwach	$\delta$	Deformationsschwingung
w	schwach	$\nu$	Valenzschwingung
m	mittel		