



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Hamburg University of Applied Sciences

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Fakultät Life Science

**Entwicklung und Validierung einer Methode im Spurenbereich zur
Bestimmung von Bromat im Ballastwasser bzw. Meerwasser**

Bachelor-Thesis

im Studiengang Biotechnologie

vorgelegt von

Linda Arifou

Matrikelnummer 1960147

Hamburg

am 20. September 2012

Gutachter: Prof. Dr.	Gesine Witt	(HAW Hamburg)
Gutachter: Dr.	Sieglinde Weigelt-Krenz	(BSH)

Die Abschlussarbeit wurde betreut und erstellt im Laboratorium Sülldorf des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	2
2.1 Die Entstehung von Bromat	2
2.2 Ionenchromatographie	3
2.2.1 Entstehung der Chromatographie sowie der Ionenchromatographie.....	3
2.2.2 Anwendungsbereich und Einteilung der Ionenchromatographie.....	4
2.2.3 Trennmechanismen der Ionenchromatographie.....	5
2.2.4 Theorie des chromatographischen Prozesses	7
2.2.5 Detektionsmöglichkeiten in der Ionenchromatographie.....	8
2.2.6 Nachweis von Bromat mittels Triiodid-Methode	9
2.3 Ballastwasser	11
2.3.1 Ballastwasser-Übereinkommen	11
2.3.2 Zugelassene Ballastwasser-Behandlungssysteme	12
2.4 Validierungen von Methoden	14
3. Materialien und Methoden	15
3.1 Verwendete Chemikalien	15
3.2 Ansetzen von Lösungen	15
3.2.1 Bromat-Standardlösung.....	15
3.2.2 Carbonat-Eluent.....	16
3.2.3 Regenerierlösung	16
3.2.4 Schwefelsäure-Eluent.....	16
3.2.5 Kaliumiodid-Lösung	16
3.2.6 Natriumthiosulfatlösung	16
3.3 Verwendete Geräte und Materialien	17
3.3.1 Geräte der Anionenchromatographie.....	17
3.3.2 Geräte der Nachsäulenderivatisierung und Detektion.....	17
3.3.3 Verwendete Verbrauchsmaterialien der Ionenchromatographie	17
3.3.4 Verwendete Vor- und Trennsäulen	18
3.3.5 Verwendete Ag ⁺ -Kartuschen	20
3.4 Entnahme und Konservierung von Meerwasser-Proben	20
3.4.1 Allgemeine Angaben	20
3.4.2 Probenahme	21
3.4.3 Durchführung	21
3.4.4 Bericht.....	22
3.5 Entnahme von Elbeprobe	23
3.5.1 Allgemeine Informationen.....	23
3.5.2 Probenahme	23
3.5.3 Durchführung	23
3.5.4 Bericht.....	23
4. Methodenentwicklung	24
4.1 Bestimmung von Bromat mittels Leitfähigkeitsdetektion	24
4.1.1 Bestimmung der Retentionszeit von Bromat.....	24
4.1.2 Unterschied von Reinst- und Meerwasser	25
4.1.3 Bestimmung von Bromat in Reinstwasser	26

4.1.4 Bestimmung von Bromat in Meerwasser	27
4.1.5 Vergleich der Bestimmungen in Reinst- und Meerwasser	28
4.2 Bestimmung mittels Leitfähigkeitsdetektor und Ag ⁺ -Kartuschen	28
4.2.1 Bromat-Bestimmung mit Probenvorbereitung.....	29
4.3 Bestimmung von Bromat mittels Triiodid-Methode.....	30
4.3.1 Bestimmung der Retentionszeit von Bromat.....	31
4.3.2 Reproduzierbarkeit der Bromat-Bestimmung in Meerwasser.....	31
4.3.3 Aufnahme des Absorptionsmaximums von Bromat.....	32
4.3.4 Unterschiede von Reinst- und Meerwasser bei 288 nm und 352 nm	33
4.3.5 Veränderung der Durchflussgeschwindigkeit des Eluenten	34
4.3.6 Veränderung der Molarität der Schwefelsäure im Eluenten.....	35
4.3.7 Kalibrierung.....	37
4.3.8 Messparameter zur Analytik von Bromat in Meer- und Ballastwasser.....	39
5. Anwendung der Methode und Diskussion der Ergebnisse	40
5.1 Messung von Elbe-Proben	40
5.2 Messung von Ballastwasser-Proben.....	41
5.3 Messung von Meerwasser-Proben	44
6. Zusammenfassung	49
7. Literaturverzeichnis.....	50
8. Anhang.....	53
8.1 Ergebnisse und Kalibrationsdaten der Methodenentwicklung	53
8.1.1 Kalibrationsdaten der Leitfähigkeitsdetektion aus Abschnitt 4.1.3	53
8.1.2 Kalibrationsdaten der Leitfähigkeitsdetektion aus Abschnitt 4.1.3	54
8.1.3 Kalibrationsdaten der Leitfähigkeitsdetektion aus Abschnitt 4.1.4	55
8.1.4 Kalibrationsdaten der Triiodid-Methode aus Abschnitt 4.3.2.....	55
8.1.4 Ergebnisse der Zehnfachbestimmung bei 288 nm aus Abschnitt 4.3.6	57
8.1.5 Ergebnisse der Zehnfachbestimmung bei 352 nm aus Abschnitt 4.3.6.....	58
8.1.5 Kalibrationsdaten der Triiodidmethode aus Abschnitt 4.3.7	59
8.1.6 Messergebnisse der Kalibrierung aus Abschnitt 5.2	60
8.1.7 Messergebnisse der Ballastwasser-Proben aus Abschnitt 5.2	60
8.2 Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Bromat im Meerwasser	61

Abkürzungsverzeichnis

AWZ	Ausschließliche Wirtschaftszone
cfu	Colony forming unit
IEXC	Ion Exchange Chromatography
IPC	Ion Pair Chromatography
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IC	Ionenchromatographie
k.E.	Kein Ergebnis
k. M.	Keine Messung
Ggl.	Gesamtgleichung
LNSW	Low Nutrient Seawater
meq	Milliäquivalent
MW	Mittelwert
NWG	Nachweisgrenze
n.n.	Nicht nachweisbar
p.a	pro analysi
PEEK	Polyether-Etherketon
RP18	Reversed Phase 18
SEC	Size Exclusion Chromatography
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
US-EPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultraviolett
Vis	Visuell

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Anwendungsmöglichkeiten der Ionenchromatographie.....	4
Abb. 2: Darstellung des Trennvermögens in der Chromatographie.....	7
Abb. 3: Technische Umsetzung der Nachsäulenderivatisierung	10
Abb. 4: Ablassen von Ballastwasser auf offener See	11
Abb. 5: Küstennahe Stationen der AWZ	21
Abb. 6: Niskin-Schöpfer im Einsatz.....	21
Abb. 7: Retentionszeit des Bromats.....	24
Abb. 8: Chromatogramm von Reinstwasser.....	25
Abb. 9: Chromatogramm von Meerwasser.....	25
Abb. 10: Darstellung unterschiedlicher Bromatkonzentrationen.	26
Abb. 11: Vergleich der Chlorid-Konzentrationen im Meerwasser	29
Abb. 12: Chromatogramm von unverdünnten Meerwasser und Bromat.....	29
Abb. 13: Spektrum von Bromat	32
Abb. 14: Reinstwasser bei 352 nm gemessen	33
Abb. 15: Meerwasser bei 352 nm gemessen	33
Abb. 16: Reinstwasser bei 288 nm gemessen	33
Abb. 17: Meerwasser bei 288 nm gemessen	33
Abb. 18: Bromat in Meerwasser bei 352 nm und $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$	35
Abb. 19: Bromat in Meerwasser bei 352 nm und $0,7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$	35
Abb. 20: Bromat in Meerwasser bei 288 nm und $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$	35
Abb. 21: Bromat in Meerwasser bei 288 nm und $0,7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$	35
Abb. 22: Darstellung der Peakflächen gegen die Molarität.....	36
Abb. 23: Darstellung der Kalibrierpunkte sowie die Regressionsgerade	38
Abb. 24: Elbewasser vom 25.07.2012	40
Abb. 25: Elbewasser vom 28.08.2012.....	40
Abb. 26: Ballastwasser-Proben aus der Pilotanlage	41
Abb. 27: Verteilung der Wassertemperatur in der Nordsee	44
Abb. 28: Chromatogramm von Probe 26 der Station HELGO, Messung 2	47
Abb. 29: Chromatogramm von Probe 26 der Station HELGO, Messung 1	47

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Zugelassene Ballastwasser-Behandlungssysteme	13
Tab. 2: Ergebnisse der Ballastwasser-Behandlungsanlage „CleanBallast®“	13
Tab. 3: Verbrauchsmaterialien der Ionenchromatographie.....	18
Tab. 4: Die Vorsäule Metrosep RP Guard.....	18
Tab. 5: Die Anionenaustauscher-Säule Metrosep A Supp 5-250	19
Tab. 6: Die Anionenaustauscher-Säule Phenomenex Ion Star A300 HC	20
Tab. 7: Triiodid-Methode laut Applikation Nr. U-49	30
Tab. 8: Signal-Rausch-Verhältnisse.....	38
Tab. 9: Triiodid-Methode für die Messung von Bromat im Meerwasser.....	39
Tab. 10: Wasser-Proben aus eine Ballastwasser-Pilotanlage	41
Tab. 11: Ergebnisse der Ballastwasser-Proben.	42
Tab. 12: Überblick der zu untersuchenden Meerwasser-Proben.....	45

1. Einleitung

Die Bestimmung von Bromat in Trinkwasser ist heute in vielen Laboren Standard. Seit Einführung eines Grenzwertes für Bromat mussten jedoch empfindlichere Nachweismethoden für Bromat entwickelt werden. Die meisten heute bestehenden Bromatanalysenverfahren sind nur auf Trinkwasser anwendbar.

Meine Aufgabenstellung besteht darin, Bromat im Meerwasser ebenfalls im Spurenbereich nachzuweisen. Meerwasser beinhaltet im Gegensatz zu Trinkwasser einen sehr hohen Salzgehalt, der während der Analytik stört. Doch warum muss Bromat überhaupt im Meerwasser bestimmt werden? Weltweit benutzen Schiffe Ballastwasser zur Stabilisierung. Durch Ballastwasser werden Mikroorganismen und Kleintiere in fremde Ökosysteme verschleppt. Um diese Verschleppung zu verhindern werden Ballastwasser-Behandlungsanlagen unterschiedlichster Arten entwickelt. Diese Verfahren müssen vom Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie genehmigt werden, um auf Schiffen eingesetzt zu werden. Die Verfahren basieren auf verschiedenen Aufarbeitungstechniken, sowohl physikalischer als auch chemischer Art. Da bei der Behandlung von Meerwasser toxische Nebenprodukte entstehen können, wie z.B. Bromat, muss sowohl das Ballastwasser als auch das Meerwasser auf Bromat analysiert werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Die Entstehung von Bromat

Die am häufigsten vorkommende Bromverbindung im Meerwasser ist das Bromid, das zu 0,008% enthalten ist [1]. Die Konzentration an Bromid im Meerwasser beträgt $0,067 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und ist zu 0,19% am Salzgehalt (35‰) beteiligt [2]. Von Meerwasser wird gesprochen, wenn der Salzgehalt zwischen 30‰ und 40‰ liegt.

Bromat ist eine Substanz, die unter Verdacht steht, kanzerogen zu sein. Laut Trinkwasserverordnung 2001 besitzt Bromat einen Grenzwert von $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [3]. Die TrinkwV von 1990 sah für Bromat noch keinen Grenzwert vor. Bromat wurde erstmals 2001 in die TrinkwV aufgenommen [4]. Zur Übergangslösung wurde vom 01.01.2003 bis zum 31.12.2007 ein Grenzwert von $25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ vorgesehen [5]. Ab dem 01.01.2008 gilt der Grenzwert von $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [5]. Die ISO 15061:2001 sieht die Bestimmung von Bromat in Trinkwasser mit der Ionenchromatographie und dem Leitfähigkeitsdetektor vor [6]. Der Anwendungsbereich erstreckt sich von Trinkwasser, Rohwasser, Oberflächenwasser, teilweise behandeltes Wasser sowie Badewasser. Eine neue Norm ISO 11206 über die Bestimmung von Bromat mittels Nachsäulenderivatisierung ist in Vorbereitung [7].

Bei der Behandlung von Ballastwasser in entsprechenden Ballastwasser-Behandlungsanlagen kann Bromat als Nebenprodukt entstehen. Ein Beispiel für eine Behandlungsmethode ist die Ozonung. Die Parameter wie die Bromidkonzentration, die Ozondosis und Ozonungszeit sowie Wassertemperatur und pH-Wert haben einen entscheidenden Anteil daran, ob und wie viel Bromat entsteht. Theoretisch könnte eine Bromatkonzentration von $0,107 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ im Ballastwasser entstehen, sobald es sich um Meerwasser handelt. Wird diese Konzentration mit den Ballastwasservolumina (vgl. Abs. 3.1) verrechnet, bekommt man eine Vorstellung, wie viel Bromat in einem Tank entstehen könnte. Für einen einzigen Tank, mit einem Volumen von 1200 m^3 könnten

theoretisch 128,4 kg Bromat entstehen, wenn Bromid zu 100% zu Bromat umgesetzt wird.

2.2 Ionenchromatographie

Weisen zwei Substanzen unterschiedliche Wechselwirkungen mit einem Material auf, so können sie voneinander getrennt werden. Das Material, das in der Chromatographie Einsatz findet, ist die mobile Phase sowie die stationäre Phase. Da sich unterschiedliche Substanzen in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden, haben sie spezifische Wechselwirkungen mit der mobilen und stationären Phase und können voneinander getrennt werden. Auch ähnliche Substanzen, also Stoffklassen, die ähnliche Wechselwirkungen aufzeigen, können durch ausgefeilte Methoden in der Chromatographie getrennt werden. Ein großer Vorteil der Chromatographie ist, nicht nur Substanzen qualitativ zu erfassen sondern auch gleichzeitig zu quantifizieren.

2.2.1 Entstehung der Chromatographie sowie der Ionenchromatographie

Die Grundlagen der Chromatographie gehen in das Jahr 1903 zurück; zu dieser Zeit gelang es M.S. Tswett Blattpigmente zu trennen [9]. Der Grundstein für die Chromatographie war gelegt. In den darauffolgenden Jahrzehnten folgten viele weitere Entdeckungen, wie z.B. Dünnschichtchromatographie durch Izmailov und Schraiber im Jahre 1938 [9]. Im Jahr 1958 entwickelte Stahl die Dünnschichtchromatographie weiter, so wie sie noch heute weltweit angewendet wird [9]. Die ersten gaschromatographischen Trennungen wurden von Martin und James im Jahr 1952 publiziert [9]. Erst über 70 Jahre später wurde die Ionenchromatographie entwickelt. Im Jahre 1975 publizierten Small, Stevens und Baumann diese Methode zur Trennung von anorganischen Ionen [9]. Seit 1975 entwickelte sich die Ionenchromatographie rasant weiter und besitzt inzwischen ein breites Anwendungsspektrum (s. Abb 1). Der Erfolg der Trennung mittels Chromatographie ist besonders auf die stetige Verbesserung und Entwicklung der Trennsäulen zurückzuführen.

2.2.2 Anwendungsbereich und Einteilung der Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie findet eine große Anwendung in der Umweltanalytik. Hierbei nimmt die Bestimmung von Halogeniden und Oxohalogeniden im Trinkwasser heute einen wichtigen Stellenwert ein.

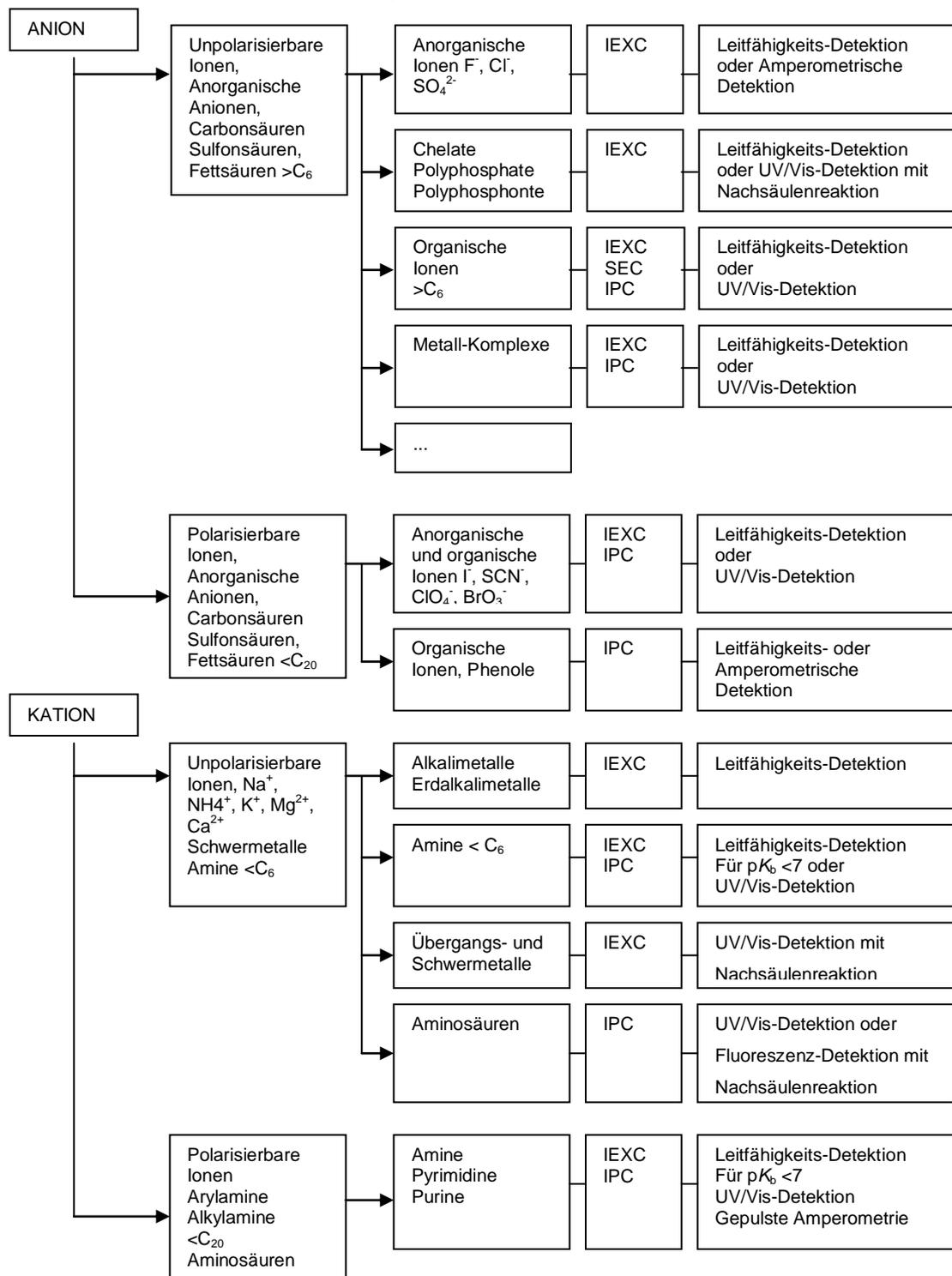
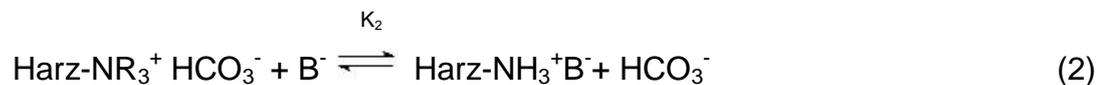
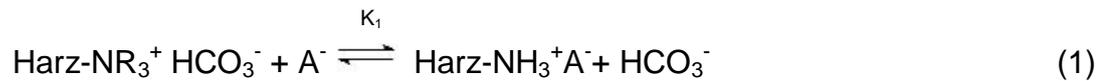


Abb. 1: Darstellung der Anwendungsmöglichkeiten der Ionenchromatographie [9]

2.2.3 Trennmechanismen der Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie gehört zur Flüssigkeitschromatographie und kann grob nach drei Trennmechanismen unterschieden werden. Zu den Trennmechanismen gehört der Ionenausschluss (SEC), die Ionenpaar-Bildung (IPC) und der Ionenaustausch (IEXC). Die hier verwendete Trennmethode ist die IECX.

In der IEXC werden als stationäre Phasen Materialien, wie Harze, verwendet, die auf ihrer Oberflächen funktionelle Gruppen mit einer definierten Ladung tragen. Zu den jeweiligen Ladungen der stationären Phase gibt es Gegenionen. Diese gleichen die Ladung der funktionellen Gruppen aus und nach außen ist die stationäre Phase elektrisch neutral. Werden Anionen getauscht, besteht die funktionelle Gruppe meistens aus einer quartären Ammoniumbase [9]. Bei der Trennung von Kationen werden häufig Sulfonatgruppen bei starken Kationenaustauschern eingesetzt [9]. Schwächere funktionelle Gruppen für den Kationenaustausch sind Carboxyl- und Phosphatgruppen [9]. Das Gegen-Ion ist das Anion bzw. Kation des Eluenten. Daher besteht der Eluent in der Ionenchromatographie meistens aus einer wässrigen Lösung mit einem gelösten Salz. Wird die Probe injiziert, kommt es auf der Säule zu Verdrängungsprozessen. Die Gegen-Ionen werden gegen die Ionen im Analyten ausgetauscht (siehe Gleichungen 1 und 2). Wie lange die gebundenen Ionen an den funktionellen Gruppen der stationären Phase verweilen, hängt von der Bindungsstärke des Analyten zur funktionellen Gruppe ab. Bei der Trennung von Anionen, werden nur Anionen an den funktionellen Gruppen zurückgehalten. Kationen werden ohne Verzögerung eluiert. Die Kationenaustausch-Chromatographie verhält sich genau umgekehrt. Es können mit einer Methode nur Anionen oder nur Kationen analysiert werden. Für die Trennung und Quantifizierung von Anionen und Kationen gleichzeitig wurde die IPC entwickelt.



Die stationäre Phase enthält Harz-NR₃⁺-Gruppen, diese binden HCO₃⁻-Ionen. Die HCO₃⁻-Ionen befinden sich im Eluenten. Die Anionen A⁻ und B⁻ befinden sich in der Probelösung. Beide Anionen haben eine spezifische Affinität zu der funktionellen Gruppe und unterliegen einem Gleichgewichtsprozess. Daher werden HCO₃⁻-Ionen gegen A⁻ und B⁻ ausgetauscht. Die Selektivitätskoeffizienten sind K_1 und K_2 und werden allgemein in Gleichung 3 definiert:

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

Dabei entspricht $[\text{X}^-]_{m,s}$ der Konzentration des Probe-Ions und $[\text{HCO}_3^-]$ der Konzentration des Hydrogencarbonats in der mobilen (m) bzw. stationären (s) Phase.

Experimentell werden die Selektivitätskoeffizienten ermittelt. Es werden definierte Konzentrationen an X⁻ und HCO₃⁻ mit einer definierten Menge an stationärer Phase vermischt. Nach Einstellung des Gleichgewichts werden die verbleibenden Konzentrationen in der Lösung bestimmt. Daraus ist zu schließen, welche Konzentrationen der jeweiligen Substanzen an der stationären Phase gebunden sind. Um die Selektivitätskoeffizienten exakt zu berechnen, wird jedoch nicht die Konzentration der jeweiligen Substanz c_i , sondern die Aktivität der jeweiligen Substanz a_i verwendet. Um den Aktivität a_i zu bestimmen, muss zunächst der Aktivitätskoeffizient f_i bestimmt werden. Das ist jedoch meist sehr aufwendig, da schwierige Matrizen für die Ionenaustauscherharze vorliegen. Die Gleichung für die Aktivität ist in Gleichung 4 gezeigt.

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad (4)$$

Sind die Konzentrationen der jeweiligen Substanzen jedoch sehr gering, kann die Aktivität der Konzentration gleichgesetzt werden und es gilt:

$$a_i = c_i \quad (5)$$

2.2.4 Theorie des chromatographischen Prozesses

Die Zeit, in der keine Wechselwirkung mit der stationären Phase auftritt, wird als Totzeit, t_0 bezeichnet. Wenn eine Substanz eine gewisse Zeit auf der stationären Phase verweilt, gibt es zwei unterschiedliche Arten der Definition. Als erstes gibt es die Bruttoretentionszeit, t_R . Die Zeitmessung beginnt bei Probenaufgabe und endet am Peakmaximum. Dagegen spricht man von der Nettoretentionszeit, t'_R , wenn nicht die Probenaufgabe als Startpunkt gezählt wird, sondern die Totzeit von der Bruttoretentionszeit abgezogen wird (vgl. Abb. 2).

Die wichtigsten Parameter einer chromatographischen Trennung sind die Auflösung sowie die Selektivität.

Die Auflösung, R (engl. resolution) ist mit das wichtigste Merkmal einer chromatographischen Trennung. Diese gibt darüber Auskunft, ob zwei benachbarte Substanzen voneinander getrennt werden können. Die Gleichung 5 zeigt die Abhängigkeiten der Auflösung von Retentionszeiten der Substanzen

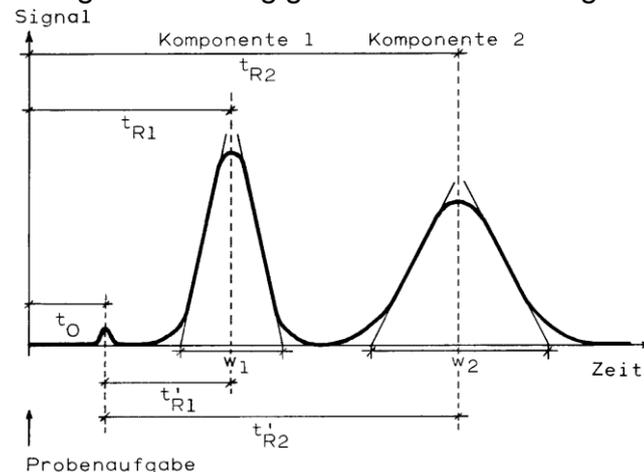


Abb. 2: Darstellung des Trennvermögens in der Chromatographie [11]

sowie deren Peakbreiten. Das Verhältnis von Retentionszeiten (t_{R1} , t_{R2}) beider Substanzen zu den Peakbreiten (w_1 , w_2) stellt die Auflösung dar. Wenn die Auflösung $R=2$ entspricht, wird von einer optimalen Auflösung gesprochen. Größere R -Werte führen nicht zur Verbesserung

der Auflösung, sondern verlängern unnötig die Analysenzeiten.

$$R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\frac{w_1 + w_2}{2}} = \frac{2\Delta t_R}{w_1 + w_2} \quad (6)$$

2.2.5 Detektionsmöglichkeiten in der Ionenchromatographie

Allgemein wird die Detektion nach elektrochemischer und spektroskopischer Aufzeichnung unterschieden. Zu den elektrochemischen Verfahren gehört die Leitfähigkeits- als auch die amperometrische Detektion. Die UV/Vis-Detektion wie auch die Fluoreszenz-Detektion gehören zu den spektroskopischen Verfahren.

In Kombination mit der Ionenchromatographie ist die Leitfähigkeitsdetektion in 55% aller Anwendungen dominierend [12].

Der Kehrwert des Widerstandes R ist die Leitfähigkeit κ . Diese kann bestimmt werden, indem der Widerstand einer Lösung zwischen zwei Elektroden in einem definierten Abstand L zueinander mit einer Fläche A gemessen wird.

$$\kappa = L / (A \cdot R) \quad (7)$$

$$\text{mit: } L=[\text{cm}]; \quad A=[\text{cm}^2]; \quad R=[\Omega]; \quad \kappa=[\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$$

Aus der Leitfähigkeit lässt sich die Äquivalenzleitfähigkeit Λ berechnen.

$$\Lambda = \kappa / c \quad (8)$$

$$\text{mit: } \Lambda=[\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot (\text{z} \cdot \text{mol})^{-1}]; \quad c=[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$$

In einer wässrigen Lösung sind sowohl Kationen als auch Anionen an der Leitfähigkeit dieser Lösung beteiligt. Jedes Ion hat eine spezifische Leitfähigkeit. Die einzelnen Ionenleitfähigkeiten addieren sich. Dazu wird noch die Ladung z des Ions mit berücksichtigt.

$$\kappa = c \cdot (\Lambda_{\text{Anion}}^- + \Lambda_{\text{Kation}}^+) \quad (9)$$

Laut Kohlrausch-Gesetz gilt, dass die Summe der Ionenleitfähigkeit multipliziert mit deren Konzentration proportional zur Leitfähigkeit der Lösung ist. Dieses Gesetz gilt jedoch nur für verdünnte Lösungen.

$$\kappa = \sum \Lambda_i \cdot c_i / 1000 \quad (10)$$

Die Division durch 1000 führt daher, da die Einheit Liter in Kubikzentimeter umgerechnet werden muss.

Die UV/Vis-Detektion ist die gebräuchlichste Detektionsart der HPLC. Der Anwendungsbereich der HPLC ist vorwiegend auf organische Verbindungen spezialisiert. Organische Verbindungen absorbieren überwiegend Licht im UV-Bereich aber auch im Vis-Bereich.

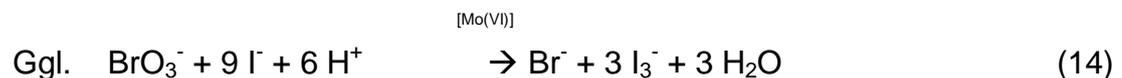
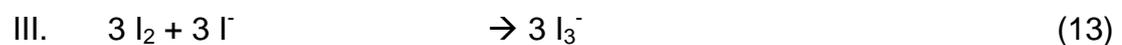
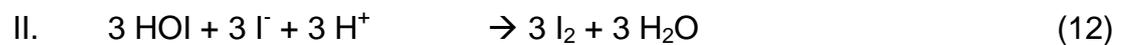
In diesem Fall, also der Ionenchromatographie ist die UV/Vis-Detektion für einige wenige Anwendungsgebiete geeignet. Dazu zählt die Bestimmung von Bromat über die Nachsäulenderivatisierung, die als Triiodid-Methode bezeichnet wird.

2.2.6 Nachweis von Bromat mittels Triiodid-Methode

Die Anforderungen an die Systeme zur Bestimmung von Bromat im Spurenbereich sind in den letzten Jahren gestiegen (vgl. Absatz 2.1). Für die Bestimmung von Bromat mittels UV/Vis-Detektor gibt es mehrere mögliche Ansätze. Eine Möglichkeit ist der Nachweis von Bromat mit o-Dianisidin laut US-EPA Methode 317. Doch aufgrund der toxischen und potentiell kanzerogenen Eigenschaften des o-Dianisidin wird hier die Triiodid-Methode bevorzugt. Diese Methode ist in der US-EPA-Methode 326 festgehalten. Mit Hilfe einer hochkapazitiven Säule können größere Volumina der Probe auf die Säule injiziert werden. Das bedeutet, dass geringere Konzentrationen im Spurenbereich erfasst werden können. Ein wesentlicher Vorteil dieser

Methode besteht darin, dass Chlorid und auch Sulfat aus dem Meerwasser nicht spektrometrisch erfasst werden.

Für die Reaktion ist eine bestimmte Konzentration an H^+ -Ionen erforderlich, da die Reaktion mit einer gewissen Reaktionsgeschwindigkeit stattfinden muss. Triiodid wird unter saurer Katalyse mit Molybdat zu Triiodid durch das vorhandene Bromat oxidiert. Die Gleichungen 11 bis 13 zeigen die Einzelschritte des Vorgangs und Gleichung 14 beschreibt den Gesamtvorgang der Oxidation.



Der apparative Aufbau für die Nachsäulenderivatisierung ist Abb. 3 zu entnehmen.

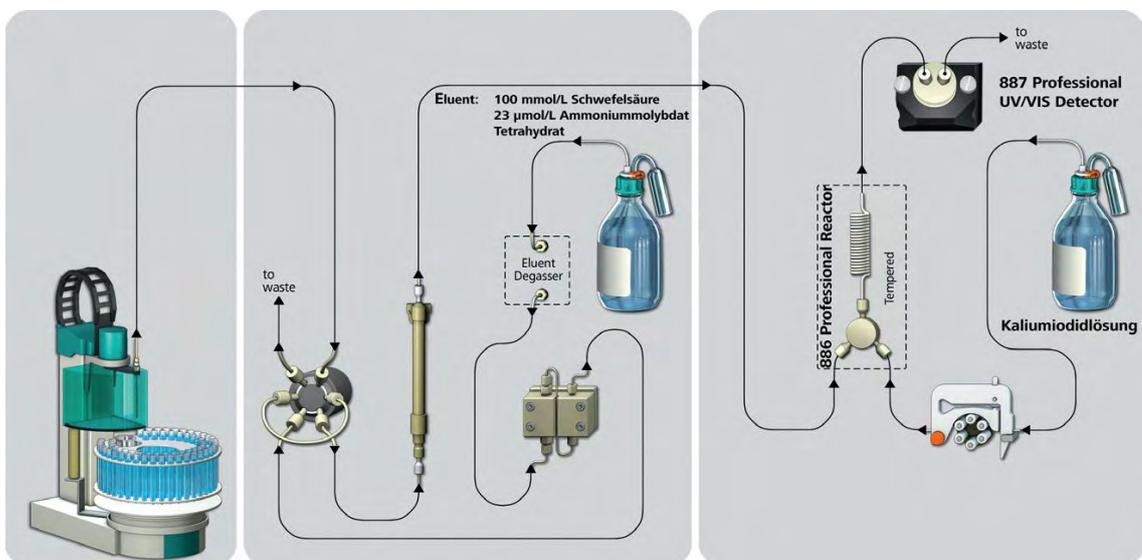


Abb. 3: Technische Umsetzung der Nachsäulenderivatisierung [8]

2.3 Ballastwasser

Im Schiffsinne befinden sich riesige Stahltanks, die dazu dienen, Wasser aufzunehmen und abzugeben. Dieses Wasser wird als Ballastwasser bezeichnet. Da Schiffe nicht immer gleich beladen werden können, wird das



Ballastwasser genutzt, um Schiffe zu stabilisieren. Der Umfang von

Abb. 4: Die MV Cougar Ace am 23. Juli 2006 beim Ablassen von Ballastwasser auf offener See [19]

aufgenommenen Ballastwassermengen pro Tank beträgt 800 bis 1.200 m³ [10]. Da mehrere Ballastwassertanks auf einem Schiff vorhanden sind, können sich Volumina auf 20.000 bis 40.000 m³ addieren [10]. Jedes Schiff im Hafen von Rotterdam tauscht durchschnittlich 2582 m³ Ballastwasser aus [18]. Insgesamt werden in Rotterdam täglich 95200 m³ Ballastwasser pro Tag abgelassen [18].

2.3.1 Ballastwasser-Übereinkommen

Durch die Auf- und Abgabe von Ballastwasser können Kleintiere, wie z.B. Fische, sowie Benthos- und Planktonorganismen in fremde Ökosysteme verschleppt werden und das weltweit. Um dieser Entwicklung entgegen zu wirken, wurde das „Internationale Übereinkommen von 2004 zur Überwachung und Behandlung von Ballastwasser und Sedimenten von Schiffen“ unter dem Namen „Ballastwasser-Konvention“ verabschiedet. Ziel der Ballastwasser-Konvention ist die präventive Behandlung von Ballastwasser, um eine weltweite Verbreitung von Organismen zu verhindern. Seitdem werden mehrere Methoden zur Ballastwasser-Behandlung entwickelt, um Organismen aus dem Ballastwasser zu entfernen, bevor dieses abgelassen wird.

Welche Grenzwerte vorgeschrieben sind, ist in der Norm für die Güte des Ballastwassers nach Regel D-2 des Ballastwasser-Übereinkommens festgehalten [16]:

Weniger als 10 lebensfähige Organismen je Kubikmeter mit einer Größe von mindestens 50 µm

Weniger als 10 lebensfähige Organismen je Milliliter mit einer Größe von weniger als 50 µm und mindestens 10 µm

Weniger als die folgenden Konzentrationen von für die menschliche Gesundheit unbedenklich geltenden Pilotmikroben:

Toxigene *Vibrio cholerae* (O1 und O139) in einer Konzentration von weniger als 1 cfu je 100 mL oder weniger als 1 cfu je 1 g Zooplankton (Nassgewicht);

Escherichia coli in einer Konzentration von weniger als 250 cfu je 100 mL

Darm-*Enterokokken* in einer Konzentration von weniger als 100 cfu je 100 mL

Um die genannten Grenzwerte von Mikroorganismen einzuhalten, wurden verschiedene Ballastwasser-Behandlungsanlagen (s. Tab. 1) entwickelt. Nachteil dieser Ballastwasser-Behandlungsmethoden könnte jedoch sein, dass toxische Nebenprodukte entstehen. Typische Desinfektions-Nebenprodukte sind kurzkettige bromierte und chlorierte Kohlenwasserstoff-Verbindungen sowie anorganische Oxohalogenide.

2.3.2 Zugelassene Ballastwasser-Behandlungssysteme

Zurzeit sind insgesamt vier Ballastwasser-Behandlungsanlagen (Tab. 1) zugelassen. Die meisten Behandlungsanlagen sind Kombinationen aus physikalischen und chemischen Methoden zur Aufbereitung des Ballastwassers.

Tab. 1: Zugelassene Ballastwasser-Behandlungssysteme und die dazugehörige Methodik [15]

Nr.	Hersteller evtl. Zusammenarbeit mit:	Ballastwasser- Behandlungssystem	Art der Behandlung
1	HAMANN AG, Hollenstedt Evonik Industries	SEDNA [®] 250 PERACLEAN [®] Ocean	Kombination aus Hydrozyklon, Feinfiltration und Desinfektion
2	RWO GmbH – Marine Water Technology, Veolia Water Solutions & Technologies, Bremen	CleanBallast [®]	Kombination aus Separator und Desinfektion
3	MAHLE Industriefiltration GmbH, Hamburg	Ocean Protection System [®]	Kombination aus Filtration und UV-Bestrahlung
4	Severn Trent De Nora LLC, USA	BalPure [®]	Kombination aus Filtration, Elektrolyse und Neutralisation

Die Ballastwasser-Behandlungsanlage „CleanBallast[®]“ von RWO hat eine erfolgreiche Zulassung erhalten. In deren finalen Zulassung werden Analysenergebnisse von Bromat aufgeführt. Die Bestimmungsgrenze des IC-ICP-MS-Systems liegt bei $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. In dem behandelten Süßwasser wurden $2,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Bromat nachgewiesen. Die Kontrolle zeigt eine Konzentration von $<1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Ebenso wurden Untersuchungen in Brackwasser sowie Meerwasser durchgeführt, die in Tab. 2 zusammengefasst sind.

Tab. 2: Zusammenfassende Ergebnisse der Ballastwasser-Behandlungsanlage „CleanBallast[®]“ von RWO mittels IC-ICP-MS. Die Ergebnisse des behandelten Wassers sind Mittelwerte aus den in den Klammern gemessenen Werten. Alle Angaben sind in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ angegeben [13].

	Süßwasser	Brackwasser	Meerwasser
Bestimmungsgrenze Bromat		1	
Bromatkonzentration in unbehandeltem Wasser	<1	<1	<1
Bromatkonzentration in behandeltem Wasser	2,6 (<1/4,4)	26 (24/29)	9,9 (6,0/19)

Bei den Ergebnissen zeigt sich, dass bei Brackwasser die höchste Konzentration mit durchschnittlich $26 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Bromat nach der Behandlung vorliegt. Die Behandlung von Meerwasser zeigt durchschnittlich $9,9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, das liegt unterhalb dem vorgeschriebenen Grenzwert von $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Doch handelt es sich bei dem Ergebnis um einen Durchschnittswert, das heißt, dass auch höhere Konzentrationen entstehen können und somit den Grenzwert überschreiten. Die Folgen, wenn Ballastwasser mit erhöhten Bromatkonzentrationen ins Meerwasser gelangt, sind noch nicht abzusehen. Wie schnell sich die Konzentration durch Verdünnungseffekte der Strömung und Dynamik des Wassers nicht mehr nachweisen lässt, ist z.Zt. noch nicht bekannt. Ob es Schäden für Flora und Fauna in unmittelbarer Umgebung der Ballastwasser-Abgabe gibt, muss erst noch untersucht werden.

2.4 Validierungen von Methoden

Eine Validierung sagt aus, ob die Fähigkeit einer Methode gegeben ist, um die gewünschten Ergebnisse mit dieser Methode auch zu erreichen.

Die wichtigsten Parameter einer Validierung sind die nachfolgenden Schlagworte, die hier nicht weiter erläutert werden sollen:

Richtigkeit

Selektivität

Wiederfindungsrate

Präzision

Genauigkeit

Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Robustheit der Methode

Diese Parameter sind während einer Methodenentwicklung zu berücksichtigen und zu dokumentieren.

3. Materialien und Methoden

3.1 Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Reinheitsgrad	Lieferant
Natriumhydrogencarbonat	p.a.	Riedel de Haën, Seeze
Natriumcarbonat wasserfrei	p.a.	Merck, Darmstadt
Natriumthiosulfat, 0,01 mol/L	Titrisol®	Merck, Darmstadt
Schwefelsäure 95-97%	p.a.	Merck, Darmstadt
Salpetersäure 65%	p.a.	Merck, Darmstadt
Kaliumiodid	p.a.	Merck, Darmstadt
Natriumbromat	puriss. p.a.	Sigma-Aldrich, Steinheim
Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat	p.a.	Merck, Darmstadt

3.2 Ansetzen von Lösungen

Für alle Reagenzien wird entgastes Milli-Q-Wasser benutzt. Das Milli-Q-Wasser muss mindestens einen Widerstand von 1 M Ω besitzen, denn durch den hohen Widerstand ist eine geringe Eigenleitfähigkeit des Wassers zu gewährleisten. Alle Reagenzien und Lösungen werden mit diesem Milli-Q-Wasser, nachfolgend als Reinstwasser bezeichnet, angesetzt.

3.2.1 Bromat-Standardlösung

Als Standardsubstanz wird Natriumbromat p.a. verwendet. Der Standard wird vor der Verwendung bei 105°C für eine Stunde getrocknet. Die Aufbewahrung des getrockneten Natriumbromats erfolgt in einem Exsikkator. Als Bromat-Stammlösung dient eine Konzentration von 1g·L⁻¹. Aus dieser Stammlösung werden die benötigten Verdünnungen hergestellt. Die Standardlösungen werden in Reinstwasser als auch in Meerwasser angesetzt. Bei dem Meerwasser handelt es sich um LNSW (Low Nutrient Seawater).

3.2.2 Carbonat-Eluent

Zur Trennung von Bromat mittels Leitfähigkeitsdetektion wird ein Carbonat-Eluent verwendet. Dieser setzt sich aus 1 mmol Natriumhydrogencarbonat p.a. und 3,2 mmol Natriumcarbonat p.a. zusammen. Der Eluent wird zusätzlich mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe ($p \leq 20$ mbar) für 15 Minuten entgast, da sich im Eluenten CO_2 bildet und dieses die chromatographische Trennung negativ beeinflusst. Der Eluent ist drei Tage haltbar.

3.2.3 Regenerierlösung

Um die Grundleitfähigkeit des Eluenten zu senken, wird ein Supressor vor dem Detektor eingesetzt. Der Supressor fungiert als Ionenaustauschersäule in Wasserstoffform und wird mit 0,28 %ige Schwefelsäure regeneriert. Diese ist in einer Braunglasflasche sechs Monate haltbar. Des Weiteren wird Reinstwasser benötigt, um den Supressor säurefrei zu waschen.

3.2.4 Schwefelsäure-Eluent

Der Eluent der Triiodid-Methode ist eine Schwefelsäure-Lösung von $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ mit $19,3 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ammoniumheptamolybdat. Dazu werden Stammlösungen mit den Konzentrationen von $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $c((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ hergestellt.

3.2.5 Kaliumiodid-Lösung

Als Reagenz der Nachsäulenderivatisierung wird eine $0,27 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Kaliumiodid-Lösung verwendet.

3.2.6 Natriumthiosulfatlösung

Die Entsorgung des Bromatabfalls aus der Leitfähigkeitsbestimmung wird mit Natriumthiosulfat neutralisiert. Bei der Umsetzung von Bromat mittels Triiodid-Methode muss keine weitere Reaktion stattfinden, da das Bromat während der Nachsäulenderivatisierung zu Bromid reduziert wurde.

3.3 Verwendete Geräte und Materialien

3.3.1 Geräte der Anionenchromatographie

Ionenchromatograph inkl. Pumpe, Pulsationsdämpfer, Vorsäule, Hauptsäule, Sixportventil, Supressor*, Leitfähigkeitsdetektor* (* nur bei der Leitfähigkeitsbestimmung)	761 Compact IC (Metrohm, Herisau)
Autosampler	838 Advanced IC Sample Processor (Metrohm, Herisau)
Verdünnungssystem	800 Dosino, Dosierkolben: 10 mL (Metrohm, Herisau)
Datenaufnahme	MagIC Net 2.3 sowie IC Net 2.3 (Metrohm, Herisau)

3.3.2 Geräte der Nachsäulenderivatisierung und Detektion

Pumpe	800 Dosino, Dosierkolben: 20 mL (Metrohm, Herisau)
Nachsäulenreaktor	6.2836.000 (Metrohm, Herisau)
UV/Vis-Spektrometer	887 Professional UV/Vis-Detector

3.3.3 Verwendete Verbrauchsmaterialien der Ionenchromatographie

Viele der Materialien in der Ionenchromatographie sind aus Kunststoff gefertigt, wie die meisten Schlauchverbindungen. Diese haben einen hohen Verschleiß und müssen regelmäßig ausgetauscht werden. Da Filtrationsmembran und andere Filter verstopfen, müssen sie nach einer gewissen Zeit gewechselt werden. Die Wechseltermine von Verbrauchsmaterialien sind Tab. 3 zu entnehmen. Zusätzlich werden wichtige Merkmale der jeweiligen Verbrauchsmittel angegeben.

Tab. 3: Überblick, wann welche Verbrauchsmaterialien getauscht werden müssen

Material	Merkmale	Zeitraum des Wechsels
Pumpenschläuche , white/white	Ø _i =1,02 mm, drei Reiter	Alle 4 Wochen/ Nach Bedarf
Pumpenschläuche, orange/yellow	Ø _i =0,51 mm, drei Reiter	Alle 4 Wochen/ Nach Bedarf
Filter der Inline-Ultrafiltration	Ø _a =47 mm, Porengröße 0,2 µm	Nach 100 oder mehr Proben
Inline-Filter der Vorsäule	Porengröße: 2 µm	Nach Bedarf
Ansaugfilter des Eluenten	Porengröße 20 µm	Nach 3 Monaten/ Bei Gelbfärbung
Füllmaterial des Trockenrohrs	Natriumhydroxid, auf Träger, gekörnt 1,6–3 mm	Alle 3 Monate
Vorsäule Metrosep RP Guard	s. Tab. 4	Nach Bedarf
Trennsäule Metrosep A Supp 5-250	s. Tab. 5	Nach Bedarf
Trennsäule Phenomenex Ion Star A300 HC	s. Tab. 6	Nach Bedarf

3.3.4 Verwendete Vor- und Trennsäulen

Als Vorsäule wird während der Leitfähigkeits- und Triiodid-Methode die Metrosep RP Guard-Säule verwendet. Die Vorsäule soll die Trennsäule vor groben Verunreinigungen schützen und deren Lebenszeit verlängern.

Tab. 4: Kenndaten der Vorsäule Metrosep RP Guard laut Herstellerangaben [14]

Parameter	Einstellung
Trägermaterial	Polymer
Dimension Säule	1,7 x 3,5 mm

Parameter	Einstellung
Säulenkörper	PEEK
Porengröße	0,2 μm

Für die Methodenentwicklung mittels Leitfähigkeitsdetektion wird die Metrosep A Supp 5-250 verwendet. Es handelt sich hierbei um eine Hochleistungssäule, die extrem hohe Bodenzahlen besitzt [14]. Es wird eine Probenschleife von 20 μL verwendet. Laut Herstellerangaben ist die Säule für die Bromatbestimmung bei hohen Ionenstärken geeignet. Laut Hersteller hat die Säule eine Kapazität von 107 μmol , das entspricht 3,79 mg Chlorid. Das Volumen der Trennsäule beläuft sich auf 3,1 mL.

Tab. 5: Kenndaten der Anionenaustauscher-Säule Metrosep A Supp 5-250 laut Herstellerangaben [14]

Parameter	Einstellung
Grundgerüst	Polyvinylalkohol
Funktionalität	quaternäre Ammoniumgruppen
Kapazität	107 μmol (Cl^-)
Partikeldurchmesser	5 μm
Dimension der Säule	250 x 4,0 mm
Material Säulenkörper	PEEK

Die Phenomenex-Säule ist eine sehr kompakte Säule, sie ist mit 10 cm recht kurz, jedoch mit 1 cm Innendurchmesser sehr dick. Das macht sich im Volumen der Säule bemerkbar, denn sie hat mit 7,9 mL ein doppelt so hohes Volumen wie die Metrosep A Supp 5-250. Die dazu gehörige Probenschleife besitzt ein Volumen von 1 mL.

Tab. 6: Kenndaten der Anionenaustauscher-Säule Phenomenex Ion Star A300 HC laut Herstellerangaben [14]

Parameter	Einstellung
Grundgerüst	Polystyrol/ Divinylbenzol-Copolymer
Funktionalität	quaternäre Ammoniumgruppen
Kapazität	164 μmol (Cl^-)
Partikeldurchmesser	7 μm
Dimension Säule	100 x 10 mm
Material Säulenkörper	PEEK (Stahlmantel)

3.3.5 Verwendete Ag^+ -Kartuschen

Bei der Probenvorbereitung werden PS- Ag^+ (M) von der Firma Machery-Nagel verwendet. Es handelt sich um starke PWS/DVB-Kationenaustauscher. Die durchschnittliche Füllmenge der Kartusche beläuft sich auf 480 mg. Die Kapazität beträgt $2,9 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$. Laut Berechnungen lassen sich mit einer Ag^+ -Kartusche 0,8 mL Meerwasser aufreinigen. Die Kartusche wurde als erstes mit 2x1 mL Reinstwasser konditioniert. Danach werden 0,8 mL der Probe auf die Kartusche gegeben und mit 0,8 mL Reinstwasser eluiert und aufgefangen. Die aufgefangene Probe kann analysiert werden.

3.4 Entnahme und Konservierung von Meerwasser-Proben

3.4.1 Allgemeine Angaben

Diese Arbeitsanweisung beschreibt die Entnahme und Konservierung von Meerwasser-Proben für die Bestimmung von Bromat. Mit Entnahme ist hier das Abfüllen von Wasserproben aus einem Wasserschöpfer gemeint. Die Proben werden auf der Sommerfahrt CE1211B genommen. Der Fahrtabschnitt beginnt am 30.08.12 in Bergen, Norwegen und endet am 09.09.12 in Hamburg. Auf der Sommerfahrt werden die küstennahen Stationen in der AWZ sowie die Stationen STADE und MEDEM beprobt.

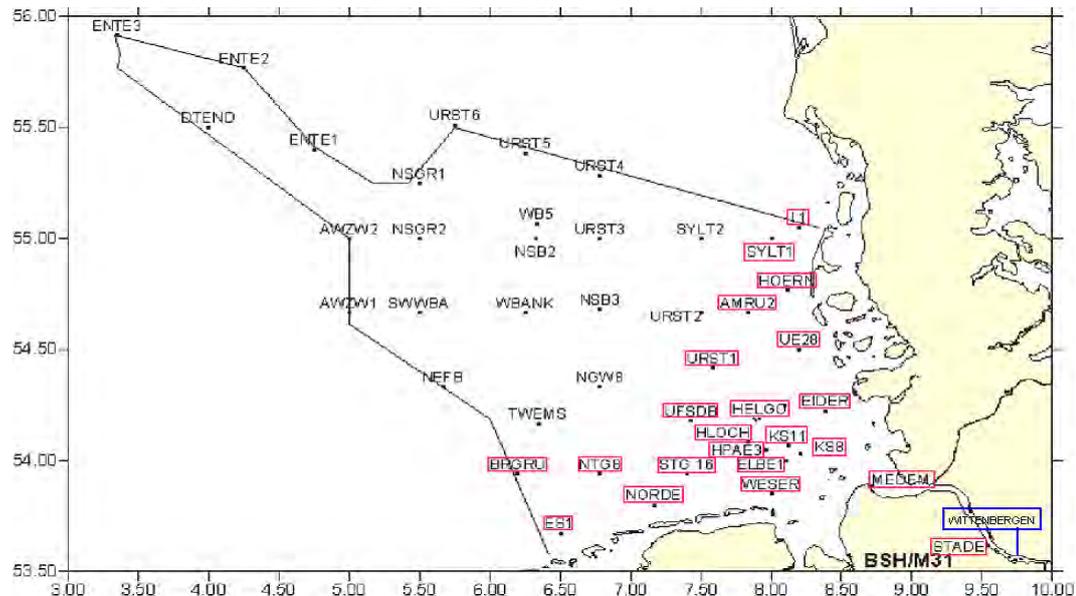


Abb. 5: Die beprobten Stationen der AWZ liegen vor allem küstennah und sind mit einem Rahmen gekennzeichnet

3.4.2 Probenahme

Die Meerwasser-Proben werden mit einem mit Niskin-Schöpfern bestückten Kranzwasserschöpfer aus unterschiedlichen Tiefen entnommen. Die Entnahmetiefen werden nach dem aktuellen CTD-Profil festgelegt und sollten homogene Wasserkörper repräsentieren. Ist keine Sprungschicht vorhanden, werden aus 5 m (Oberfläche), ggf. niedriger, jeweils zwei Wasserproben entnommen. Die Probenahmestellen sind Abb. 5 zu entnehmen.

3.4.3 Durchführung



Abb. 6: Niskin-Schöpfer im Einsatz [17]

Alle Probengefäße werden vorgereinigt und mit demineralisiertem Wasser gespült, bevor sie auf See eingesetzt werden.

An Bord werden die PE-Probeflaschen (12 x 1L oder 12 x 2L) zur Abfüllung der Proben am Schöpfer mit Seewasser bis zu ihrem Einsatz vorkonditioniert. Dies bedeutet, dass alle Flaschen nach und nach mit dem vorhandenen Restwasser aus dem Niskin-Schöpfer befüllt werden, bis sie vor ihrem Einsatz, mit dem

jeweiligen Seewasser durch dreimaliges Ausspülen mit der eigentlichen Probe konditioniert werden. Grundsätzlich erfolgt sowohl die Probenahme als auch die Probenfiltration und Probenkonservierung mit Handschuhen (Nitrilhandschuhe).

Bei jeder Seewasserprobenahme wird der Niskin-Schöpfer entsprechend dem CTD-Protokoll mit einer Bedfordnummer versehen. Auch die Probengefäße werden zur Rückverfolgbarkeit mit den entsprechenden Bedfordnummern gekennzeichnet.

Für die Bestimmung von Bromat ist eine Filtration notwendig. Dazu wird das aus den Niskin-Schöpfern kontaminationsfrei abgefüllte Seewasser in 50-mL-PE-Flaschen mittels einer Niederdruckfiltrationsapparatur filtriert.

Die Filtration erfolgt über Nuclepore-Filterpapier (Polycarbonat / Ø 47 mm / 0,4 µm Porenweite) (glänzende Filterpapierseite nach oben) und einer Glasfilterplatte. Zuerst erfolgt eine Vorspülung der Filtriertulpe und der Filter mit demineralisiertem Wasser. Anschließend erfolgt die Filtration der Probe in eine 50-mL-PE-Flasche, die ebenfalls mit der entsprechenden Bedfordnummer gekennzeichnet ist.

Für die Stationen STADE und MEDEM (stark belastete Stationen) gibt es spezielle Flaschen und Filterplatten, die nur bei der Filtration der Proben dieser beiden Stationen verwendet werden dürfen.

Die Vakuum-Filtration erfolgt bei einem Druck von ca. 0,4 bar. Die mit Bedfordnummern versehenen Flaschen werden bis zum Knick (ca. 50 mL) befüllt.

Die filtrierten Proben werden bei (3 ± 2) °C gelagert. Die gekühlten Proben müssen innerhalb von 4 Wochen analysiert werden.

3.4.4 Bericht

Als Stationsprotokoll wird der Vordruck „Abfüllproben für Nährstoffe: Sonderproben Bromat“ ausgefüllt.

3.5 Entnahme von Elbeproben

3.5.1 Allgemeine Informationen

Die Probenahme findet in Hamburg-Wittenbergen an der Elbe (Position 53.56,9.75, s. Abb. 5) statt.

3.5.2 Probenahme

Die Probenahme erfolgt mit einem selbst gebauten Probennehmer des BSH Labor, Sülldorf. Mit diesem Probennehmer können Volumen von 250 mL gesammelt werden. Es handelt sich hierbei um einen Probennehmer, der Wasser von der Oberfläche abschöpft.

3.5.3 Durchführung

Alle Probengefäße und auch der Probennehmer werden vorgereinigt und mit demineralisiertem Wasser gespült, bevor sie eingesetzt werden.

Die Probennehmer-Flasche und auch die Probenflaschen werden dreimal mit dem Elbewasser vorgespült. Danach erfolgt die Abfüllung des Elbewassers in die Probeflaschen.

Die Filtration erfolgt mit einer Niederdruckfiltrationsapparatur. Es wird ein Nuclepore-Filterpapier (Polycarbonat / Ø 47 mm / 0,4 µm Porenweite) verwendet. Das Filtrat wird sofort analysiert.

3.5.4 Bericht

In dem Protokoll werden Datum und Uhrzeit aufgezeichnet. Zusätzlich werden Wasser- und Lufttemperatur gemessen und dokumentiert.

4. Methodenentwicklung

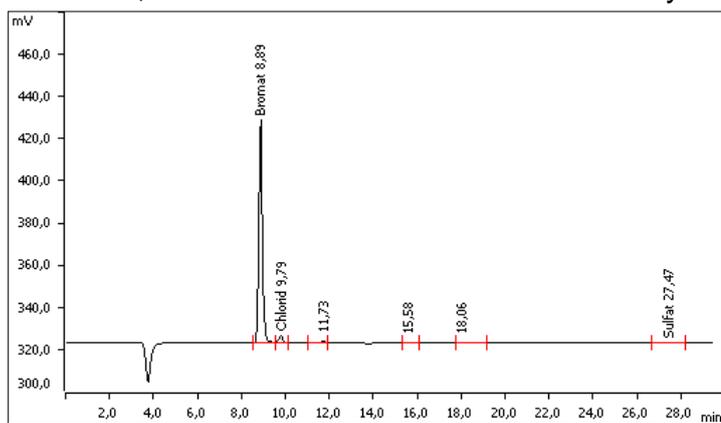
Bei der Methodenentwicklung wird mit der Software SQS 2000 Version 1.06 gearbeitet. Alle Ergebnisse wie Standardabweichungen, Korrelationskoeffizienten, Nachweisgrenzen sowie Bestimmungsgrenzen wurden mit diesem Programm berechnet.

4.1 Bestimmung von Bromat mittels Leitfähigkeitsdetektion

Bei der Bestimmung von Bromat mittels Leitfähigkeitsdetektion wird die Metrosep A Supp 5-250 verwendet. Wie im Abschnitt 3.2.2 beschrieben, wird bei der Leitfähigkeitsdetektion mit einem Carbonateluent gearbeitet. Die Fließgeschwindigkeit des Eluenten beträgt $0,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Die Probe wird über eine Probenschleife auf die Säule gegeben, das entsprechende Injektionsvolumen beträgt $20 \mu\text{L}$.

4.1.1 Bestimmung der Retentionszeit von Bromat

Damit jeder Peak dem richtigen Analyten zugeordnet werden kann, wird zuerst die Retentionszeit von Bromat bestimmt. Für die Bestimmung der Retentionszeit mit der Metrosep A Supp 5-250 wird Bromat-Stammlösung in Reinstwasser analysiert. Die Bromat-Stammlösung enthält $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Bromat. Die Lösung wird automatisch 1:50 mit Reinstwasser verdünnt und es wird mit einem Eluentenfluss von $0,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ gearbeitet. Als erstes ist ein Negativpeak zu erkennen, dabei handelt es sich um den Systempeak, der kurz vor der 4.



Minute deutlich zu erkennen ist. Die Bromat-Elution findet nach 8,8 min statt. Bromat erscheint somit vor dem Chlorid, welches nach 9,8 min eluiert. Sulfat eluiert nach 27,5 min (Abb. 7).

Abb. 7: Ermittlung der Retentionszeit des Bromats, die Konzentration entspricht 20 mg/L

4.1.2 Unterschied von Reinst- und Meerwasser

Für die Bestimmung mittels Leitfähigkeitsdetektor werden als erstes die Chromatogramme von Reinst- und Meerwasser aufgezeichnet.

Das Reinstwasser beinhaltet so gut wie keine Ionen mehr. Auch der Eluent besitzt nur eine geringe Ionenstärke und führt so zu einer rauscharmen Basislinie. Das Chromatogramm von Reinstwasser ist in Abb. 8 dargestellt. In dem Chromatogramm ist kurz vor der 4. Minute ein Systempeak erkennbar.

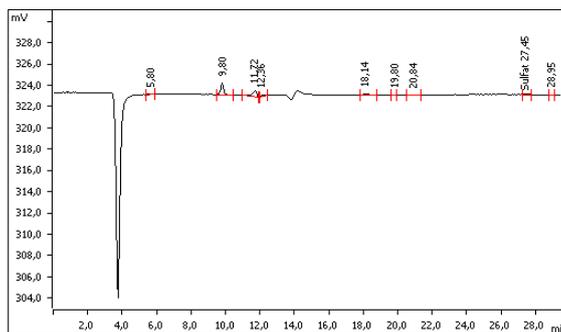


Abb. 8: Chromatogramm von Reinstwasser

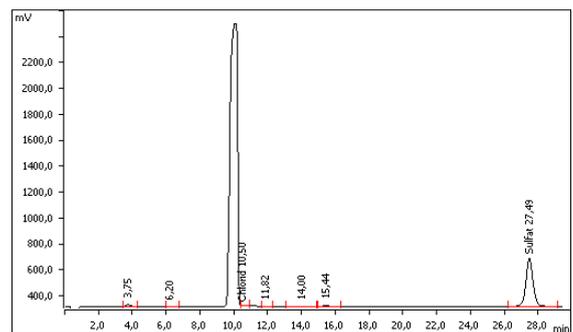


Abb. 9: Chromatogramm von Meerwasser

Dagegen ist in Abb. 9 das Chromatogramm von Meerwasser aufgezeichnet. Hier treten zwei Peaks sehr intensiv auf. Bei dem ersten Peak im Chromatogramm handelt es sich um Chlorid. Chlorid ist das häufigste Anion im Meerwasser. Es ist in diesem Chromatogramm zu erkennen, dass der Chlorid-Peak abgeschnitten ist. Die Konzentration des Chlorids ist so hoch, dass der Detektor überfrachtet wird. Der zweitgrößte Peak in dem Chromatogramm ist der Sulfat-Peak. Es ist zu beachten, dass die Meerwasser-Probe 1:50 mit Reinstwasser verdünnt worden ist, denn sonst würden die Säule sowie der Detektor ständig überladen werden. Dies hätte zur Folge, dass die Säule diesen Anforderungen nicht lange standhalten würde.

4.1.3 Bestimmung von Bromat in Reinstwasser

Zuerst wird die Proportionalität der Bromatkonzentration mittels Leitfähigkeitsdetektor bestimmt. Dazu werden hohe Konzentrationen an Bromat im Reinstwasser gemessen. Die Bromat-Stammlösung besitzt eine Konzentration von $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Aus der Stammlösung werden Verdünnungen von $100,00$ bis $1000,00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ hergestellt und an der IC 1:50 verdünnt, d.h. die Lösungen haben eine Konzentration zwischen $2,00$ und $20,00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

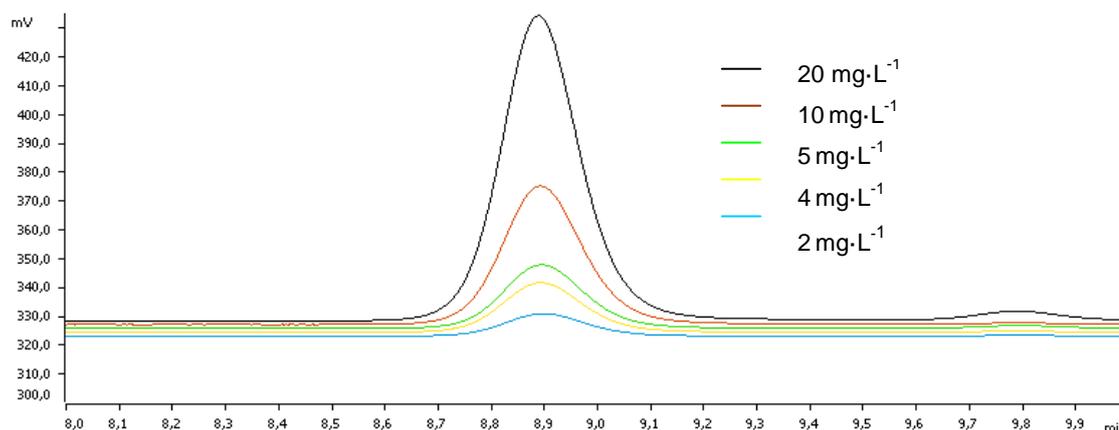


Abb. 10: Darstellung von übereinander gelagerten Peaks unterschiedlicher Bromatkonzentrationen. Die schwarze Kurve zeigt die höchste Bromatkonzentration von $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ und die violette Kurve die niedrigste Konzentration von $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Die Auftragung der Peakflächen gegen die Konzentration zeigt, dass ein quadratischer Zusammenhang besteht. Der Korrelationskoeffizient aus den aufgetragenen Peakflächen gegen die Konzentration beträgt $0,9985$. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Leitfähigkeitsdetektor geeignet ist, Bromat quantitativ zu bestimmen, zumindest in diesem gemessenen Konzentrationsbereich. Die Messergebnisse sind im Abschnitt 8.1.1 zusammengefasst.

Nachdem nachgewiesen wurde, dass die Proportionalität mittels Leitfähigkeitsdetektion gewährleistet ist, wurden die Konzentrationen verringert. Es wurden Verdünnungen von $1,00$ bis $12,50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ hergestellt. Die letztendlichen Konzentrationen betragen zwischen $20,00$ und $250,00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Messergebnisse sind in Abschnitt 8.1.2 zusammengefasst. Die Bestimmung

ergibt einen Korrelationskoeffizienten von 0,9918. Aus diesem Analysenverlauf werden die Bestimmungs- sowie Nachweisgrenze berechnet.

Die wichtigsten Parameter zur Beurteilung eines Nachweisverfahrens sind die Bestimmungs- und Nachweisgrenze.

Die Bestimmungsgrenze sagt aus, bis zu welcher Konzentration Bromat quantitativ mit dem bestehenden System bestimmt werden kann.

Als Bestimmungsgrenze in Reinstwasser wurden $74,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ermittelt. Dabei handelt es sich um eine Grenze, welche das System erfassen kann. Da mit einer Verdünnung von 1:50 gearbeitet wird, erhöht sich die Bestimmungsgrenze in der Probe um das Fünzigfache. In der Probe liegt also eine Bromatkonzentration von $3,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ vor.

Eine weitere wichtige Grenze zur Beurteilung des Systems ist die Nachweisgrenze, ab welcher Konzentration es möglich ist, die Substanz zu detektieren und zuzuordnen. In diesem Fall beträgt die Nachweisgrenze des Systems $21,3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Durch die Verdünnung 1:50 sind in der Probe schließlich $1,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Bromat vorhanden.

4.1.4 Bestimmung von Bromat in Meerwasser

Die Bestimmung von Bromat in Meerwasser wird analog der Bestimmung von Bromat in Reinstwasser wiederholt. Es wurden Verdünnungen von 1,00 bis $12,50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ hergestellt. Die letztendlichen Konzentrationen betragen zwischen $20,00$ und $250,00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Konzentrationen 20 sowie $25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ sind im Meerwasser nicht mehr detektierbar. Selbst bei einer starken Vergrößerung ist ein Peak nicht mehr von der Basislinie differenzierbar. Laut der Regression der Kalibriergeraden von 50 bis $250 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ befindet sich die Nachweisgrenze bei $37,9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Bestimmungsgrenze von Bromat in Meerwasser beträgt $118,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. In der Probe muss eine Konzentration von mindestens $5,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ vorliegen um diese zu quantifizieren.

4.1.5 Vergleich der Bestimmungen in Reinst- und Meerwasser

Auffällig zu den Ergebnissen der Bromatkonzentrationen im Reinstwasser ist, dass die Peak-Flächen des Bromats in Meerwasser signifikant um 30 % kleiner sind. Das macht sich auch in den Ergebnissen der Nachweis- sowie Bestimmungsgrenzen bemerkbar. Denn auch die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von Bromat in Reinst- sowie Meerwasser unterscheiden sich um 30 %. Ein Vorteil von Bromat in Reinstwasser ist, dass nicht 1:50 verdünnt werden muss, da keine störenden Ionen vorhanden sind. Es könnte sogar das Injektionsvolumen der Probe deutlich erhöht werden, um eine bessere Bestimmungsgrenze des Bromats zu erreichen. In dieser Arbeit ist jedoch die Bestimmung von Bromat in Meerwasser vorgesehen. Da Meerwasser eine sehr hohe Salzfracht enthält, können nur geringe Volumina aufgebracht werden. Ohne die Verdünnung mit Reinstwasser würde die Säulenkapazität gesprengt werden.

Abschließend ist aus vorliegenden Ergebnissen zusammenzufassen, dass mit der Leitfähigkeitsdetektion keine Ergebnisse im Spurenbereich zu erzielen sind. Nach Alternativen wird gesucht.

4.2 Bestimmung mittels Leitfähigkeitsdetektor und Ag^+ -Kartuschen

Das größte Problem der Leitfähigkeitsdetektion in Meerwasser ist die zu hohe Salzkonzentration, vor allem Chlorid-Konzentration. Da Chlorid mit Silberionen einen schwerlöslichen Niederschlag bildet, das Silberchlorid, kann mit dieser Probenvorbereitung aus dem Meerwasser das störende Chlorid entfernt werden.

Abb. 11 zeigt den Vergleich zwischen unbehandeltem und behandeltem Meerwasser mit Ag^+ -Kartuschen. Bei den Proben handelt es sich 1:100 verdünntes Meerwasser, welches direkt injiziert wurde. Bei dem ersten Peak bei 10 min. handelt es sich um Chlorid. In der 28. min. ist ein Sulfat-Peak erkennbar.

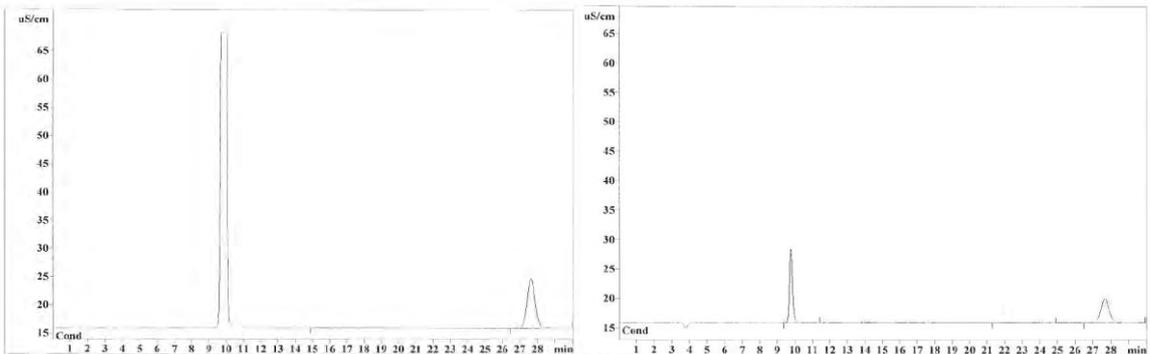


Abb. 11: Vergleich der Chlorid-Konzentrationen im Meerwasser; Linkes Bild: Meerwasser 1:100 verdünnt; Rechtes Bild: Meerwasser 1:100 verdünnt und mit einer Ag^+ -Kartusche behandelt

Der Unterschied zwischen behandeltem und unbehandeltem Meerwasser ist signifikant, auch die Konzentration an Sulfat scheint sich verringert zu haben. Doch ist anzumerken, dass es sich hier um eine 1:100 Verdünnung handelt. Die Bestimmung von Bromat im Meerwasser mit Probenvorbereitung ist zu untersuchen.

4.2.1 Bromat-Bestimmung mit Probenvorbereitung

Es wurden zwei Proben miteinander verglichen. Beide Proben beinhalten $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Bromat in Meerwasser. Bei der Probe ohne Probenvorbereitung ist keine

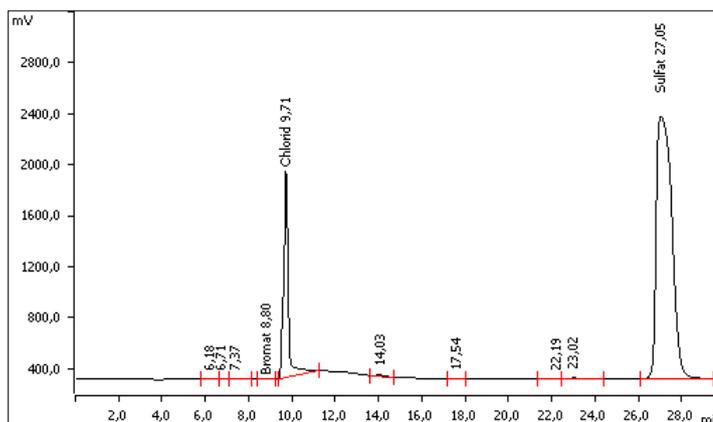


Abb. 12: Chromatogramm von unverdünntem Meerwasser mit $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Bromat mit Probenvorbereitung

Trennung von Chlorid sowie Bromat erkennbar, da das Chlorid die Säule überflutet. Abb. 12 zeigt eine Probe mit Probenvorbereitung mit Ag^+ -Kartuschen von unverdünntem Meerwasser und Bromat. Die Abnahme der Chlorid-Konzentration ist

deutlich erkennbar. Doch die Konzentration von Sulfat lässt sich damit nicht senken. Sulfat wird konzentriert auf die Säule gegeben und verringert die Empfindlichkeit.

Die Durchführung und Ergebnisse zeigen, dass die Aufarbeitung mit Kartuschen wenig erfolgsversprechend ist. Die Probenvorbereitung kostet viel Zeit und Geld, der Preis einer Kartusche liegt zwischen 5 und 10 €. Wenn bei jeder Monitoringfahrt Proben zur Bromat-Bestimmung genommen werden, erhält man ca. 400 Proben im Jahr. Der Preis nur für die Kartuschen würde sich auf 2000 bis 4000 € belaufen, dabei ist die Arbeitszeit noch nicht berücksichtigt. Ein weiterer entscheidender Aspekt ist die Wiederfindung. Es ist zu klären, wie hoch die Verluste während der Probenvorbereitung sind. Auch die Automatisierung der Proben ist ein wichtiges Thema. Das IC-System ist mit einem Autosampler verbunden. Um jedoch den Autosampler ohne Probenverdünnung nutzen zu können, muss die Probe mindestens 8 mL betragen. Bei der Aufarbeitung mit den Kartuschen sind jedoch nur 0,8 mL möglich. Dies hat zur Konsequenz, dass per Hand eingespritzt werden müsste. Diese Art der Bestimmung bietet keine Verbesserung gegenüber der Leitfähigkeitsdetektion sondern eher eine Verschlechterung. Da die Probenvorbereitung zur Bestimmung von Bromat mehr Zeit und Geld kostet und nicht automatisiert werden kann, ist diese Methode nicht in der Routineanalyse einzusetzen.

4.3 Bestimmung von Bromat mittels Triiodid-Methode

Bei der Bestimmung von Bromat mittels Triiodid-Methode wird die Phenomenex Ion Star A300 HC verwendet. Laut der Metrohm IC Applikation Nr. U-49 in Anlehnung an den Entwurf der ISO 11206 kann die Bestimmung von Bromat mit den folgenden Parametern (s. Tab. 7) stattfinden.

Tab. 7: Chromatographische Parameter der Bromat-Bestimmung mittels Triiodid-Methode laut Applikation Nr. U-49

Parameter	Einstellung
Fluss des Eluenten	0,7 mL·min ⁻¹
Fluss des Reagenz	0,2 mL·min ⁻¹

Parameter	Einstellung
Molaritäten im Eluenten	100 mmol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄ 19,3 μmol·L ⁻¹ (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄
Molarität des PCR Reagenzes	0,27 mol·L ⁻¹ KI
Injektionsvolumen	1000 μL
Wellenlänge	352 nm
Standardreihe	0,5 – 5 μg·L ⁻¹

4.3.1 Bestimmung der Retentionszeit von Bromat

Zur Bestimmung der Retentionszeit wird die Bromat-Stammlösung mit 1 g·L⁻¹ in Reinstwasser 1:20 verdünnt und entsprechend der Parameter aus Tab. 7 analysiert. Die Retentionszeit von Bromat beträgt 10,2 min. bei einem Eluentenfluss von 0,7 mL·min⁻¹.

4.3.2 Reproduzierbarkeit der Bromat-Bestimmung in Meerwasser

Die Parameter, die in Tab. 7 angegeben sind, werden für die Bestimmung von Bromat in Meerwasser getestet. Die Veränderungen sind, dass mit Meerwasser anstatt mit Reinstwasser gearbeitet wird und mit einer Verdünnung von 1:20 und später mit einer Verdünnung von 1:5. Die Vorschrift sieht vor, dass per Hand eingespritzt wird. Sämtliche Kalibrierdaten sind in Abschnitt 8.1.4 zusammengefasst.

Es wird eine Standardreihe von 10 bis 100 μg·L⁻¹ aus der Bromat-Stammlösung hergestellt. Die Verdünnung 1:20 entspricht Konzentrationen von 0,5 bis 5 μg·L⁻¹ (vgl. Tab. 7). Anhand der aufgenommenen Chromatogramme ergibt sich für die Kalibrierung ein Korrelationskoeffizient von 0,9358. Die Bestimmungsgrenze des Bromats in der Verdünnung liegt bei 3,06 μg·L⁻¹. Die Bestimmungsgrenze in der Probe entspricht demnach 61,2 μg·L⁻¹.

Um die Bestimmungsgrenze weiter zu senken, wird mit einer Verdünnung von 1:5 gearbeitet. Durch Verdünnungen aus der Bromat-Stammlösung werden Konzentrationen von 2,5 bis 25 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ hergestellt. Durch die Verdünnung 1:5 betragen die Absolut-Konzentrationen 0,5 bis 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Verdünnung 1:5 zeigt, dass vor dem Bromat-Peak bei 10 min. eine weitere Substanz (Retentionszeit von 8,8 min.) im Meerwasser vorhanden ist. Es kommt nicht zur Basislinientrennung der benachbarten Peaks. Der Korrelationskoeffizient der Kalibriergeraden beträgt 0,9779. Die Bestimmungsgrenze des Bromats liegt in der Verdünnung bei 2,64 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, in der Probe bei 13,2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Anhand der ersten aufgenommenen Ergebnisse werden einige Modifikationen in der Methode durchgeführt.

4.3.3 Aufnahme des Absorptionsmaximums von Bromat

Um die Empfindlichkeit des Systems zu steigern, wird immer bei dem jeweiligen Absorptionsmaximum gemessen, soweit dies möglich ist. Es wird ein Bromat-Spektrum von 200 bis 900 nm aufgenommen. Die Aufnahme in Abb. 13 zeigt zwei Maxima des Bromats. Das erste Maximum, welches auch das intensivere der beiden ist, liegt bei 288 nm. Das zweite Maximum ist bei ca. 350 nm zu erkennen.

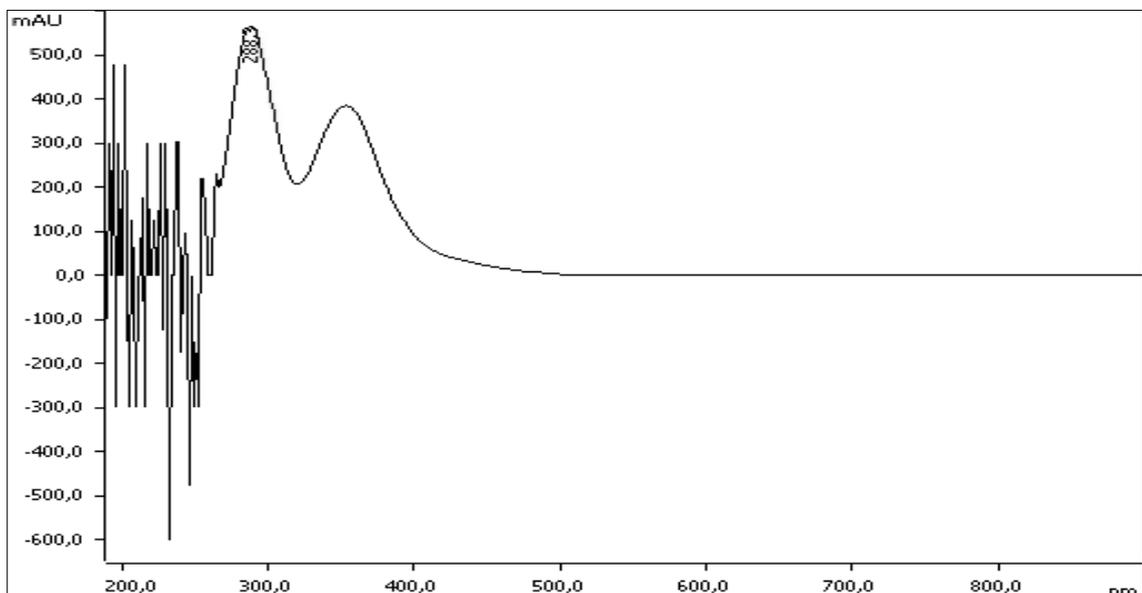


Abb. 13: Spektrum von Bromat

4.3.4 Unterschiede von Reinst- und Meerwasser bei 288 nm und 352 nm

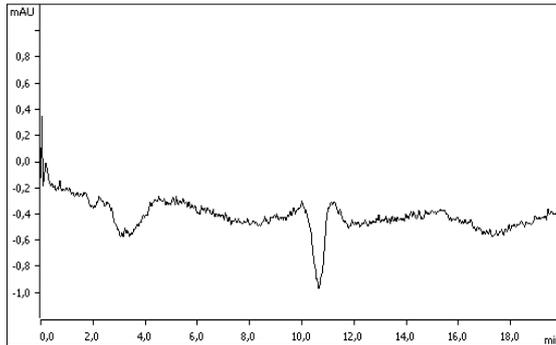


Abb. 14: Reinstwasser bei 352 nm gemessen

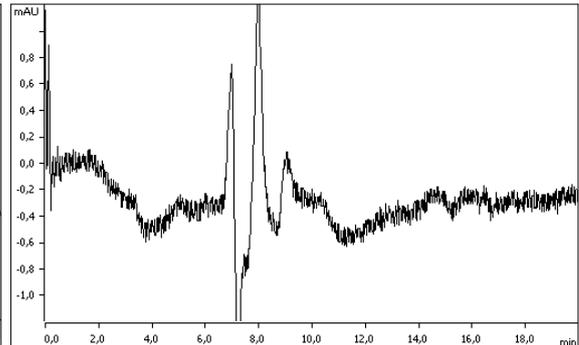


Abb. 15: Meerwasser bei 352 nm gemessen

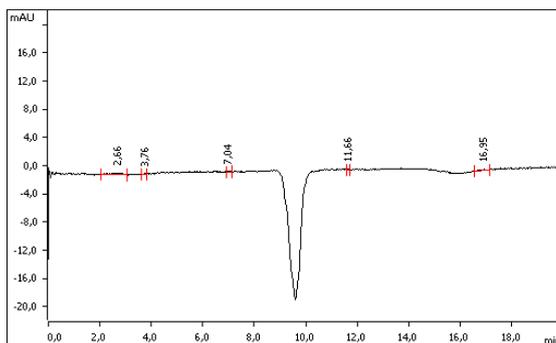


Abb. 16: Reinstwasser bei 288 nm gemessen

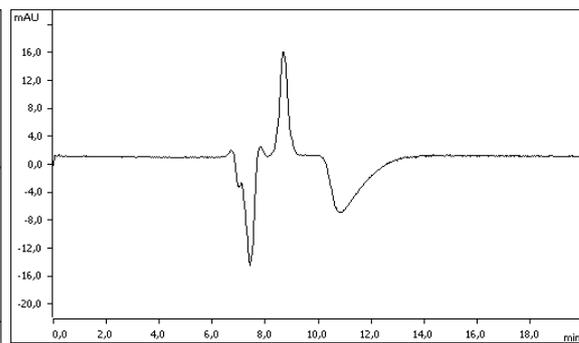


Abb. 17: Meerwasser bei 288 nm gemessen

Werden die Chromatogramme von Reinstwasser bei unterschiedlichen Wellenlängen verglichen (s. Abb. 14 und Abb. 16), ist zu erkennen, dass die Negativpeak bei 288 nm viel intensiver ausgeprägt ist, als bei 352 nm. Die Basislinie bei 288 nm erscheint auch ruhiger, da die Intensität von -16 bis 16 mAU verläuft. Die Intensität des Chromatogramms bei 352 nm erstreckt sich von -1 bis 1 mAU.

Der Vergleich der Abb. 14 und Abb. 15 macht deutlich, dass Reinstwasser eine ruhigere Basislinie hat. Das Meerwasser zeigt durchgehend ein sehr unruhiges Chromatogramm, vor allem zwischen 6 min. und 10 min. sind starke Sprünge zu erkennen (s. Abb. 15).

Die Chromatogramme bei 288 nm (Abb. 16 und Abb. 17) zeigen sehr ähnliche stabile Basislinien. Bei Meerwasser ist ein Peak mit einer Retentionszeit von 8,8

min. zu erkennen, der schon in Abschnitt 4.3.2 erwähnt wurde. Außerdem besitzt Meerwasser im Chromatogramm zwei Negativpeaks.

4.3.5 Veränderung der Durchflussgeschwindigkeit des Eluenten

Es ist bekannt, dass Bromat bei 10 min. eluiert. Die Chromatogramme in den Abb. 15 und Abb. 17 zeigen jedoch, dass in diesem Bereich die Basislinie sehr unruhig ist. Die Messung von Meerwasser zeigt bei 352 nm ab der 10. min. einen Abfall der Basislinie, auch bei 288 nm ist dieser Abfall, jedoch viel intensiver, zu beobachten. Auch eine Basislinientrennung mit dem vorhergehenden Peak bei 288 nm ist nicht zu gewährleisten. Eine Veränderung der Durchflussgeschwindigkeit des Eluenten soll zwei Probleme lösen.

Eine Erhöhung der Durchflussgeschwindigkeit machte keinen Sinn, da bei einer Retentionszeit um 10 min. einige Peaks nicht richtig getrennt werden. Schlussfolgernd muss die Durchflussgeschwindigkeit gesenkt werden. Durch Verringerung der Durchflussgeschwindigkeit eluiert Bromat erst nach 14,1 min. Der Bromatpeak in den nachfolgenden Abb. 18 bis Abb. 20 entspricht jeweils $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Bromat im Meerwasser. Abb. 18 und Abb. 19 geben die Veränderung des Retentionsverhaltens von Bromat bei unterschiedlichen Durchflussgeschwindigkeiten des Eluenten bei 352 nm wieder. Dabei ist zu erkennen, dass bei einer Durchflussgeschwindigkeit von $0,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ keine Basislinientrennung erfolgt, bei $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ der Bromat-Peak jedoch getrennt ist. Abb. 20 und Abb. 21 zeigen Chromatogramme von Bromat im Meerwasser bei 288 nm. Dort konnte durch die Verringerung der Durchflussgeschwindigkeit der Negativpeak von dem Bromatpeak besser getrennt werden (s. Abb. 20). Ein Nachteil ist jedoch, dass der Bromat-Peak an Peakhöhe verliert und breiter wird. Dies ist sowohl bei 288 nm als auch bei 352 nm zu beobachten.

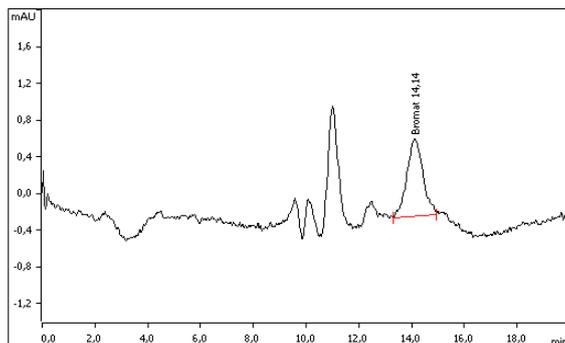


Abb. 18: 5 µg·L⁻¹ Bromat in Meerwasser bei 352 nm und 0,5 mL·min⁻¹

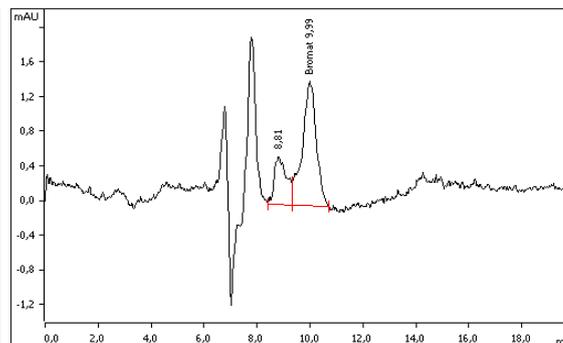


Abb. 19: 5 µg·L⁻¹ Bromat in Meerwasser bei 352 nm und 0,7 mL·min⁻¹

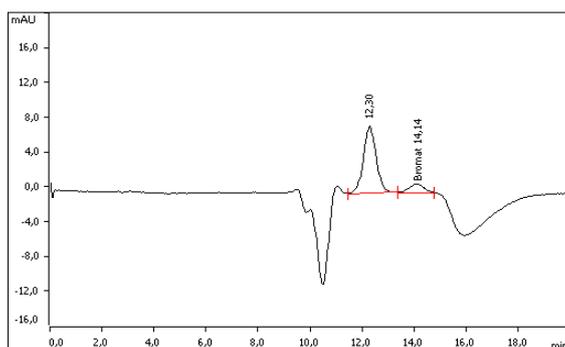


Abb. 20: 5 µg·L⁻¹ Bromat in Meerwasser bei 288 nm und 0,5 mL·min⁻¹

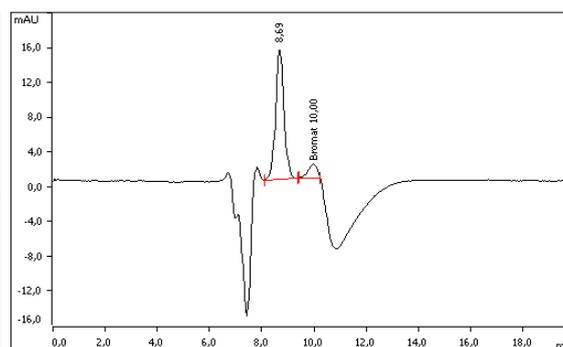


Abb. 21: 5 µg·L⁻¹ Bromat in Meerwasser bei 288 nm und 0,7 mL·min⁻¹

Die besten Trennergebnisse werden bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 0,5 mL·min⁻¹ erzielt. Ein weiterer positiver Effekt durch Verringerung der Durchflussgeschwindigkeit ist die Abnahme des Rauschens der Basislinie.

4.3.6 Veränderung der Molarität der Schwefelsäure im Eluenten

Das Trennverhalten der Chromatographie ist im Wesentlichen von dem Eluenten abhängig. Laut Applikation wird ein 100 mmol·L⁻¹ Schwefelsäure-Eluent verwendet. Es ist herauszufinden, ob dieser Eluent der optimale Eluent für die Bestimmung von Bromat in Meerwasser ist. Dazu wurden Zehnfachbestimmungen von 10 µg·L⁻¹ Bromat in Meerwasser bei jeweils unterschiedlichen Molaritäten der Schwefelsäure durchgeführt. Die Molarität von 19,3 µmol·L⁻¹ Ammoniumheptamolybdat blieb unverändert. Die Aufzeichnung der Chromatogramme erfolgte bei 288 nm sowie bei 352 nm. Die Messergebnisse sind den Abschnitten 8.1.4 und 8.1.5 zu entnehmen.

Die untersuchten Molaritäten sind 50, 70, 80, 90 und 100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Schwefelsäure im Eluenten. Die Eluenten von 70 bis 100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ zeigen kaum Unterschiede in den Mittelwerten bei beiden Wellenlängen. Ein deutlicher Unterschied zeigt der 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Schwefelsäure-Eluent. Dort werden bei 288 nm 10 % und bei 352 nm sogar 15 % geringere Peakflächen ausgehend vom Mittelwert aufgezeichnet. Ebenso sind die Standardabweichungen mit 0,074 (288 nm) und 0,105 (352 nm) die höchsten in den untersuchten Molaritäten. Die Standardabweichung des 70 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Schwefelsäure-Eluenten beträgt 0,109 und liegt damit im Bereich des 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Schwefelsäure-Eluenten bei 352 nm. Die meisten Ausreisser hat es bei dem Eluenten mit 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, sowie bei 70 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ gegeben. Zwischen 80 und 100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ gibt es bei 288 nm jeweils einen Ausreisser und bei 352 nm gar keinen.

Die Abb. 22 zeigt die Auftragung der Molaritäten der Schwefelsäure gegen die Peakflächen. Die obere Kurve spiegelt das Verhalten bei 288 nm und die untere Kurve bei 352 nm wieder. Es werden die Mittelwerte sowie die höchste und geringste absolute Abweichung als Toleranzen eingezeichnet. Die geringsten Schwankungen zeigen die Peakflächen bei 288 nm und 100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

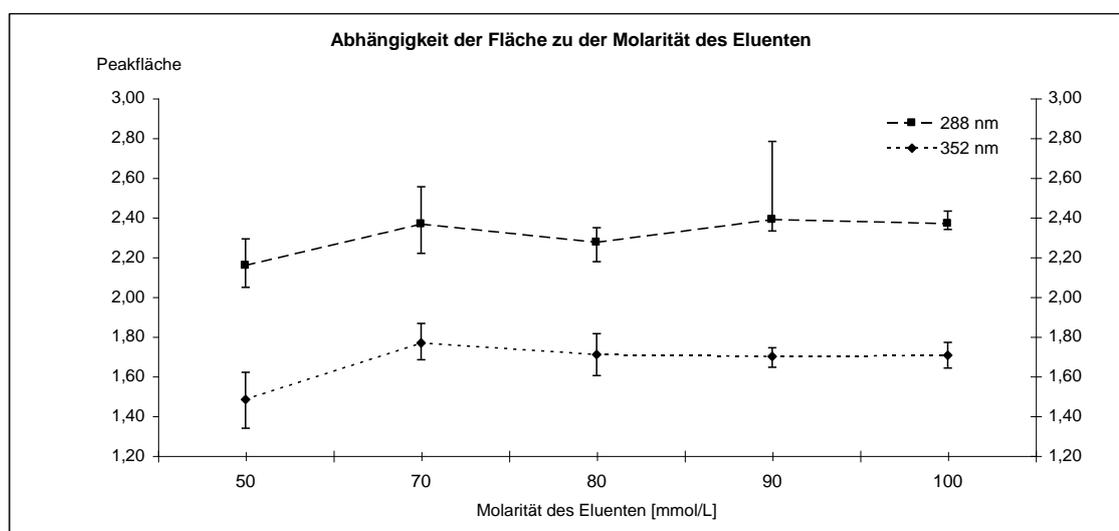


Abb. 22: Darstellung der Peakflächen gegen die Molarität bei unterschiedlichen Wellenlängen und die Abweichung

Allgemein wird festgestellt, dass durch höhere Schwefelsäure-Konzentrationen geringere Retentionszeiten des Bromats erreicht werden. Die Peakflächen bei

288 nm sind um 30 % höher als die bei 352 nm. Daher wird im Folgenden bei einer Wellenlänge von 288 nm analysiert.

Die nachfolgende Kalibrierungen wird mit bei $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Schwefelsäure und bei einer Wellenlänge von 288 nm aufgenommen.

4.3.7 Kalibrierung

Die Kalibrierung wird als Fünfpunkt-Kalibrierung durchgeführt. Aus der Stammlösung werden Verdünnungen von 10 bis $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ hergestellt. Nach der 1:5 Verdünnung entsprechen die Kalibrierungspunkte in Zweierschritten 2 bis $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Es wurden ebenfalls Verdünnungen mit einer Konzentration von 1; 1,5; 3 sowie $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ hergestellt. Diese Ergebnisse zeigten jedoch keine Verbesserung. Die Kalibrierungspunkte 1 und $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ konnten nicht ausgewertet werden, da die Signal-Rausch-Verhältnisse unterhalb von 3 liegen (vgl. Tab. 8). Erst der Bromat-Peak ab $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ besitzt ein Signal-Rausch-Verhältnis größer 3.

Bei den nachfolgenden Ergebnissen der Kalibrierung wurden eine Sicherheit von 99% sowie eine relative Unsicherheit von 33 % gewählt.

Die Kalibrierung bei $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ zeigt eine Linearität mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,9989. Laut DIN 32645 sollte die Nachweisgrenze um einen Faktor 10 geringer sein, als der höchste Kalibrierpunkt. Die Nachweisgrenze liegt bei $0,67 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ und der höchste Kalibrierpunkt liegt bei $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Da die Kalibrierpunkte 2, 4, 6 ,8 und $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ entsprechen, ist die Anforderung von DIN 32645 somit erfüllt. Eine Bestimmungsgrenze von $1,996 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ wird erreicht. Da diese Werte Konzentrationen nach der Verdünnung (1:5) angeben, sind die Konzentrationen in der Originallösung fünffach höher. Dies ergibt eine Bestimmungsgrenze in der Probe von $9,98 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Da die Bestimmungsgrenze kleiner ist, als der niedrigste Kalibrierpunkt ist die gesamt Kalibriergerade abgesichert. Das bedeutet, dass über den gesamten Bereich der Kalibriergerade quantifiziert werden kann.

Ein Peak kann als Peak quantitativ ausgewertet werden, wenn das Signal-Rausch-Verhältnis mindestens 3 beträgt. Bei den Konzentrationen im unteren Kalibrierbereich ergaben sich folgende Verhältnisse.

Tab. 8: Darstellung der Signal-Rausch-Verhältnisse der verschiedenen Bromatkonzentrationen

Konzentration Bromat [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Peakhöhe [mm] (stark vergrößert)	Rauschen [mm] (stark vergrößert)	Signal-Rausch-Verhältnis
1	8	6	1,3
1,5	8	3	2,7
2	7	2	3,5

Es wurde eine Sicherheit von 99 % gewählt, da die Sicherheit von 95 % eine Bestimmungsgrenze von $1,21 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ liefert. Diese Bestimmungsgrenze wird nicht gewählt, da das Signal-Rauschverhältnis kleiner als 3 ist.

Abb. 23 zeigt die Linearität von 2 bis $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ von Bromat im Meerwasser.

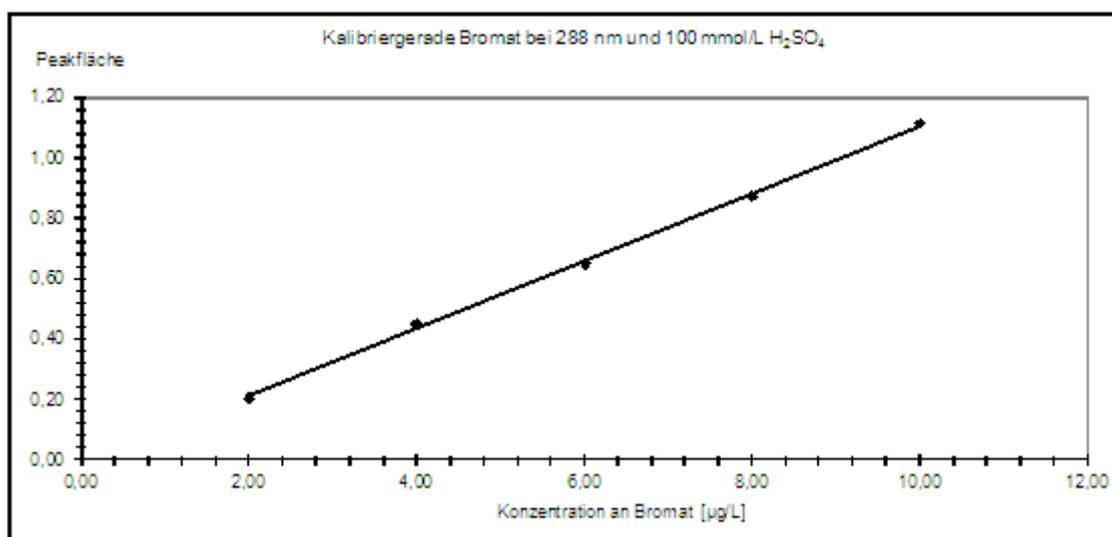


Abb. 23: Darstellung der Kalibrierpunkte sowie die Regressionsgerade

4.3.8 Zusammenfassung der Messparameter zur Analytik der Meerwasser- und Ballastwasser-Proben

Anhand der aufgeführten Parameter aus Tab. 9 wird die Kalibriergerade aufgenommen und die Proben gemessen.

Tab. 9: Chromatographische Parameter der Bromat-Bestimmung mittels Triiodid-Methode für die Messung von Bromat im Meerwasser

Parameter	Einstellung
Fluss des Eluenten	0,5 mL·min ⁻¹
Fluss des Reagenz	0,2 mL·min ⁻¹
Molaritäten im Eluenten	100 mmol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄ 19,3 µmol·L ⁻¹ (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄
Molarität des PCR Reagenzes	0,27 mol·L ⁻¹ KI
Injektionsvolumen	1000 µL
Wellenlänge	288 nm
Standardreihe	10 – 50 µg·L ⁻¹
Verdünnung	1:5
Nachweisgrenze	3,35 µg·L ⁻¹
Bestimmungsgrenze	9,98 µg·L ⁻¹

5. Anwendung der Methode und Diskussion der Ergebnisse

5.1 Messung von Elbe-Proben

Es wurden jeweils zwei Probenahmen aus der Elbe vorgenommen. Die erste Probenahme fand am 25.07.2012 um 14:45 Uhr und die zweite am 28.08.2012 um 13:00 Uhr statt. Beide Proben wurden vakuumfiltriert und gekühlt gelagert, bis diese gemessen wurden.

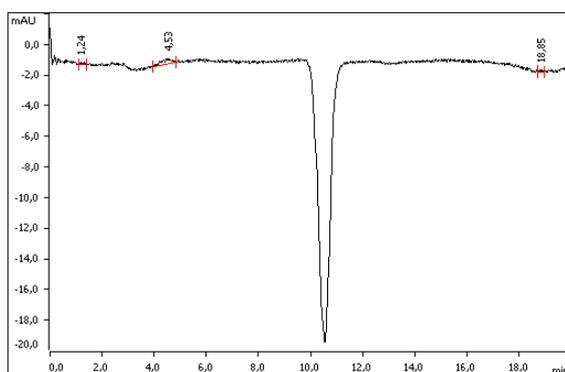


Abb. 24: Elbewasser vom 25.07.2012

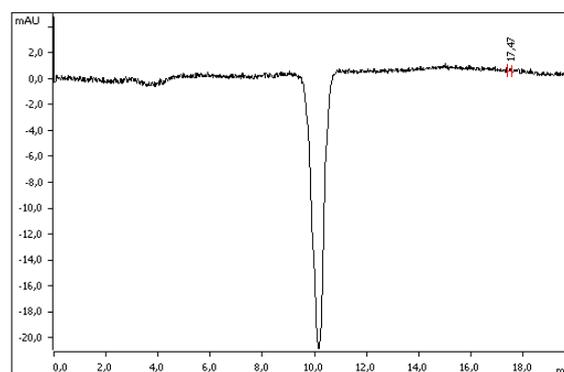


Abb. 25: Elbewasser vom 28.08.2012

Wie in und Abb. 24 und Abb. 25 zu erkennen ist, ist dort kein Bromatpeak erkennbar. Der einzige Peak, der zu erkennen ist, ist der Negativpeak nach der 10. Minute, der in jedem Chromatogramm aufgezeichnet wird.

5.2 Messung von Ballastwasser-Proben

Die Ballastwasser-Proben wurden von der Firma Grontmij Nederland B.V. zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um Proben, die in einer Pilotanlage behandelt wurden, also nicht in einer Behandlungsanlage auf einem Schiff.



Es werden insgesamt fünf Proben untersucht (s. Abb. 26). Bei den Proben handelt es sich um zwei Kontrollen, jeweils eine unbehandelte Trinkwasserprobe sowie eine unbehandelte Meerwasser-Probe. Des Weiteren wird sowohl eine neutralisierte Trinkwasser-Probe

Abb. 26: Ballastwasser-Proben aus der Pilotanlage [23]

untersucht als auch eine behandelte Meerwasser-Probe. Die Meerwasser-

Probe wurde mittels Elektrochloration behandelt. Tab. 10 zeigt zusammenfassend die Proben mit der jeweiligen Behandlungsmethode sowie Neutralisierung.

Tab. 10: Wasser-Proben aus eine Ballastwasser-Pilotanlage (Land based testing)

Nr.	Name	Behandlung	Neutralisation
1	Kontrolle Trinkwasser	Keine	Keine
2	Trinkwasser	8 mg Cl ₂ ·L ⁻¹	NaHSO ₃
3	Kontrolle Meerwasser	Keine	Keine
4	Meerwasser	8 mg Cl ₂ ·L ⁻¹	Keine
5	Meerwasser	Elektrochloration	Keine

Vor jeder Messung findet eine Kalibrierung statt. Die Kalibrierung zeigt einen Korrelationskoeffizienten von $R^2=0,9908$. Aus der Geradengleichung werden die Bromatkonzentrationen berechnet. Die Messergebnisse sind in Abschnitt 8.1.6 zusammengefasst.

Tab. 11: Ergebnisse der Ballastwasser-Proben aus eine Ballastwasser-Pilotanlage (Land based testing). Die erste Angabe der Verdünnung bezieht sich auf die manuelle Probenverdünnung und die Verdünnung in den Klammern auf die automatische Verdünnung der Methode und stellt somit den letztendlichen Verdünnungsfaktor dar.

Nr.	Name	Verdünnung	Bromatkonzentration
1	Kontrolle Trinkwasser	Keine	n.n.
2	Trinkwasser neutralisiert	1:10 (1:50)	0,29 mg·L ⁻¹
3	Kontrolle Meerwasser	Keine	n.n.
4	Meerwasser behandelt	1:5 (1:25)	0,07 mg·L ⁻¹
5	Meerwasser Elektrochloration	1:1000 (1:5000)	11,4 mg·L ⁻¹

Wie die Ergebnisse aus Tab. 11 zeigen, befinden sich in den behandeltem Trinkwasser und Meerwasser eine hohe Konzentration an Bromat. Die Messergebnisse sind dem Abschnitt 8.1.7 zu entnehmen,

Das behandelte Trinkwasser, welches zusätzlich mit Natriumthiosulfat neutralisiert wurde, weist 0,29 mg·L⁻¹ Bromat auf. Dessen Konzentration überschreitet trotz der Neutralisierung den Grenzwert der TrinkwV um 300%. Der Salzgehalt im Trinkwasser beträgt 1,30 g·L⁻¹ (1,3‰) [21]. Der Anteil an Bromid im Trinkwasser beträgt 0,5 mg·L⁻¹ [22]. Wird die Konzentration an Bromid aus der gemessenen Bromatkonzentration berechnet, ergibt sich eine Bromidkonzentration von 0,18 mg·L⁻¹. Somit liegt der Anteil des umgesetzten Bromids bei 36 %. Wahrscheinlich wird ein weitaus höherer Bromidumsatz vor der Neutralisierung vorhanden gewesen sein.

Der Bromidgehalt in Meerwasser beträgt dagegen $67,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (vgl. Ansatz 2.1). Die gemessene Bromatkonzentration liegt bei $0,07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ und daraus resultiert eine Bromidkonzentration von $0,04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Dieses Ergebnis entspricht etwa 0,06 % des verfügbaren Bromids.

Warum so große Unterschiede zwischen dem behandelten Trinkwasser und Meerwasser auftreten, ist nicht erkennbar, da beide Proben mit jeweils $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Chlor behandelt wurden. Überraschend ist, dass das Trinkwasser, welches neutralisiert wurde, dennoch das Vierfache an Bromat enthält, im Vergleich zum nicht neutralisierten Meerwasser.

In der Probe des Meerwassers, welches mittels Elektrochloration behandelt wurde, finden sich $11,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Bromat wieder. Dieses entspricht einer Bromidkonzentration von $7,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ und stellt somit 10,6 % des verfügbaren Bromids im Meerwasser dar.

Die Kontrollen zeigen wie erwartet keine nachweisbare Bromatkonzentration. Die Bromatkonzentration in den behandelten Proben ist auf eine Behandlung mit Chlor zurück zu führen

5.3 Messung von Meerwasser-Proben

Die Meerwasser-Proben wurden in der Zeit vom 04.09.2012 bis 09.09.2012 in der Deutschen Bucht während einer BSH-Monitoringfahrt genommen und anschließend analysiert. Abb. 27 zeigt die Verteilung der Wassertemperatur der Nordsee an den beprobten Tagen. Die Temperatur der Nordsee erreicht in den küstennahen Bereich zwischen 17 und 18 °C (vgl. Abb. 27).

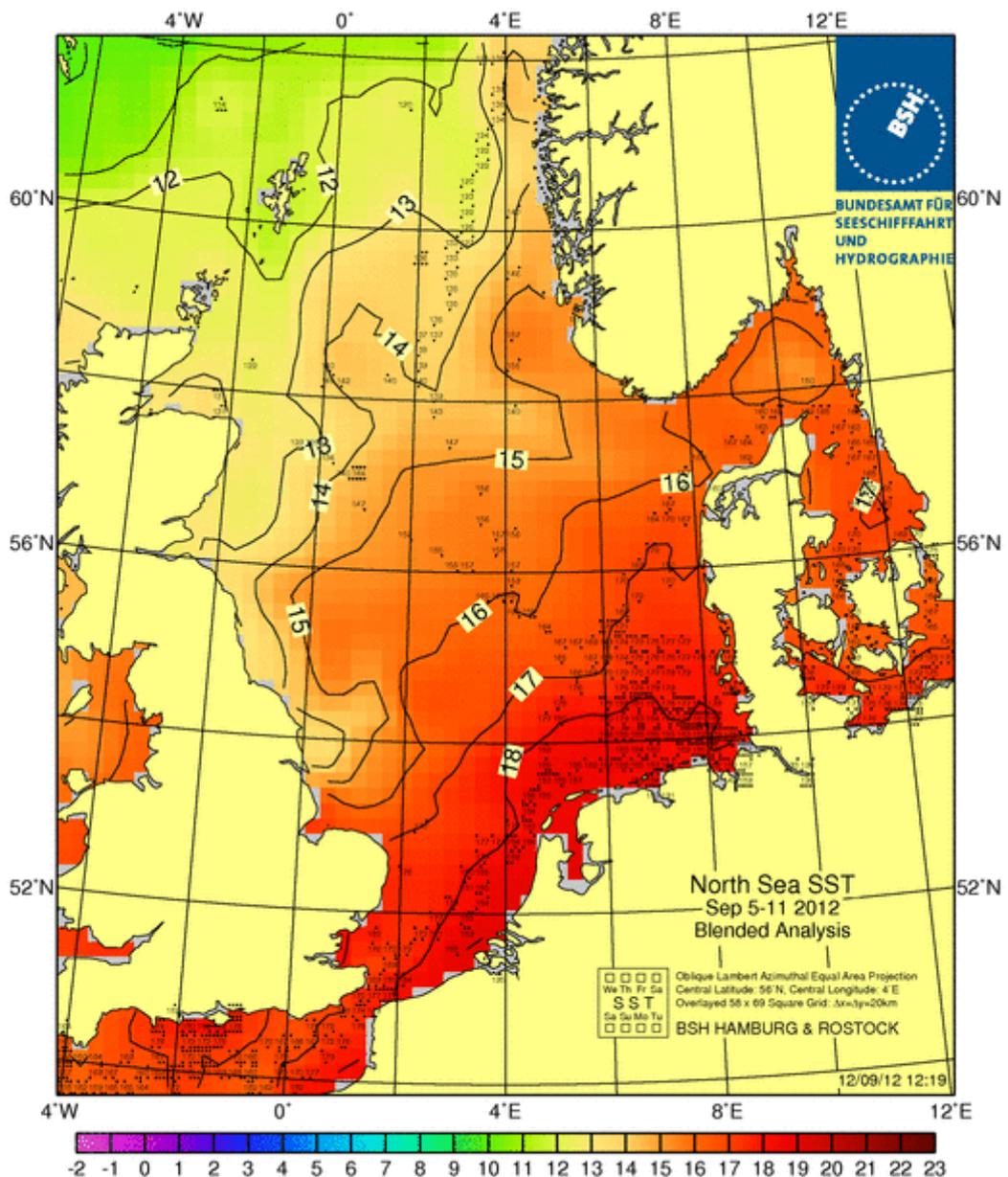


Abb. 27: Verteilung der Wassertemperatur in der Nordsee [20]

Durch die Probenvorbereitung, speziell durch die Vakuumfiltration, könnte sich ein unterschiedlicher Bromatgehalt in den Proben ergeben. Daher wurde von der Station NTG8 eine Doppelbestimmung jeweils von filtriertem und unfiltriertem Meerwasser genommen. Ein weiterer Faktor, der den Bromatgehalt beeinflussen könnten, sind die Probengefäße selbst. Alle Proben, bis auf vier, wurden in lichtdurchlässigen PE-Flaschen abgefüllt. Die vier übriggebliebenen Proben wurden von der Station L1 in lichtundurchlässigen, braunen PE-Flaschen abgefüllt. Insgesamt wurden von der Station L1 vier verschiedene Proben mit jeweiliger Doppelbestimmung genommen und sollen miteinander verglichen werden. Tab. 12 zeigt die beprobten Stationen, die anschließend analysiert werden.

Tab. 12: Überblick der zu untersuchenden Meerwasser-Proben

Probennr.	Station	Lottiefe [m]	Bemerkung
1 / 2	BRGRU	29	filtriert
3 / 4	ES1	23	filtriert
5 / 6	NORDE	23	filtriert
7 / 8	NTG8	29	unfiltriert
9 / 10	NTG8	29	filtriert
11 / 12	SYLT1	18	filtriert
13 / 14	L1	15	unfiltriert
15 / 16	L1	15	filtriert
B1 / B2	L1	15	filtriert, braune Flasche
B3 / B4	L1	15	unfiltriert, braune Flasche
17 / 18	HOERN	13	filtriert

Probennr.	Station	Lottiefe [m]	Bemerkung
19 / 20	AMRU2	16	filtriert
21 / 22	URST1	28	filtriert
23 / 24	UFSDB	39	filtriert
25 / 26	HELGO	17	filtriert
27 / 28	EIDER	15	filtriert
29 / 30	UE28	16	filtriert
31 / 32	STG16	27	filtriert
33 / 34	WESER	16	filtriert
35 / 36	ELBE1	25	filtriert
37 / 38	HPAE3	31	filtriert
39 / 40	HLOCH	45	filtriert
41 / 42	MEDEM	1	filtriert
43 / 44	STADE	1	filtriert

Die Auswertung der Meerwasser-Proben von dem beprobten Stationen zeigt keinerlei Bromatgehalt. Auch sind keine Unterschiede in den Chromatogrammen der filtrierten/unfiltrierten sowie lichtdurchlässigen/lichtundurchlässigen Probengefäße der Station L1 zu erkennen. Eine Ausnahme zeigt die Station HELGO (Probe 26). Bei der Doppelbestimmung zeigt die Messung 2 (s. Abb. 28) ein Bromatpeak mit einer sehr kleinen Peakfläche unterhalb der Nachweisgrenze von $3,35 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Anhand der Kalibration aus 5.2 ergibt sich daraus eine Bromatkonzentration von $2,85 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in der Probe. Doch bei dieser geringen Konzentration ist kein Signal-Rauschverhältnis von mindestens 3 gegeben und daher nicht aussagekräftig. Ebenso liegt die berechnete Konzentration noch unterhalb der Nachweisgrenze. Daher ist es

fraglich, ob es sich wirklich um einen Bromatpeak handelt, weil in der Messung 1 derselben Probe (s. Abb. 29) keinen Bromat detektiert wurde.

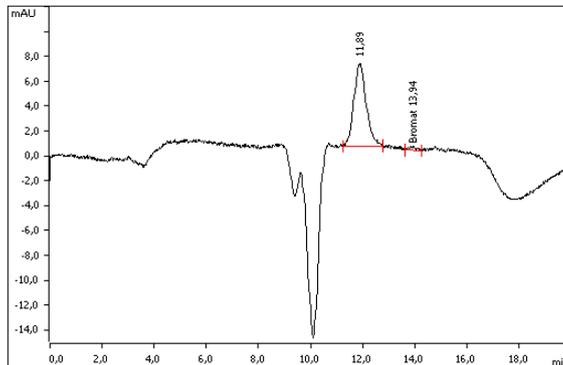


Abb. 28: Chromatogramm von Probe 26 der Station HELGO, Messung 2

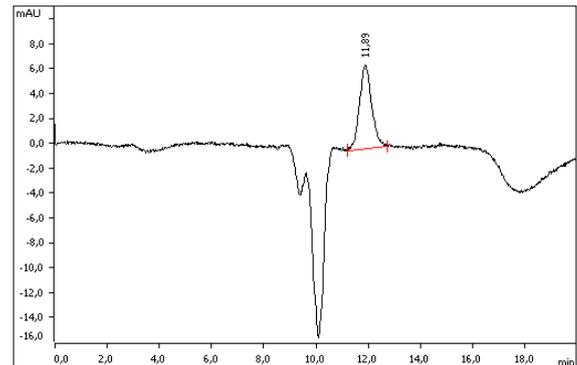


Abb. 29: Chromatogramm von Probe 26 der Station HELGO, Messung 1

Wie die Ergebnisse der Proben zeigen, ist kein Bromat an der beprobten Stationen der Nordsee nachweisbar. Die Ergebnisse könnten als guter Grundzustand der Nordsee im Sommer angesehen werden. Eventuell können diese Ergebnisse als Basis für weitere Messungen in der Nordsee genommen werden. Anhand der Ergebnisse wird gezeigt, dass zu dem jetzigen Zeitpunkt mit der entwickelten Methode kein Bromat in der Nordsee nachzuweisen ist. Falls die Konzentration in den folgenden Jahren oder Jahrzehnten ansteigen sollte, könnten die Ergebnisse mit dem Grundzustand verglichen werden.

Das kein Bromat nachzuweisen ist, könnte ebenso an den Temperaturen der Nordsee liegen. Die Wassertemperatur liegt im küstennahen Bereich der Nordsee zwischen 17 und 18 °C. Eventuell hat die Wassertemperatur einen Einfluss auf die Bromatkonzentration. Denn chemische Vorgänge sind immer von der Temperatur abhängig. Wie die Van-'t-Hoff'sche Regel besagt, werden chemische Reaktionen bei einer Temperaturerhöhung von 10 Kelvin zwei- bis viermal so schnell ablaufen. Demnach könnte Bromat im Sommer viel schneller umgesetzt werden als im Winter.

Im Winter ist sowohl Wassertemperatur als auch Sonneneinstrahlung wesentlich geringer als im Sommer. Demnach wäre es gut ein Bromat-

Monitoring in einer Winterfahrt zu wiederholen und die Ergebnisse mit denen des Sommer-Monitorings zu vergleichen.

6. Zusammenfassung

Ob die bestehenden Methoden zur Bromat-Bestimmung in Trinkwasser auch auf Meerwasser übertragbar sind, wurde in dieser Arbeit dargelegt. Meerwasser hat auf Grund des hohen Salzgehaltes ein ähnlich chromatographisches Trennverhalten wie Trinkwasser. Der hohe Salzgehalt im Meerwasser und den Ballastwasser-Proben war die Herausforderung für die Ionenchromatographie. Durch die Umstellung von der Leitfähigkeits-Detektion auf UV/Vis-Detektion mit Nachsäulenderivatisierung wurde die Bestimmungsgrenze von Bromat im Meerwasser erheblich gesenkt. Zum einen ist der hohe Chlorid- und Sulfat-Gehalt des Meerwassers bei der Triiodid-Methode und der hochkapazitiven Trennsäule unerheblich. Auf Grund dessen konnte das Injektionsvolumen um das Zwanzigfache erhöht werden und die Nachweisgrenze des Bromats gesenkt werden. Durch optimale Bedingungen zur Bromat-Bestimmung mittels Ionenchromatographie, kann im Meerwasser ein Bromatgehalt ab $9,98 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ quantitativ bestimmt werden.

Abschließend wurde es mir ermöglicht Meerwasser-Proben, die aus dem Sommer-Monitoring des BSH stammen, zu analysieren. Damit wurden erstmals die küstennahen Stationen der Deutschen Bucht auf Bromat untersucht. Die Ergebnisse sind als Grundzustand der Nordsee zu betrachten, denn es konnte kein Bromat in der Nordsee nachgewiesen werden.

Dementsprechend war die Analyse von Ballastwasser-Proben erfolgreich, denn es konnten in allen behandelten Proben Bromat nachgewiesen werden.

Interessant wäre es gewesen, Ballastwasser, welches direkt vom Schiff abgelassen wird, zu analysieren und diese Ergebnisse hier darzustellen, doch leider konnten in der kurzen Zeit keine Ballastwasser-Proben aus einem Schiff organisiert werden.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Römpf Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1993
- [2] Ott, Jörg: Meereskunde: Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart, 2. Auflage, 1996
- [3] Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2001), Anlage 2 (zu § 6 Absatz 2) Chemische Parameter
- [4] Bayrisches Landesamt für Umwelt, Merkblatt Nr. 1.5/3, Stand: Juli 2005
- [5] Roeske, W.: Trinkwasserdesinfektion, Oldenbourg Industrieverlag, 2. Auflage, 2007
- [6] NORM DIN EN ISO 15061:2001, Bestimmung von gelöstem Bromat, Verfahren mittels Ionenchromatographie
- [7] Umweltbundesamtes: *Wasser, Trinkwasser und Gewässerschutz, Aktuelles, Gewässerschutz, Wasseranalytik*,
<http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/downloads/wasseranalytik-normen.pdf>, Stand 02.07.2012, (07.08.2012)
- [8] Spurenbestimmung von Bromat in Wasser: 11-12/2010,
http://metrohm.de/export/Homepages/metrohm.de/Downloads/Applikationen/Oewaw-Bromat_11-12_2010.pdf, (13.08.2012)
- [9] Weiß, Joachim: Ionenchromatographie: WILEY-VCH; Weinheim, 3.Auflage, 2001

- [10] Fundiert- Das Wissenschaftsmagazin der Freien Universität Berlin, Ballastwasser – ein umstrittenes Medium: Wie eine physikalische Sicherheitsmaßnahme zu einem biologischen Problem wird, Ausgabe 2/2004
<http://www.elfenbeinturm.net/archiv/2004b/09.html> (25.07.2012)
- [11] gefta Umweltlabor GmbH: *Eingang, Services, Geräteauswahl, HPLC*
<http://www.umweltlabor.de/Labor/Im21.gif>, (09.08.2012)
- [12] Metrohm Ionenchromatographie: Praktikum der Ionenchromatographie- Eine Einführung
- [13] Application for Final Approval of the RWO Ballast Water Management System (CleanBallast) MEPC 59/2, Seite 31-33
- [14] Metrohm, IC-Säulenkatalog, 2007
- [15] BSH: *Meeresschutz, Umwelt, Ballastwasser-Übereinkommen*,
http://www.bsh.de/de/Meeresdaten/Umweltschutz/Ballastwasser/Verfahrensablauf_und_Typengenehmigungszeugnis_%28Type_Approval_Certificate%29.jsp, (03.08.2012)
- [16] GUIDELINES FOR APPROVAL OF BALLAST WATER MANAGEMENT SYSTEMS (G8), ANNEX 4, RESOLUTION MEPC.174(58), Adopted on 10 October 2008
- [17] Fotoaufnahme von Holger Klein, BSH
- [18] Umweltbundesamt: Guidance for a harmonized Emission Scenario Document (ESD) on Ballast Water discharge, 34/2011
- [19] Wikipedia: *Flytestabilitet*,
<http://no.wikipedia.org/wiki/Flytestabilitet>, (04.09.2012)

- [20] BSH: *Meeresdaten, Vorhersagen, Baden & Meer, Links, Meeresoberflächentemperatur*, Stand 12.09.12,
<http://www.bsh.de/aktdat/mk/nordsee/actual.gif>, (16.09.2012)
- [21] Salz-Kontor: *Salz, Wie viel Salz ist in Süßwasser?*,
<http://www.salz-kontor.de/wie-viel-salz-ist-in-suesswasser.php>,
(17.09.2012)
- [22] WHO, Bromide in drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, WHO/HSE/WSH/09.01/6,
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/Fourth_Edition_Bromide_Final_January_2010.pdf (17.09.2012)
- [23] Fotoaufnahme von Wiebke Brandt, BSH

8. Anhang

8.1 Ergebnisse und Kalibrationsdaten der Methodenentwicklung

R^2	Regressionskoeffizient
m	Anzahl der Messungen
n	Anzahl der Kalibrierpunkte
S	Standardabweichung
S_y	Reststandardabweichung
S_x	Verfahrensstandardabweichung
NWG	Nachweisgrenze
MW	Mittelwert

8.1.1 Kalibrationsdaten der Leitfähigkeitsdetektion aus Abschnitt 4.1.3

Anionenaustauschersäule: Metrosep A Supp 5-250

m=1; n=5

Konzentration an Bromat [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]	Peakfläche
2	1,4886
4	3,2544
5	4,1847
10	8,9966
20	19,2572

Regressionsgerade: $y=0,96881x-0,3819$ $R^2 =0,9985$

S_x	S_y	NWG
0,28125	0,2725	0,60 mg·L ⁻¹

8.1.2 Kalibrationsdaten der Leitfähigkeitsdetektion aus Abschnitt 4.1.3

Anionenaustauschersäule: Metrosep A Supp 5-250

$m=1$; $n=7$

Konzentration an Bromat [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Peakfläche
20	0,0160
25	0,0178
50	0,0397
100	0,0566
150	0,0846
200	0,1041
250	0,1392

Regressionsgerade: $y=0,00051x+0,00726$ $R^2=0,9918$

S_x	S_y	NWG
8,919	0,005	21,3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

8.1.3 Kalibrationsdaten der Leitfähigkeitsdetektion aus Abschnitt 4.1.4

Anionenaustauschersäule: Metrosep A Supp 5-250

$m=1$; $n=5$

Konzentration an Bromat [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Peakfläche
20	n.n.
25	n.n.
50	0,0174
100	0,0396
150	0,0511
200	0,0682
250	0,0935

Regressionsgerade: $y = 0,00036x - 0,0003$ $R^2 = 0,9854$

S_x	S_y	NWG
11,102	0,004	37,9 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

8.1.4 Kalibrationsdaten der Triiodid-Methode aus Abschnitt 4.3.2

Anionenaustauschersäule: Phenomenex Ion Star A300 HC

$m=1$; $n=10$ bzw. 6

Regression A (Verdünnung 1:20)		Regression B (Verdünnung 1:5)	
Konzentration an Bromat [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Peakfläche	Konzentration an Bromat [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Peakfläche
0,5	0,0598	0,5	0,0522
1,0	0,0949	1,0	0,0939
1,5	0,1221	1,5	k. M.
2,0	0,1461	2,0	0,2298
2,5	0,3393	2,5	k. M.
3,0	0,3140	3,0	0,5729
3,5	0,3171	3,5	k. M.
4,0	0,4145	4,0	0,7033
4,5	0,4575	4,5	k. M.
5,0	0,4733	5,0	0,8760

Regressionsgerade A $y=0,09951x+0,00021$ $R^2=0,9358$

S_x	S_y	NWG
0,421	0,042	0,94 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Regressionsgerade B $y=0,19467x-0,0815$ $R^2=0,9779$

S_x	S_y	NWG
0,293	0,057	0,79 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

8.1.4 Ergebnisse der Zehnfachbestimmung bei 288 nm aus Abschnitt 4.3.6

Peakflächen der 10-fach Bestimmung	Molarität des Eluenten				
	50 mmol·L ⁻¹	70 mmol·L ⁻¹	80 mmol·L ⁻¹	90 mmol·L ⁻¹	100 mmol·L ⁻¹
1	2,291	2,403	2,246	2,371	2,386
2	2,115	2,275	2,281	2,607	2,347
3	2,145	2,219	2,308	2,354	2,361
4	3,569 ^{*3}	2,315	2,260	2,466	2,357
5	2,186	2,380	2,310	2,324	2,431
6	2,335 ^{*3}	2,413	2,306 ^{*2}	2,347	2,976 ^{*4}
7	0,812 ^{*3}	2,554	2,348	2,362	2,389
8	2,156	2,658 ^{*1}	2,177	2,782	2,361
9	2,048	2,637 ^{*1}	2,279	2,336	2,340
10	2,161	2,541 ^{*1}	2,254	2,331	2,339
MW	2,157	2,366	2,274	2,389	2,368
S _x	0,074	0,109	0,049	0,092	0,030
Ausreisser	4, 6, 7	8, 9, 10	6	8	6
Retentionszeit	16,8 min.	14,5 min.	14,2 min.	14,0 min.	13,8 min.

^{*1} keine Basislinientrennung; nicht berücksichtigt

^{*2} t_R abweichend, t_R=14,71 min.; nicht berücksichtigt

^{*3} Spikes im Peak; nicht berücksichtigt

^{*4} unruhige Basislinie; nicht berücksichtigt

8.1.5 Ergebnisse der Zehnfachbestimmung bei 352 nm aus Abschnitt 4.3.6

Peakflächen der 10-fach Bestimmung	Molarität des Eluenten				
	50 mmol·L ⁻¹	70 mmol·L ⁻¹	80 mmol·L ⁻¹	90 mmol·L ⁻¹	100 mmol·L ⁻¹
1	1,620	1,751	1,717	1,710	1,699
2	1,451	1,775	1,690	1,721	1,643
3	1,400	1,708	1,669	1,743	1,695
4	3,366	1,726	1,711	1,722	1,771
5	1,481	1,782	1,762	1,645	1,710
6	4,057	1,726	1,752 ^{*2}	1,648	1,764
7	0,649	1,683	1,814	1,711	1,770
8	1,476	1,791	1,603	1,658	1,641
9	1,338	1,866	1,684	1,705	1,703
10	1,617	1,876	1,686	1,732	1,655
MW	1,483	1,768	1,709	1,700	1,705
S _x	0,105	0,064	0,058	0,036	0,050
Ausreisser	4, 6, 7	keine	keine	keine	keine
t _R	16,8 min.	14,5 min.	14,2 min.	14,0 min.	13,8 min.

^{*2} t_R abweichend, t_R=14,71 min.; nicht berücksichtigt

8.1.5 Kalibrationsdaten der Triiodidmethode aus Abschnitt 4.3.7

Konzentration an Bromat [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	2 m=9	4 m=8	6 m=9	8 m=9	10 m=10
1	0,202	0,446	0,810	0,931	1,090
2	0,205	0,395	0,729	0,968	1,136
3	0,199	k.E.	(0,570)	0,887	1,274
4	(0,077)	0,475	0,596	0,919	1,086
5	0,217	0,542	0,696	0,752	1,065
6	0,216	0,380	0,651	0,838	1,232
7	0,166	(0,576)	0,636	0,893	1,120
8	0,153	0,355	0,622	0,863	1,010
9	0,262	0,553	0,694	0,819	1,270
10	0,221	0,413	0,677	k.E.	1,022
MW	0,205	0,446	0,679	0,874	1,131
S _x	0,032	0,074	0,064	0,065	0,097

Regressionsgerade: $y=0,11407x-0,0178$ $R^2=0,9986$

S _x	S _y	NWG
0,134	0,015	0,67 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

8.1.6 Messergebnisse der Kalibrierung aus Abschnitt 5.2

Konzentration an Bromat [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	2 m=2	4 m=2	6 m=2	8 m=2	10 m=2
1	0,194	0,489	0,617	0,769	1,067
2	0,203	0,437	0,690	0,836	1,076
MW	0,199	0,463	0,654	0,803	1,071
S_x	0,006	0,037	0,052	0,0476	0,006

Regressionsgerade: $y=0,10426x+0,01236$ $R^2=0,9908$

S_x	S_y
0,352369	0,036736

8.1.7 Messergebnisse der Ballastwasser-Proben aus Abschnitt 5.2

Probe	1	2	3	4	5
Messung 1	0,590	0,326	0,214	n.n.	n.n.
Messung 2	0,658	0,270	0,286	n.n.	n.n.

8.2 Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Bromat im Meerwasser

1. Herstellen der Reagenzien

Für die Herstellung des Eluenten werden jeweils zwei Lösungen im Vorwege angesetzt. Um eine $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Schwefelsäure-Lösung zu erhalten, werden aus einer 96 %-igen Schwefelsäure 55,5 mL auf 1000 mL mit entgastem Reinstwasser verdünnt. Für eine $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ammoniumheptamolybdat-Lösungen werden 0,2471 g des Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat eingewogen und auf 100 mL verdünnt. Anschließend werden 100 mL der $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Schwefelsäure-Lösung sowie 9,65 mL Ammoniumheptamolybdat-Lösungen auf 1000 mL mit Reinstwasser verdünnt. Für die Kaliumiodid-Lösung werden 45 g eingewogen und auf 1000 mL verdünnt.

2. Ansetzen einer Kalibrierungsstandards

Es werden 0,1180 g getrocknetes Bromat eingewogen und auf 100 mL mit entgastem Reinstwasser aufgefüllt. Daraus wird durch zweifache 1:100 Verdünnung eine Lösung mit der Konzentration von $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (nachfolgend Bromat-Lsg. genannt) hergestellt. Die nachfolgende Tabelle stellt das Pipettierschema dar.

Standard	Bromatkonzentration [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Bromat-Lsg. [mL]	Reinstwasser [mL]
STD1	10	5	45
STD2	20	10	40
STD3	30	15	35
STD4	40	20	30
STD5	50	25	25

2. Einlaufen der IC

Vor jeder Messung muss die IC eingefahren werden. Nach dem Anstellen aller Geräte, wird als erstes die Methode „ Bromat Triiodid Methode Startup HW“ gestartet. Diese Methode dient zum Einfahren des Gerätes und nimmt über 30 Minuten ein Chromatogramm auf. Es muss sich eine stabile Basislinie bilden.

3. Messung der Kalibrierungsstandards und der Proben

Die Messung der Kalibrierungsstandards und der Proben erfolgt mit der Methode „Triiodid Methode zur Bromat-Bestimmung“ ausgewählt.

4. Aufnahme eines Spektrums

Zur Aufnahme eines Bromat-Spektrums, muss die Methode „Bromat Triiodid Methode Spektrum“ gewählt werden.

5. Anmerkung

Vor und nach jeder Messung ist Reinstwasser zu messen. Dies dient der Überprüfung der Basislinie und ob es zu Verschleppungen im System kommt.

6. Entsorgung der Bromatabfälle

Bromatabfälle sind in einem Kanister zu sammeln und mit einer $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Natriumthiosulfat-Lösung zu neutralisieren.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass:

1. ich die vorliegende Bachelorarbeit selbständig unter Anleitung verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe;
2. die Übernahme wörtlicher Zitate aus der Literatur/Internet sowie die Verwendung der Gedanken anderer Autoren an den entsprechenden Stellen innerhalb der Arbeit gekennzeichnet wurde;
3. ich meine Bachelorarbeit bei keiner anderen Prüfung vorgelegt habe.

Ich bin mir bewusst, dass eine falsche Erklärung rechtliche Folgen haben wird.

Ort, Datum

Unterschrift