

Simultane Quantifizierung von Iodid und Iodat in Flüssig- und Bodenproben mittels IC-ICP-OES

Masterarbeit

angefertigt am

Institut für Radioökologie und Strahlenschutz
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

von

B.Sc. Alex Hölzer

November 2013

1. Prüfer: **Prof. Dr. C. Walther**
2. Prüferin: **Prof. Dr. C. Vogt**

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Ionenchromatographie (IC), die induktiv gekoppelte Plasma - optische Emissions-Spektrometrie (ICP-OES) und eine Kopplung der beiden Systeme zum IC-ICP-OES-System angewendet.

Zunächst wurden die IC und ICP-OES einzeln eingesetzt, um Kalibriergeraden aufzunehmen. Mittels Kalibriergeradenmethode konnten die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der beiden Methoden ermittelt werden. Die Grenzen der IC in deionisiertem Wasser lagen deutlich unterhalb der Grenzen der ICP-OES. Bei Anwesenheit von Störionen, wie sie zum Beispiel in Meerwasser vorliegen können, traten bei der IC Interferenzen durch koeluierende Ionen auf, deren Peaks eine Auswertung der Chromatogramme verhinderten.

Bei der ICP-OES traten diese Probleme nicht auf. Die ausgewählte Emissionslinie bei 183 nm zeigte keine Störungen durch Elemente, die in Meerwasser als Anionen vorkommen können. Damit wäre die ICP-OES im Prinzip besser geeignet, um Meerwasserproben auf Iodid und Iodat zu untersuchen. Jedoch lagen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen bei der ICP-OES eine Größenordnung über denen der IC.

Die Kombination der beiden Systeme zur Online-Kopplung IC-ICP-OES konnte erfolgreich zur Quantifizierung von Standards verwendet werden. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen waren dabei sehr hoch und lagen im dreistelligen ppm-Bereich. Durch Verwendung einer 100 μL anstelle der 25 μL Probenschleife am IC reduzierten sich die Bestimmungsgrenzen auf einen zweistelligen ppm-Bereich. Die Messungen mit Anreicherungsschritten zeigten keinen Erfolg, da die Anreicherung von Iodat nicht funktionierte.

Durch die Kopplungseinheit IC-ICP-OES funktionierte die simultane Quantifizierung von Iodid und Iodat. Aufgrund der hohen Bestimmungsgrenzen war die Analyse von Boden- oder Wasserproben nicht möglich.

Inhalt

Zusammenfassung	3
1 Einleitung	7
2 Theorie	8
2.1 Iod	8
2.2 Ionenchromatographie (IC)	9
2.2.1 Allgemein	9
2.2.2 Trennmechanismus.....	11
2.2.3 Aufbau eines Ionenchromatographen (IC).....	12
2.2.4 Kenngrößen der Ionenchromatographie	14
2.3 Induktiv gekoppelte Plasma - Optische Emissions-Spektrometrie (ICP-OES).....	14
2.3.1 Grundlagen	14
2.3.2 Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP).....	15
2.3.3 Optische Emissions-Spektrometrie (OES).....	17
2.3.4 Störungen durch Interferenzen	19
2.4 Kalibriergeradenmethode.....	20
3 Experimenteller Teil	22
3.1 IC-Messungen mit Standards.....	22
3.1.1 Kalibriergeraden und Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Iodat und Iodid	22
3.2 Bestimmung von Iodat und Iodid in einer Bodenprobe aus Nordenham mittels IC23	
3.2.1 Partielle Extraktion einer Bodenprobe aus Nordenham	23
3.2.2 Extraktion der Bodenprobe aus Nordenham mit deionisiertem Wasser	25
3.2.3 Messung der Extraktionslösungen mittels IC	26
3.3 Messungen von Iodid in Anwesenheit verschiedener Anionen.....	27
3.4 Messungen am ICP-OES.....	28
3.4.1 Methodenentwicklung für die Quantifizierung von Iod	28
3.4.2 Einfluss des Hilfsgasstroms auf die Messergebnisse	29
3.4.3 Erfassung des Gerätedrifts	29

3.5 Offline-Kopplung von IC und ICP-OES	30
3.6 Online-Kopplung IC-ICP-OES	30
4 Ergebnisse	32
4.1 IC-Messungen.....	32
4.1.1 Kalibriergeraden für Iodid und Iodat.....	32
4.1.2 Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Iodid und Iodat ...	33
4.1.3 Messung bei Anwesenheit von Störionen	34
4.1.4 Messungen von Iodid mittels IC nach partieller Extraktion.....	37
4.1.5 Messung von Iodid und Iodat nach Extraktion mit deionisiertem Wasser	40
4.2 ICP-OES-Messungen.....	42
4.2.1 Messung von Iodid für die Methodenentwicklung	42
4.2.2 Messungen bei unterschiedlich hohen Hilfsgasströmen	45
4.2.3 Drift des ICP-OES	47
4.2.4 Offline-Kopplung von IC mit ICP-OES.....	48
4.2.5 Online-Kopplung ICP-OES.....	49
5 Diskussion.....	69
5.1 IC-Messungen.....	69
5.1.1 Kalibriergeraden	69
5.1.2 Messung von Iodid in Anwesenheit von Störionen.....	69
5.1.4 Messung nach Extraktion mit deionisiertem Wasser.....	70
5.1.5 Messung von Ostseewasser	71
5.2 ICP-OES-Messungen.....	71
5.2.1 Methodenentwicklung für die Messung von Iod	71
5.2.2 Einfluss des Hilfsgasstroms	72
5.2.3 Driftverhalten der des ICP-OES	72
5.2.4 Offline-Kopplung	72
5.3 IC-ICP-OES Online-Kopplung.....	72
Literatur	76
Anhang.....	78

A.1 Tabellen.....	78
A.2 Abkürzungsverzeichnis.....	91
A.3 Abbildungsverzeichnis.....	94
A.4 Tabellenverzeichnis.....	97
A.5 Verwendete Chemikalien.....	101
Danksagung.....	102
Selbstständigkeitserklärung.....	103

1 Einleitung

Iod ist ein Spurenelement in der Erdkruste. Für den Menschen ist Iod essentiell. Die Schilddrüse benötigt Iod für die Synthese von verschiedenen Hormonen wie Triiodthyronin und Thyroxin. Ein Iodmangel kann zu krankhaften Veränderungen und Störungen der Schilddrüse führen.

Iod kommt in der Natur in verschiedenen Spezies und Oxidationsstufen vor. In Abhängigkeit von diesen Eigenschaften besitzen Iodverbindungen unterschiedliche Migrationsvermögen, Mobilitäten und Bioverfügbarkeiten.

Häufige Oxidationsstufen des Iods sind $-I$ und $+VII$. In Wasser kommen diese als Iodid und Iodat vor. Je nach Sauerstoffgehalt ist eine der beiden Formen vorwiegend anwesend. Auch in Bodenproben ist Iod in verschiedenen Formen gebunden. In löslicher Form als Iodid und Iodat, als organische Iodverbindungen und in Metalloxiden gebunden kann Iod in Böden vorkommen.

Eine Quantifizierung von Iodid und Iodat aus Wasser- und Bodenproben kann mittels IC geschehen. Dabei werden die beiden Spezies getrennt und nacheinander detektiert. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen liegen im einstelligen ppb-Bereich. Hierbei können Störungen durch koeluvierende Ionen auftreten. Um eine vollständige Trennung aller Ionen zu erhalten, werden teilweise lange Messzeiten benötigt.

Als weitere Möglichkeit kann die ICP-OES zur Quantifizierung eingesetzt werden. Der Vorteil dieser Methode liegt in der kurzen Messzeit und der störungsarmen Messung von Iod. Die Nachteile der Methode sind die höheren Nachweis- und Bestimmungsgrenzen und die Tatsache, dass das ICP-OES Iod unabhängig von der Bindungsform vollständig quantifiziert.

Eine Kombination der beiden Methoden könnte eine simultane Quantifizierung von Iodid und Iodat ermöglichen. Die Messzeiten wären im Vergleich zur IC deutlich kürzer.

2 Theorie

2.1 Iod

Iod wurde im Jahre 1811 durch Courtois bei der Untersuchung von Seetangasche entdeckt. Durch konzentrierte Schwefelsäure entstand dabei ein violetter Dampf, der zu einem schwarzvioletten Feststoff kristallisierte. In der folgenden Tabelle 1 sind die Eigenschaften des Iods zusammengefasst [1].

Tabelle 1: Eigenschaften des Iods [1].

Eigenschaft	
Farbe der kondensierten Phase	schwarz, glänzend
Farbe der Gasphase	violett
Schmelztemperatur	114 °C
Siedetemperatur	184 °C
I/I-Bindungsenthalpie	151 kJ · mol ⁻¹
I/I-Bindungslänge	266 pm
van-der-Waals-Radius von I	≈ 200 pm
Ionenradius von I ⁻ bei KZ 6	206 pm
Ionisierungsenthalpie von I _(g)	1015 kJ · mol ⁻¹
Elektronenaffinität von I _(g)	-301 kJ · mol ⁻¹
Elektronegativität nach Pauling	2,7
$E^0 \left(\frac{1}{2} I_2 / I^- \right)$	0,62 V
Häufigkeit in der Erdkruste	4,6 · 10 ⁻⁵ %
Elektronenkonfiguration	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² p ⁵
häufigste Oxidationsstufen	-I, V, VII

Aufgrund seiner vielen Oxidationsstufen von -I bis +VII ist die Chemie des Iods in wässrigen Lösungen sehr komplex. Die Oxidationsstufen -I, 0, +I, +III, +V und +VII sind thermodynamisch stabil. Dagegen ist die Oxidationsstufe +IV in IO₂ thermodynamisch instabil. Der natürliche Iodgehalt in den Ozeanen und Seen liegt zwischen 40 und 65 µg · L⁻¹, wobei Iod im Meerwasser vornehmlich als Io-

did, Iodat oder als organisch gebundenes Iod zu finden ist. In aeroben, marinen Gewässern ist Iodat die thermodynamisch stabile Form, während Iodid in anaerobem Meerwasser die Hauptspezies darstellt. Iod besitzt 42 Isotope und Isomere mit Massenzahlen von 108 bis 141. Neben dem stabilen Isotop ^{127}I , ist das einzige langlebige Isotop des Iods ^{129}I . Das ^{129}I kommt natürlich vor, wobei der Hauptanteil anthropogenen Ursprungs ist [2].

2.2 Ionenchromatographie (IC)

2.2.1 Allgemein

Unter dem Begriff Chromatographie sind physikalisch-chemische Trennmethode zusammengefasst, bei denen die Stofftrennungen auf unterschiedlichen Verteilungen zwischen einer stationären und einer mobilen Phase beruhen. Dabei findet zwischen den beiden Phasen ein kontinuierlicher Stoffaustausch statt. Entsprechend dem Aggregatzustand der mobilen Phase werden Gas-Chromatographie und Flüssigkeits-Chromatographie unterschieden. Die IC gehört zur Flüssigkeits-Chromatographie.

Als Ionen-Chromatographie werden heute alle schnellen flüssigkeitschromatographischen Systeme bezeichnet, die zur Trennung von anorganischen und organischen Stoffen dienen, die in Wasser zu Kationen und Anionen dissoziieren.

Die Technik der Ionen-Chromatographie wurde erstmals 1975 beschrieben. Das System bestand aus einer Ionenaustauschersäule, einer Suppressor-Säule und einem Leitfähigkeits-Detektor. Die Suppressor-Säule neutralisiert den Eluenten und eliminiert weitgehend die Untergrundleitfähigkeit der mobilen Phase.

Das Trennprinzip der IC beruht auf der Verteilung der Analytionen zwischen der mobilen und der stationären Phase. Abhängig von den unterschiedlichen Eigenschaften der Ionen variieren ihre Wechselwirkungen mit der stationären Phase. Je stärker die Wechselwirkung, desto stärker werden Ionen von der stationären Phase zurückgehalten. Damit weisen die Analyte unterschiedliche Migrationszei-

ten auf und können somit getrennt voneinander detektiert werden. In der Abbildung 1 ist eine schematische Darstellung des Analyseprinzips der IC gezeigt [3].

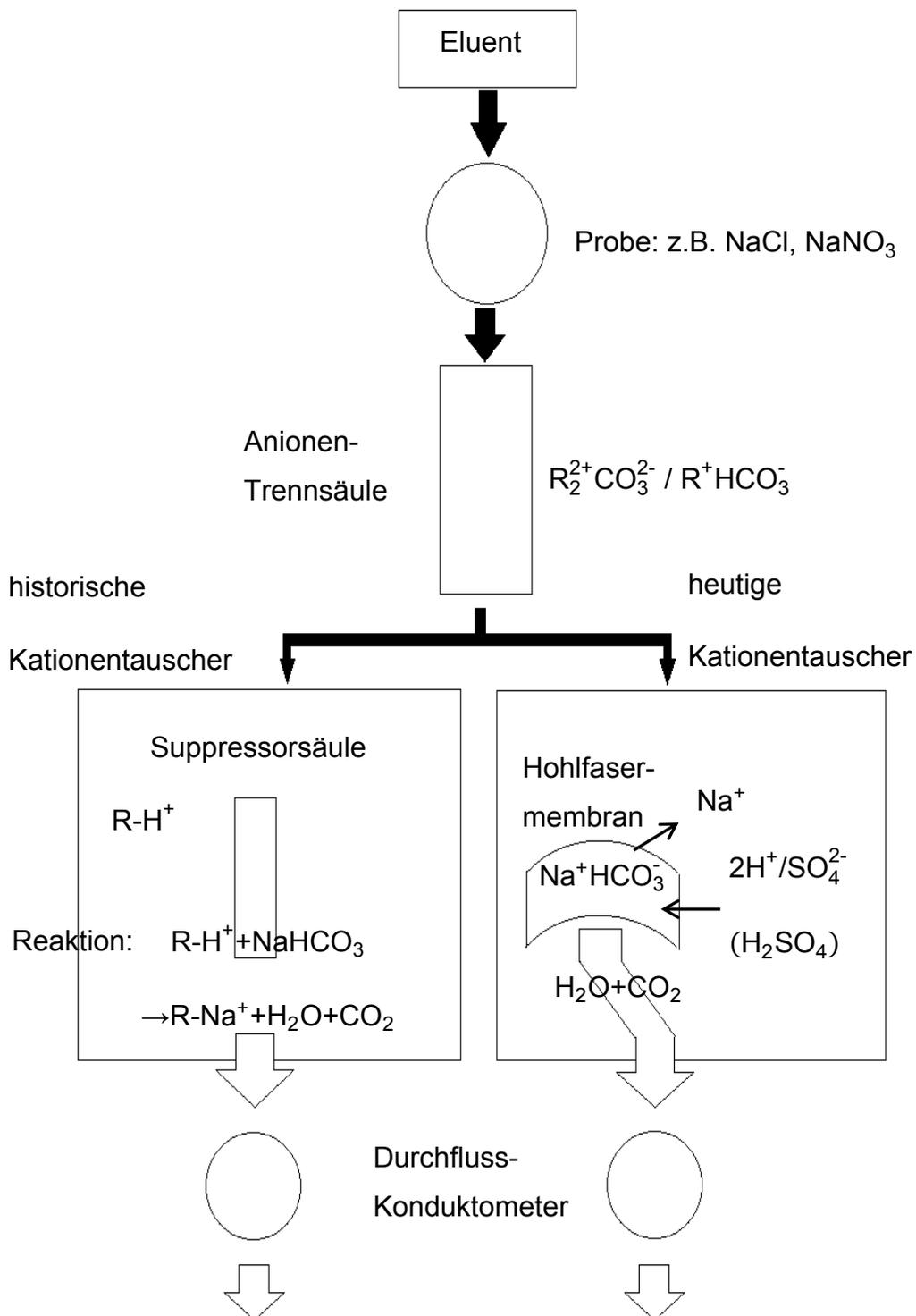


Abbildung 1: Schematische Darstellung des historischen und heutigen Analyseprinzips der Ion-Chromatographie [nach 3].

2.2.2 Trennmechanismus

Je nach Fragestellung und Analyseproblem können in der IC verschiedene Trennmechanismen zum Einsatz kommen. Im Allgemeinen gibt es drei Möglichkeiten der Ionentrennung:

1. Ionenaustausch (IC)
2. Ionenausschluss (IEC)
3. Ionenpaarbildung (IPC)

Im Gegensatz zur IC-Methode kommen die Methoden IEC und IPC seltener zum Einsatz und werden im Weiteren nur kurz erläutert.

In der IEC werden vollständig sulfonierte Kationenaustauscher als Trennmaterial verwendet. Bei Verwendung von Wasser oder stark verdünnten Säuren liegen die Sulfonsäuregruppen hydratisiert vor. Die Hydrathülle wird durch eine (gedachte) partiell negativ geladene Membran (Donnan-Membran) begrenzt. Nur undissoziierte Stoffe können diese Membran passieren, wobei anorganische Anionen ausgeschlossen werden. Die IEC dient vor allem der Trennung von schwachen organischen und anorganischen Säuren in Abhängigkeit ihrer pKs-Werte [3], [4].

In der IPC werden unpolare stationäre Phasen verwendet, die auch in der Reversed-Phase-Flüssigchromatographie ihren Einsatz finden. Um Wechselwirkungen zwischen Analytionen und stationärer Phase zu erreichen werden dem Eluenten Ionenpaarreagenzien zugegeben. Diese Reagenzien sind oft kationische oder anionische Tenside, die sich mit den Analytionen zu einem Ionenpaar verbinden und damit die Ladung neutralisieren. Die Trennung erfolgt anschließend über hydrophobe Wechselwirkung zwischen dem hydrophoben Rest des Ionenpaares und der stationären Phase [3], [4].

Die am häufigsten verwendete Methode ist die IC. Das Trennprinzip beruht auf dem Austausch von Ionen gleichen Vorzeichens zwischen Lösung und der Oberfläche der stationären Phase. Kationen können mit negativ geladenen Sulfonat- oder Carbonatgruppen interagieren, während Anionen meist durch quartäre Aminogruppen gebunden werden. Elutionen und Analytionen konkurrieren dabei

um die Bindungsplätze an der Oberfläche und verdrängen sich abwechselnd gegenseitig von diesen. Die Ionen an einem Bindungsplatz der stationären Phase werden kontinuierlich ausgetauscht. Es stellt sich ein Austauschgleichgewicht des Analytions zwischen mobiler und stationärer Phase ein.



$$K_{A,E} = \frac{c(\text{Harz-NH}_3^+\text{A}^-) \cdot c(\text{E}^-)}{c(\text{Harz-NH}_3^+\text{E}^-) \cdot c(\text{A}^-)} = \frac{c(\text{A}^-,s) \cdot c(\text{E}^-,m)}{c(\text{E}^-,s) \cdot c(\text{A}^-,m)} \quad (2)$$

Mit A^- = Analyt-Ion, E^- = Elution, c = Konzentration, $K_{A,E}$ = Selektivitätskoeffizient, s = stationäre Phase, m = mobile Phase.

Die Selektivitätskonstante $K_{A,E}$ beschreibt die Affinität des Analyt-Ions zur stationären Phase. Damit können Ionen nur getrennt werden, wenn sich ihre Affinitäten unterscheiden. Die Affinität zu einem Austauscherplatz der stationären Phase hängt dabei von dem Verhältnis der Ladung zum hydrodynamischen Radius des Ions ab. Je höher die Ladung bzw. kleiner der Radius des solvatisierten Ions, desto höher ist die Retention. Das Trennvermögen kann durch geeignete Wahl des Säulenmaterials, des Eluenten und anderer Bedingungen bestimmt und optimiert werden [3], [4].

2.2.3 Aufbau eines Ionenchromatographen (IC)

Das System besteht aus einem Reservoir für den Eluenten, einer Pumpe für den Transport des Elutionsmittels, einem Injektionsventil für die Injektion des Proben volumens, der Trennsäule, einem Suppressorsystem, einem Detektor und einem Computer für die Auswertung der Messsignale. Der am häufigsten eingesetzte Detektor ist der Leitfähigkeitsdetektor. Dabei dient das Suppressorsystem dazu, die Eigenleitfähigkeit des Eluenten herabzusetzen und die Leitfähigkeit des Analyten zu erhöhen, sodass eine Verbesserung der Empfindlichkeit erreicht wird. Verbindungsschläuche und Säule sind aus inertem Material. Das Injektionsvolumen liegt normalerweise zwischen 10 und 50 μL , aber es sind auch höhere Volumina bis in den mL-Bereich möglich [4]. In Abbildung 2 ist der schematische Aufbau eines IC dargestellt.

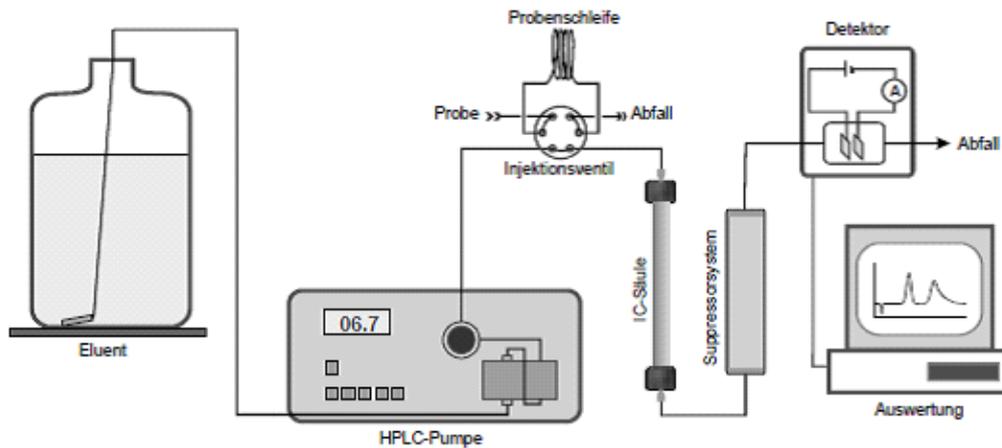


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines IC [4].

Die Probeninjektion auf die chromatographische Säule wird durch ein Sechswegventil (Injektionsventil) ermöglicht. Durch das Umschalten zwischen Füll- und Injektionsstellung kann ein definiertes Volumen einer Probe auf die Säule überführt werden. Das Probenvolumen wird durch die Probenschleife bestimmt. In Abbildung 3 ist ein Injektionsventil schematisch dargestellt.

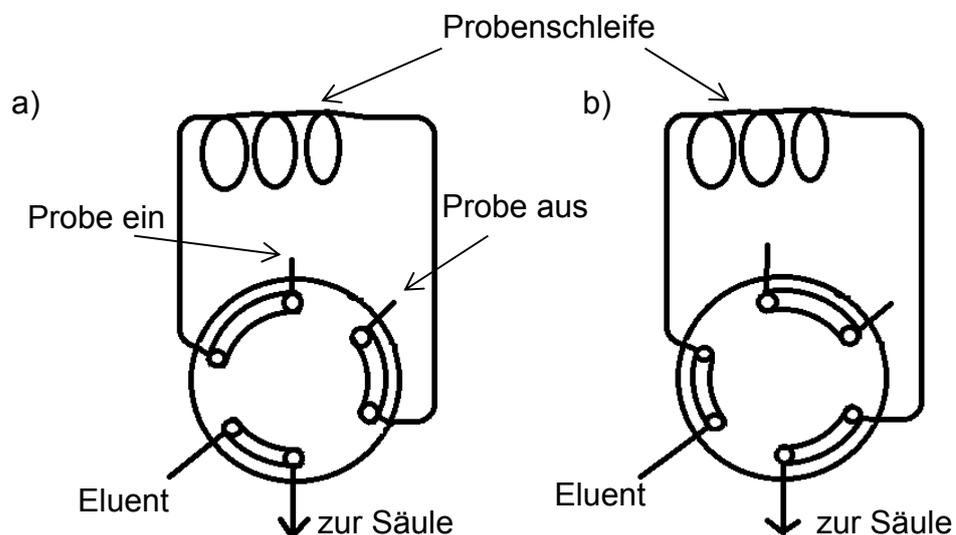


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Injektionsventils [nach 5].
a) Füllstellung, b) Injektionsstellung.

2.2.4 Kenngrößen der Ionenchromatographie

Das Messsignal wird als Funktion der Zeit aufgezeichnet und in einem Chromatogramm dargestellt. Bei der IC wird also die gemessene Leitfähigkeit gegen die Zeit aufgezeichnet. Die Retention eines Ions ist die Verzögerung des Passierens der Trennsäule bedingt durch die Wechselwirkungen mit der stationären Phase. Die Brutto-Retentionszeit t_R ist die Zeit, die ein Analyt für den Weg von der Injektion bis zum Detektor benötigt. Sie ist die Summe aus der Netto-Retentionszeit t'_R und der Totzeit t_{0^*} :

$$t_R = t_{0^*} + t'_R \quad (3)$$

Die Totzeit t_{0^*} ist die Zeit die ein Ion benötigt, um ohne Wechselwirkungen die Säule und die Schläuche von der Injektion bis zum Detektor zu passieren. In der Abbildung 4 sind die Begriffe visualisiert [3], [4].

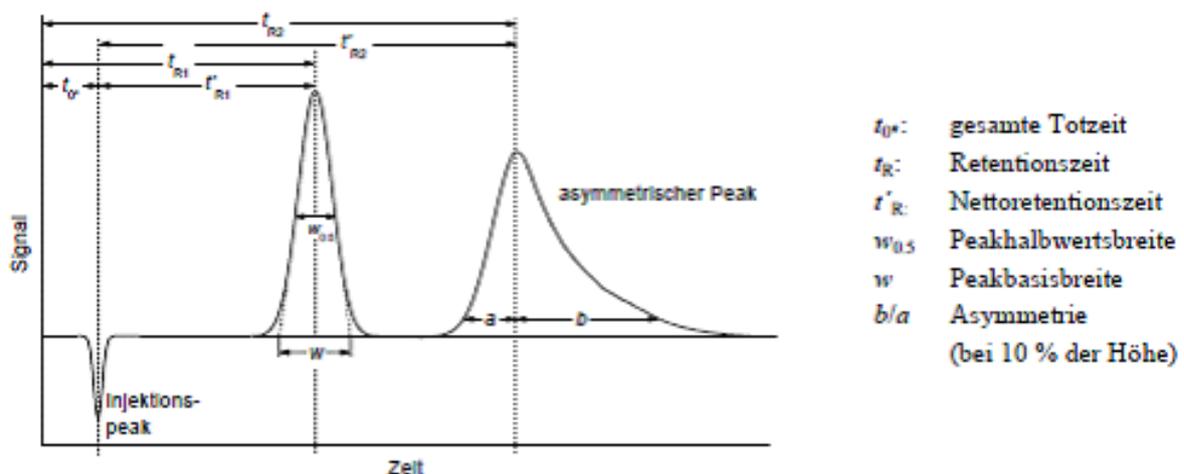


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Chromatogramms für die Trennung von zwei Ionen [4].

2.3 Induktiv gekoppelte Plasma - Optische Emissions-Spektrometrie (ICP-OES)

2.3.1 Grundlagen

In der OES wird die emittierte charakteristische Strahlungsenergie zum Nachweis und zur Quantifizierung von Elementen eingesetzt. Spektrallinien entsprechen

dabei der Energiedifferenz zwischen zwei Energiezuständen eines Elektrons. Zustände von Atomen können in Bezug auf ihre Elektronen durch vier Quantenzahlen charakterisiert werden. Die Hauptquantenzahl n , die Nebenquantenzahl l , die magnetische Quantenzahl m_l und die Spinquantenzahl m_s dienen der Beschreibung eines Zustandes.

Als Anregungsquellen können in der OES Flammen, elektrische Funken, Bögen, Plasmen und Laser eingesetzt werden. In dieser Arbeit wird mit einem induktiv gekoppelten Plasma als Anregungsquelle gearbeitet.

Die Elektronenübergänge und somit die Spektrallinien werden durch Anregung der äußeren Elektronen eines Elementes erzeugt. Daher weisen Atome mit wenigen äußeren Elektronen meiste einfachere, d.h. linienarme Spektren auf. Mögliche Energieniveaus können mit Hilfe des Jablonski-Diagramms dargestellt werden. Das Niveau mit der geringsten Energie wird dabei willkürlich gleich 0 gesetzt. Den erlaubten Übergängen werden die zugehörigen Energien in Volt (eV) und die Wellenzahlen der emittierten Strahlung angegeben [3].

2.3.2 Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP)

Ein Plasma ist gasförmige Materie, deren physikalische und chemische Eigenschaften im Wesentlichen durch geladene Teilchen, freie Ionen und freie Elektronen bestimmt werden. Rekombinationen von Teilchen und Übergänge von höheren in niedrigere Energieniveaus von Teilchen setzen Energie frei, die in Form von elektromagnetischer Strahlung abgegeben wird.

Bei dem ICP wird das Plasma in einem Gas durch Energiezufuhr mit Hilfe eines Hochfrequenzschwingkreises erzeugt. Hierbei wird häufig Argon eingesetzt. Das ICP besteht aus einem Hochfrequenzgenerator, einer Induktionsspule, einer Plasmafackel und einer Gasversorgungseinheit, die eine präzise Kontrolle der Gasflüsse ermöglicht. Der schematische Aufbau einer Plasmafackel und die Zonen in einem Plasma sind in Abbildung 5 dargestellt.

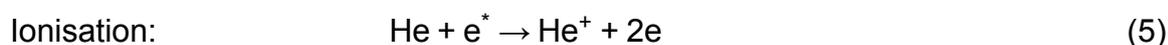
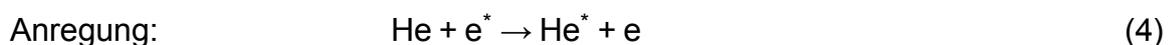


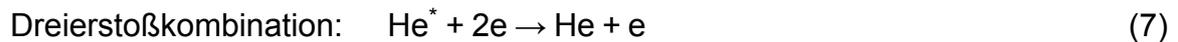
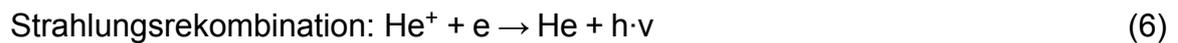
Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer Fackel vom Fassel-Typ und verschiedene Zonen in einem Plasma [4].

Der Aufbau der Plasmafackel besteht aus drei konzentrischen Quarzrohren. Das Argon strömt beim Betrieb durch alle drei Rohre. Im äußeren Rohr strömt der Hauptteil des Plasmagases mit Geschwindigkeiten von $10 - 18 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ und dient dabei der Kühlung der Fackelwandungen. Das Hilfsgas, das mit $0 - 1,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ durch das mittlere Rohr strömt, dient der Formgebung und Positionierung des Plasmas. Im inneren Rohr dient das Gas der Probenzuführung und strömt mit $0,5 - 1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Spitze der Plasmafackel ist von einer wassergekühlten Induktionsspule aus Kupfer umgeben. Diese ist mit einem Radiofrequenz-Wechselspannungsgenerator verbunden dessen Leistung zwischen 800 und 2000 W und Frequenz bei 27,12 oder 40,68 MHz liegen können [4], [5].

Zur Zündung des Plasmas werden durch den Funken einer Teslaspule erste Elektronen in den Gasstrom gebracht. Der Wechselstrom der Spule erzeugt ein magnetisches und elektrisches Wechselfeld, durch das Energie auf die Ladungsträger übertragen wird. Innerhalb der Induktionsspule werden die Ladungsträger auf Kreisbahnen beschleunigt. Kollisionen von Elektronen und Gasatomen erzeugen angeregte Atome oder Ionen, sodass die Anzahl an Ladungsträgern lawinenartig zunimmt. Durch gleichzeitige Ionisations- und Rekombinationsvorgänge entsteht im Plasma ein dynamisches Ionisationsgleichgewicht [4], [5].

In den folgenden Gleichungen sind wichtige Elementarprozesse eines Plasmas dargestellt:

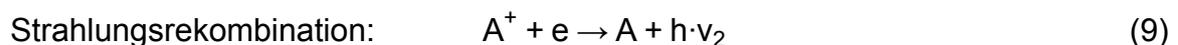




mit e = Elektron, e^* = Elektron hoher kinetischer Energie, He = Heliumatom, He^* = Helium-Atom in angeregtem Zustand, He^+ = einfach positives Helium-Ion, h = Planck'sche Konstante, ν = Frequenz der elektromagnetischen Welle.

Wenn eine Analytverbindung in ein Plasma eingebracht wird, kommt es durch die drastischen thermischen Bedingungen zunächst zur Atomisierung und anschließend zur Ionisierung oder zur Überführung der Atome in angeregte Elektronenzustände.

Die wichtigen Reaktionsmechanismen sind im Folgenden dargestellt:



mit A = Analyt-Atom, A^* = Analyt-Atom im angeregten Zustand, A^+ = Analyt-Ion.

Die freigesetzte Strahlung bei den oben aufgeführten Prozessen liefert Informationen über die Art und die Anzahl an Atomen im Plasma. Damit ist mit Hilfe der Messung der Wellenlänge eine qualitative und über die Messung der Intensität eine quantitative Analyse einer Probe möglich. Maßgeblich für die Häufigkeit der jeweiligen Prozesse sind der Druck und die Temperatur des Plasmas, sowie die Ionisations- und Anregungsenergien der Analyt-Atome. Der Ionisationsgrad und die Linienintensität der Atome hängen über die Saha-Gleichung zusammen [5].

2.3.3 Optische Emissions-Spektrometrie (OES)

Im Gegensatz zur Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bietet die OES die Möglichkeit einer simultanen oder sequentiellen Multielementanalyse. Während in der

AAS der Monochromator nur für die Trennung der Resonanzlinien von den Edelgaslinien der Hohl-Kathoden-Lampe zuständig ist, muss er in der OES eine bestimmte Analyselinie aus einem komplexen Emissionsspektrum herausfiltern. Das Emissionsspektrum besteht vor allem bei Metallen aus einer hohen Anzahl an Linien. Daher sind die Anforderungen für die spektrale Auflösung in der OES deutlich höher als die in der AAS. Zusätzlich muss die Opto-Elektronik die elementspezifische Strahlung der gesuchten Elemente gleichzeitig oder schnell hintereinander messen können [5].

Zusätzlich zu der charakteristischen Strahlung der enthaltenen Elemente (Schwarzkörperstrahlung) sendet ein Plasma auch eine starke unspezifische Untergrundstrahlung aus, die unter anderem von der Plasmatemperatur abhängt. Die Untergrundstrahlung ändert sich bei Probeneintrag in das Plasma. Der Eintrag führt zur Änderung der Gleichgewichtsbedingungen und sorgt damit für eine Änderung der Elektronentemperatur und Elektronendichte. Bei der Detektion muss die Änderung der Untergrundintensität berücksichtigt werden, um systematische Fehler zu vermeiden. Daher ist die Untergrundkorrektur ein wichtiger Aspekt der OES.

Eine Möglichkeit der Korrektur ist die Verschiebung des Eintrittsspalt des Monochromators. Da die Gitterstellung gleich bleibt ändert, sich der Einfallswinkel auf das Gitter minimal. Dadurch verschiebt sich die Strahlung, die auf den Austrittsspalt trifft, entweder zu längeren oder kürzeren Wellenlängen. Somit kann eine Untergrundmessung auf beiden Seiten der Emissionslinie durchgeführt werden. Bei simultan messenden Geräten werden mehrere Spalten verwendet, wobei der gleiche Effekt genutzt wird.

Eine technisch einfachere Möglichkeit der Untergrundkorrektur bietet die Refraktion mit einer Quarzplatte. Diese wird entweder hinter dem Eintrittsspalt oder vor dem Austrittsspalt positioniert. Bei der Drehung eines 4,7 mm Quarzes um 15° zu beiden Seiten des optischen Strahls verschiebt sich die Wellenlänge um 0,1 nm zu beiden Seiten der Emissionslinie.

Eine weitere Möglichkeit der Untergrundkorrektur bietet die Interferenzfiltertechnik. Bei dieser Variante wird kein kostenintensiver Monochromator benötigt. Es werden schmalbandige Interferenzfilter mit Halbwertsbreiten von 0,2 nm für die

Separation von Wellenlängen eingesetzt, wobei ihre zentrale Wellenlänge bei einer Emissionslinie des zu bestimmenden Elements liegt. Verkippen um $4 - 6^\circ$ gegen den optischen Strahl sorgt für eine Verschiebung des Transmissionsmaximums des Interferenzfilters um $0,4 \text{ nm}$ zu kürzeren Wellenlängen. Bei einem Wechsel zwischen verkippter und nicht verkippter Position mit einer Frequenz von 20 Hz lässt sich über frequenz- und phasenselektive Lock-In-Verstärkertechnik direkt ein untergrundkorrigiertes Signal erzeugen [5].

2.3.4 Störungen durch Interferenzen

Bei der ICP-OES kann es durch verschiedene Interferenzen zu Störungen, Verlust oder Erhöhung der Messsignale kommen. Die Interferenzen können in spektrale und in nichtspektrale aufgeteilt werden.

Spektrale Interferenzen

Das Emissionsspektrum eines Plasmas weist einen starken Untergrund auf. Dieser wird zum einen durch die spezifische Emissionsstrahlung des Plasmagases (hier: Ar), zum Hauptteil aber durch Elektronenbremsstrahlung und Rekombinationsstrahlung (Untergrundkontinuum) verursacht. Die beiden zuletzt genannten Gründe sind dabei von der Elektronenzahldichte des Plasmas und damit von der Plasmatemperatur, der Gaszusammensetzung und der Frequenz der Strahlung abhängig. Durch Eintrag von Fremdstoffen entstehen im Plasma N_2^+ , OH, NH und NO. Diese Teilchen besitzen eine große Zahl an Schwingungs- und Rotationsbanden. Jedes eingetragene Element erzeugt im Plasma ein charakteristisches Emissionsspektrum mit teilweise zahlreichen Emissionslinien. Abhängig von Art und Intensität der Linien können Interferenzen mit benachbarten Linien auftreten. Je höher die Auflösung eines Spektrometers ist, desto weniger spektrale Interferenzen treten auf [5]. Aber üblicherweise sinkt mit einer höheren Auflösung die Empfindlichkeit.

Nichtspektrale Interferenzen

Hier werden drei Interferenzen unterschieden. Die chemischen Interferenzen spielen im Plasma eine sehr untergeordnete Rolle. Sie treten eher bei Flammen-

photometrie in Erscheinung. Zum Beispiel können organische Verbindungen den Chemismus und die Temperatur in der Anregungsquelle verändern.

Transportinterferenzen spielen allgemein eine wichtige Rolle. Diese können auftreten, wenn sich die Menge der Lösung die pro Zeit in die Anregungsquelle gelangt ändert. In der Zerstäuberkammer werden beispielsweise große Tropfen abgetrennt und lediglich die kleinen Tropfen gelangen in die Anregungsquelle. Eine Änderung in der Viskosität der Lösung hätte zur Folge, dass sich auch die Tropfengröße ändert, sodass mehr oder weniger Lösung in die Anregungsquelle gelangt. Säuren und Salze können eine derartige Störung hervorrufen.

Die dritte Möglichkeit einer nichtspektralen Interferenz ist die Ionisationsinterferenz. Die Anwesenheit von leichter ionisierbaren Elementen ist dabei die Störquelle. Nach Boltzmann liegen Elemente zu einem bestimmten Anteil in atomarer und in ionisierter Form in der Anregungsquelle vor. Ist nun ein leichter ionisierbares Element in der Anregungsquelle vorhanden, sorgen die Elektronen dieses Elementes dafür, dass schwerer ionisierbare Elemente in den atomaren Zustand reduziert werden. Damit liegen von dem schwerer ionisierbaren Element mehr atomare Teilchen im angeregten Zustand vor, sodass eine Erhöhung der Signalintensität zu beobachten ist [5].

2.4 Kalibriergeradenmethode

Für die Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wird in dieser Arbeit die Kalibriergeradenmethode nach DIN 32645 eingesetzt [6]. Die Messwerte y_i der Kalibrierstandards werden gegen ihre Konzentration bzw. den Massenanteil des Analyten x_i aufgetragen. Anschließend wird eine Ausgleichsfunktion an die Messpunkte angepasst und bestimmt. Mit Hilfe der Ausgleichsfunktion und den Konzentrationen der Kalibrierstandards können die weiteren benötigten Parameter berechnet werden.

Zunächst wird die Reststandardabweichung s_y mit folgender Formel berechnet.

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (11)$$

Hierbei ist n die Anzahl der Kalibrierstandards, \hat{y}_i sind die theoretischen Messwerte, die mittels Kalibrierfunktion und den Konzentrationen der Standards berechnet werden und y_i die tatsächlich gemessenen Messwerte der Standards sind.

Das einseitige Prognoseintervall Δa wird mit den Formeln (12) und (13) berechnet.

$$\Delta a = t_{f,\alpha} \cdot s_y \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}} \quad (12)$$

$$Q_x = \sum (x_i - \bar{x})^2 \quad (13)$$

Hierbei ist $t_{f,\alpha}$ der entsprechende Wert aus der t-Tabelle, $\alpha = 0.05$, f die Anzahl der Freiheitsgrade, m die Anzahl der Parallelbestimmungen der Standards, \bar{x} der Mittelwert aller Konzentrationen der verwendeten Kalibrierstandards und x_i sind die Konzentrationen bzw. Massenanteile der Kalibrierstandards.

Der kritische Wert der Messgröße y_{krit} errechnet sich nach der Formel (14).

$$y_{\text{krit}} = a + \Delta a \quad (14)$$

Mit a = Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden.

Für die Berechnung der Nachweisgrenze x_{NG} wird die Formel (15) verwendet, wobei b die Steigung der Kalibrierfunktion ist.

$$x_{\text{NG}} = \frac{y_{\text{krit}} - a}{b} \quad (15)$$

Die Bestimmungsgrenze kann anschließend vereinfacht mit dem Faktor $k = 3$ über die Formel (16) berechnet werden.

$$x_{\text{BG}} = k \cdot x_{\text{NG}} \quad (16)$$

3 Experimenteller Teil

3.1 IC-Messungen mit Standards

Für alle Messungen wurde der „DIONEX ICS-2000 RFIC“-Chromatograph mit einem „DIONEX AS40 Automated Sampler“-Probengeber und einem Leitfähigkeitsdetektor eingesetzt. Die Vorsäule war eine „AG 20 2 x 50 mm“ mit einem Partikeldurchmesser von 11 μm und einer Kapazität von 1,5 μeq . Die Trennsäule war eine „AS 20 2 x 250 mm“ mit Partikeldurchmesser von 7,5 μm und einer Kapazität von 77,5 μeq . Die Säulen- und Messzellentemperatur betrug 30 °C. Die Proben und Standardlösungen wurden in Probenröhrchen mit einem Volumen von 5 mL in den automatischen Probengeber eingesetzt. Der Probengeber wurde auf drei Injektionen pro Röhrchen eingestellt. Der Chromatograph wurde mit zwei Injektionsschleifen mit Volumina von 25 μL und 100 μL verwendet. Das verwendete Elutionsmittel war deionisiertes Wasser ($R = 18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$) mit KOH. Die Injektionszeit der Probe aus der Probenschleife auf die Säule betrug 60 Sekunden. Die Steuerung der Anlage und die Auswertung der Peakflächen erfolgte mit der Software „Chromeleon 7“. Die erhaltenen Peakflächen wurden mit Excel weiterverarbeitet.

3.1.1 Kalibriergeraden und Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Iodat und Iodid

Für die Bestimmung der Kalibriergeraden wurden Standards angesetzt. Aus Kaliumiodat (KIO_3) und Kaliumiodid (KI) wurden Stammlösungen mit Massenanteilen von 100 ppm an Iodat (IO_3^-) bzw. Iodid (I^-) hergestellt. Aus den Stammlösungen wurden mittels Verdünnung zehn Standards mit Massenanteilen von 1 ppb – 10 ppb an I^- und IO_3^- vorbereitet und anschließend gemessen. Die Stufen des Gradientenverlaufs der IC sind in Tabelle 2 dargestellt.

Vor der eigentlichen Messung fand eine „Equilibration“ statt, eine Gleichgewichtseinstellung des Systems. Die Zeit der Equilibration betrug zehn Minuten. Das Beladen der Probenschleife startete 2,3 Minuten vor der Injektion der Probe. Die gesamte Messzeit pro Messdurchgang betrug 31 Minuten.

Tabelle 2: Gradientenverlauf der IC-Messung.

Zeitintervall (min)	Konzentration KOH im Eluenten ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
0 – 10	1
10 – 11	1 – 5
11 – 21	5 – 80

Die erhaltenen Peakflächen aus den Dreifachbestimmungen der Standards wurden in Excel übertragen. Nach der Mittelwertbildung erfolgte die Auftragung der Peakflächen gegen die enthaltenen Massenanteile an I^- und IO_3^- in den Standards. Nach anschließenden linearen Regressionen wurden die Formeln (11) – (16) für die Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen verwendet.

3.2 Bestimmung von Iodat und Iodid in einer Bodenprobe aus Nordenham mittels IC

Die Bodenprobe aus Nordenham wurde aus einer Tiefe zwischen 5 – 10 cm genommen. Die Partikel besaßen einen Durchmesser von ≤ 2 mm. Eine eingewogene Masse der Bodenprobe wurde mit zwei Methoden extrahiert. Die Durchführungen sind in den folgenden Abschnitten erläutert.

3.2.1 Partielle Extraktion einer Bodenprobe aus Nordenham

Die partielle Extraktion der Bodenprobe erfolgte nach einem Artikel von Maoyi Luo et al. (2013) [7]. Die Extraktion teilte sich in drei Schritte auf. Nach jedem Extraktionsschritt wurde die wässrige Phase mit einer Zentrifuge vom Boden getrennt. Anschließend wurde der Boden mit 50 g deionisiertem Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen eines Extraktionsschrittes wurden vereinigt.

Im ersten Schritt wurden 10 g der getrockneten und gesiebten Bodenprobe eingewogen. Als Extraktionsmittel diente eine Natriumacetatlösung (1 M) mit 25 Volumenprozent Essigsäure und einem pH-Wert von 5. Zu 10 g Bodenprobe wurden 100 g Extraktionslösung zugegeben. Mittels Schüttler wurde lösliches Iodid und lösliches Iodat bei Raumtemperatur 4 Stunden lang extrahiert.

Für die Extraktion des organisch gebundenen Iods wurde im zweiten Schritt der Bodenrückstand der ersten Extraktion in 100 g einer Natriumhydroxidlösung (0,3 M) für 8 Stunden bei einer Temperatur von 80 °C extrahiert. Dazu wurde das Gefäß an einer senkrecht stehenden, sich rotierenden Plattform in einem Trockenschrank befestigt (siehe Abbildung 7).

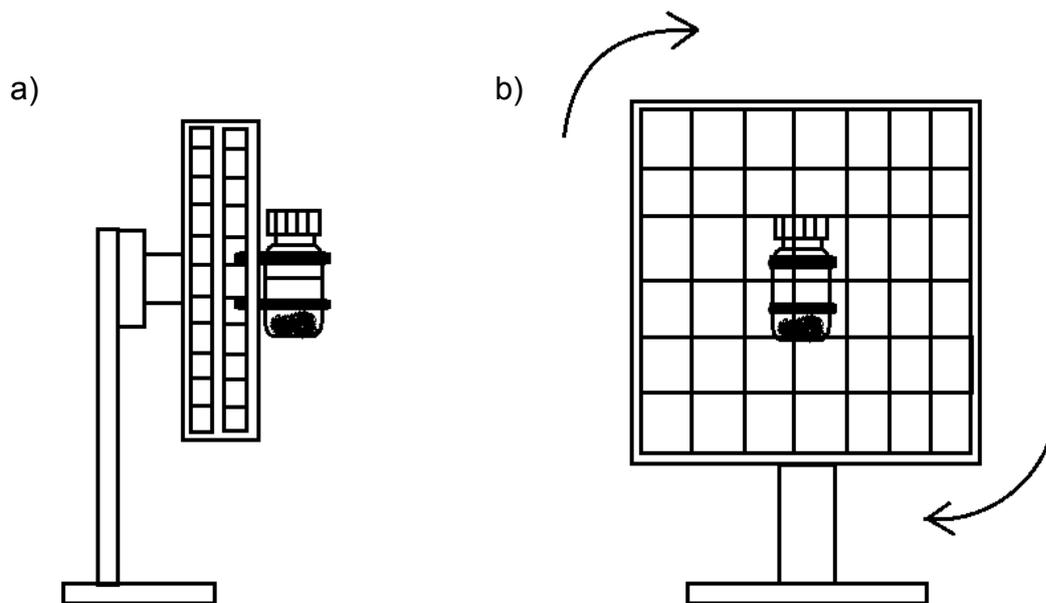


Abbildung 6: Schematische Darstellung der sich rotierenden Plattform zur Extraktion. a) Seitenansicht, b) Frontansicht der sich rotierenden Plattform.

Nach der Extraktion wurde der Trockenschrank ausgeschaltet, sodass sich das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen konnte. Die Extraktionslösung wurde anschließend abdekantiert und filtriert. Durch Zugabe von 45 mL einer 12,5%igen NaClO-Lösung enthielt die Extraktionslösung einen Massenanteil von ca. 3 % NaClO. Anschließend wurde die wässrige Phase wieder an der rotierenden Plattform im Trockenschrank platziert und über Nacht bei 60 °C gemischt.

Im dritten Schritt wurde der Bodenrückstand des zweiten Schrittes in einer Lösung von $(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ (0.04 M) mit 25 Volumenprozent Essigsäure aufgenommen und ebenfalls bei einer Temperatur von 80 °C acht Stunden lang extrahiert. Dabei sollte das Iod aus den Metalloxiden freigesetzt werden. Analog zu Schritt zwei wurde die rotierende Plattform (siehe Abbildung 6) verwendet. Im

Abstand von zwei Stunden wurden 0,1 mL einer Natriumhydrogensulfidlösung (1 M) hinzugegeben, um die Oxidation von I^- und I_2 zu unterbinden.

Der Ablauf der gesamten partiellen Extraktion ist in Abbildung 7 als Fließdiagramm dargestellt.

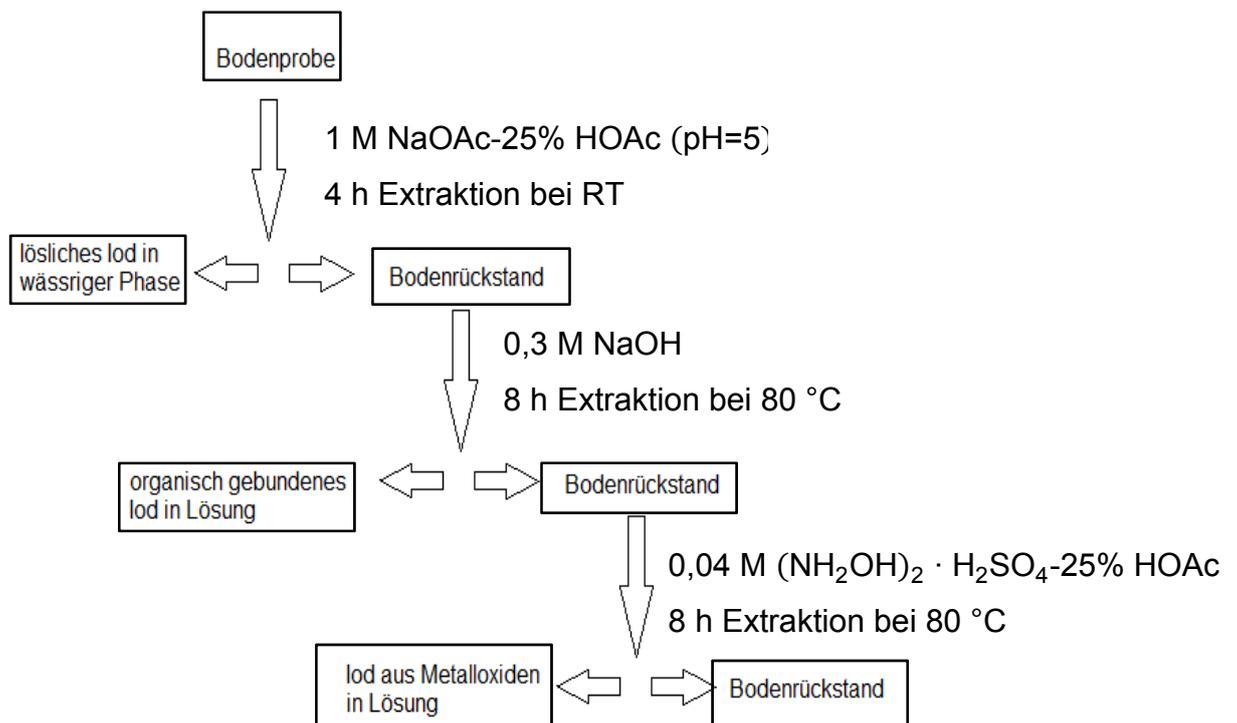


Abbildung 7: Fließdiagramm zu den Extraktionsschritten der partiellen Extraktion.

Die wässrigen Phasen der Extraktionsschritte wurden nach Filtration für die IC-Messungen verwendet.

3.2.2 Extraktion der Bodenprobe aus Nordenham mit deionisiertem Wasser

Für die Extraktion wurden 10 g der Bodenprobe eingewogen und in 100 g deionisiertem Wasser suspendiert. Die Extraktion der Bodenprobe geschah in Schraubdeckelgläsern mit einem Volumen von 200 mL, die 24 Stunden lang auf

einem Schüttler platziert waren. Anschließend konnte die wässrige Phase mittels Zentrifugation vom Boden abgetrennt werden. Nach dem Abdekantieren und Filtern der wässrigen Phase konnte diese anschließend mittels IC gemessen werden.

3.2.3 Messung der Extraktionslösungen mittels IC

Tabelle 3: Messreihenfolgen für die Extraktionslösung des ersten Schritts der partiellen Extraktion.

Messreihe	zugegebenes I^- (ppb)	V(Stamm 3) (mL)	V(Extraktionlösung) (mL)	V_{ges} (mL)
1	0	0	$0,5 \pm 0,005$	$5 \pm 0,03$
	$39,96 \pm 1,64$	$2 \pm 0,03$	$0,5 \pm 0,005$	$5 \pm 0,03$
	$59,94 \pm 1,76$	$3 \pm 0,03$	$0,5 \pm 0,005$	$5 \pm 0,03$
	$79,92 \pm 1,88$	$4 \pm 0,03$	$0,5 \pm 0,005$	$5 \pm 0,03$
Messreihe	zugegebenes I^- (ppm)	V(Stamm 2) (mL)	V (Extraktionlösung) (mL)	V_{ges} (mL)
2	0	0	$0,1 \pm 0,003$	$5 \pm 0,03$
	$0,999 \pm 0,028$	$0,5 \pm 0,005$	$0,1 \pm 0,003$	$5 \pm 0,03$
	$1,998 \pm 0,048$	$1 \pm 0,006$	$0,1 \pm 0,003$	$5 \pm 0,03$
	$2,997 \pm 0,074$	$1,5 \pm 0,01$	$0,1 \pm 0,003$	$5 \pm 0,03$
	$4,00 \pm 0,13$	$2 \pm 0,03$	$0,1 \pm 0,003$	$5 \pm 0,03$
	$5,00 \pm 0,15$	$2,5 \pm 0,03$	$0,1 \pm 0,003$	$5 \pm 0,03$
	$5,99 \pm 0,17$	$3 \pm 0,03$	$0,1 \pm 0,003$	$5 \pm 0,03$
	$6,99 \pm 0,19$	$3,5 \pm 0,03$	$0,1 \pm 0,003$	$5 \pm 0,03$
	$7,99 \pm 0,20$	$4 \pm 0,03$	$0,1 \pm 0,003$	$5 \pm 0,03$
	$8,99 \pm 0,22$	$4,5 \pm 0,03$	$0,1 \pm 0,003$	$5 \pm 0,03$

Die zu messenden Proben wurden in 5 mL-Röhrchen angesetzt und im Autosampler platziert. Nach dem Start erfolgten die Probennahmen und die Messungen automatisch. Anschließend erfolgte die Auswertung der gespeicherten Messdaten. Die Extraktionslösung aus dem ersten Schritt der partiellen Extraktion wurde zweimal mittels Standard-Additions-Verfahren gemessen, um den Gehalt an I^- zu ermitteln. Für die Zugabe von I^- wurden Standardlösungen „Stamm 2“ und „Stamm 3“ verwendet. Der Ansatz der beiden Standardlösungen befindet sich im Anhang in Tabelle 28. Die Messreihenfolgen der beiden Messreihen sind in Tabelle 3 dargestellt. Die zweite Extraktionslösung wurde analog zu der ersten gemessen.

3.3 Messungen von Iodid in Anwesenheit verschiedener Anionen

Um die Störungen durch andere Anionen auf die Bestimmung von Iodid zu untersuchen, wurde mit Natriumsulfat, Natriumbromid, Natriumchlorid, Natriumhydrogensulfat und einem I^- -Kalibrierstandard eine Probe angesetzt. Mittels Standard-Additions-Verfahren wurde der Massenanteil an Iodid in der Lösung ermittelt. Die Messreihenfolge und die zugegebenen Massenanteile an Iodid zu der Probenlösung sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Messreihenfolge der Standard-Additions-Messung mit Störionen.

Probe	Zusatz I^- (ppb)	V(Stamm 3)* (mL)	V(Probe)** (mL)	V_{ges} (mL)
1	0	0	0.5 ± 0.005	5 ± 0.03
2	10.06 ± 0.04	0.5 ± 0.005	0.5 ± 0.005	5 ± 0.03
3	20.13 ± 0.08	1 ± 0.006	0.5 ± 0.005	5 ± 0.03
4	30.19 ± 0.12	1.5 ± 0.01	0.5 ± 0.005	5 ± 0.03
5	40.3 ± 0.16	2 ± 0.03	0.5 ± 0.005	5 ± 0.03
6	50.3 ± 0.20	2.5 ± 0.03	0.5 ± 0.005	5 ± 0.03

*Stamm 3 mit $w(I^-) = 100.6 \pm 0.4$ ppb; **Probe mit $w(I^-) = 506 \pm 45$ ppb.

Jede Probe wurde dreifach gemessen und die erhaltenen Peaks mit Hilfe der Software „Chromeleon 7“ ausgewertet. Die Mittelwerte der Peakflächen wurden anschließend in einer Exceltabelle gegen den zugegebenen Massenanteil aufgetragen, um mit der Ausgleichsfunktion den Gehalt an I⁻ in der Probe zu berechnen.

3.4 Messungen am ICP-OES

Das verwendete Spektrometer war ein iCAP 6000 der Firma ThermoFisher mit einem Autosampler. Der verwendete Zerstäuber war ein Mira-Mist Zerstäuber. Für die Standards wurden zum Autosampler passende, verschleißbare Plastikröhrchen mit einem Gesamtvolumen von 50 mL verwendet. Alle Standards und Proben wurden mittels Dreifachbestimmung gemessen. Das Programm berechnete dabei automatisch den Mittelwert der drei Messwiederholungen. Vor jeder Probenmessung wurden Standards gemessen und Kalibriergeraden aufgenommen, die anschließend zur Berechnung der Massenanteile der Proben verwendet wurden. Die Kalibrierfunktionen, die Nachweisgrenzen und die Bestimmungsgrenzen wurden durch das Messprogramm automatisch ermittelt und ausgegeben. Die Leistung des Plasmas blieb bei allen Messungen bei 1150 W. Vor dem Starten einer Messung wurde das Plasma gezündet und mindestens 60 Minuten brennen gelassen, um eine Stabilisierung zu erreichen.

3.4.1 Methodenentwicklung für die Quantifizierung von Iod

Im ersten Schritt der Entwicklung wurden eine Blindprobe und sechs I⁻-Standards (25 ppb – 150 ppb) angesetzt. Aliquote dieser Standards dienten zusätzlich als Proben. Die beiden Emissionslinien bei 178 und 183 nm dienten als Messsignal. Anhand der berechneten Peaks der ersten Messung mussten Peakkorrekturen durchgeführt werden. Dabei wurden die genauen Positionen der Peakmaxima und des Untergrunds festgelegt. Nach der Speicherung der optimalen Einstellungen konnten diese für weitere Messungen übernommen werden.

Im zweiten Schritt wurden weitere Emissionslinien des Iods für eine Quantifizierung getestet. Von der Linie bei 183 nm dienten beide Ordnungen {484} und

{485} als Messsignale. Zusätzlich kamen die Linien bei 206, 258, 307, 516, 524, 533, 534, 546, 562, 661, 746, 804, 824 und 839 nm dazu. Für die Messung wurden eine Blindprobe und neun I^- -Standards (75 ppb – 400 ppb) verwendet. Analog zum ersten Schritt wurden Aliquote der Standards als Proben gemessen.

Mit den beiden Ordnungen {484} und {485} der Linie bei 183 nm wurden Kalibriergeraden für I^- und IO_3^- aufgenommen und die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen berechnet. Dazu wurden zehn Standards (50 ppb – 500 ppb) von I^- und IO_3^- angesetzt und gemessen.

Als weitere Untersuchung wurden eine Blindprobe und neun I^- -Standards (100 ppb – 500 ppb) dreimal nacheinander gemessen. In jedem Messdurchgang wurden drei identische I^- -Proben (300 ppb – 400 ppb) gemessen. Die Kalibriergraden, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen jedes Messdurchganges wurden dabei erhalten und verglichen. Durch diese Messungen sollte die Reproduzierbarkeit untersucht werden.

3.4.2 Einfluss des Hilfgasstroms auf die Messergebnisse

Um die Auswirkungen unterschiedlicher Hilfgasströme auf die Messergebnisse zu testen wurden drei I^- -Standards (100 ppb — 200 ppb) und zwei I^- -Proben (150 ppb) angesetzt. Die Messungen erfolgten anschließend bei Hilfgasströmen von $0,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ und bei $1,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

3.4.3 Erfassung des Gerätedrifts

Um den Drift des ICP-OES zu erfassen wurde ein I^- -Standard (400 mL, 200 ppb) angesetzt. Dieser Standard wurde auf acht Plastikröhrchen verteilt und an dem ICP-OES direkt hintereinander gemessen. Die Lösung jedes Röhrchens wurde zwölfmal gemessen.

3.5 Offline-Kopplung von IC und ICP-OES

Das Ziel dieser Durchführung war das Auffangen von zwei Fraktionen nach der Trennung mittels IC und anschließender Quantifizierung mit dem ICP-OES. Dazu wurde eine Probe mit Massenanteilen von 200 ppm an I^- und IO_3^- hergestellt. Nach der Trennung durch die IC wurden beide Fraktionen manuell in zwei verschiedenen Gefäßen aufgefangen. Dazu wurde der Verbindungsschlauch zwischen Trennsäulenausgang und dem Leitfähigkeitsdetektor abgeschraubt. Die aufgefangenen Fraktionen wurden auf 40 mL mit deionisiertem Wasser aufgefüllt und anschließend an der ICP-OES quantifiziert. Die erwarteten Massenanteile in den Fraktionen betragen 300 ppb, sodass eine Blindprobe und fünf Kalibrierstandards ($w(I^-) = 100 \text{ ppb} - 500 \text{ ppb}$) angesetzt wurden.

3.6 Online-Kopplung IC-ICP-OES

Für die Online-Kopplung wurden zunächst die zuvor in getrennten Räumen stehenden Geräte an einen gemeinsamen Arbeitsplatz gebracht. Der nächste Schritt war die Verbindung der Geräte miteinander. Dafür wurde eine direkte Verbindung des Säulenausgangs des IC mit dem Eingang des Mira-Mist Zerstäubers am ICP-OES hergestellt. Dadurch konnte das Elutionsmittel direkt in den Zerstäuber geleitet werden. Durch die Verbindung der beiden Systeme war der Zugang zum Suppressor der IC offen. Um das System zu schließen, wurde die Pumpe der ICP-OES verwendet. Somit konnte deionisiertes Wasser in den Suppressor gepumpt werden, sodass das System geschlossen blieb.

Um die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen zu erhalten, wurden Kalibriergeraden mit Hilfe von angesetzten Standards aufgenommen und ausgewertet. Die Standards wurden in den 5 mL-Röhrchen des IC-Autosamplers angesetzt. Die kontinuierlichen Messungen wurden manuell am ICP-OES gestartet. Das Starten der Messungen geschah bei Injektion der Probe am IC. Die Berechnungen erfolgten mit den Formeln (11) – (16). Es wurden Kalibriergeraden mit beiden Probenschleifen (25 μL und 100 μL) aufgenommen. Die Ordnungen {484} und {485} der Emissionslinie bei 183 nm wurden als Messsignale für die Auswertung eingesetzt.

Die Messmethode des ICP-OES wurde für die Online-Kopplung angepasst. Die Verwendung einer kontinuierlichen Messung und nur eine Messwiederholung pro Messwert waren die durchgeführten Änderungen. Zu Beginn lag die Integrationszeit bei 5 Sekunden. Die folgenden Messungen erfolgten bei einer Integrationszeit von 60 Sekunden.

In weiteren Untersuchungen wurde das Trennprogramm am IC verkürzt und die Integrationszeit am ICP-OES variiert, um optimale Ergebnisse zu erhalten.

Zur Senkung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen des IC-ICP-OES kamen Messungen mit Anreicherungen und Messungen mit einer 100 µL Probenschleife zum Einsatz.

Zur Optimierung der Signale wurde die Integrationszeit variiert. Die getesteten Zeiten lagen zwischen 15 und 60 Sekunden.

4 Ergebnisse

4.1 IC-Messungen

4.1.1 Kalibriergeraden für Iodid und Iodat

Zehn Kalibrierstandards (1 – 11 ppb) wurden aus I^- - und IO_3^- -Standardlösungen (100 ppb) angesetzt. Die Einwaagen der Kaliumsalze und die tatsächlichen Massenanteile der Ionen sind im Anhang in Tabelle 29 und Tabelle 30 zusammengefasst. Die Mittelwerte der gemessenen Peakflächen der Dreifachbestimmungen und die tatsächlichen Massenanteile beider Ionen in den Kalibrierstandards sind im Anhang in Tabelle 31 dargestellt.

Das IO_3^- zeigte bei einem Massenanteil von $w(\text{IO}_3^-) = 1$ ppb keinen messbaren Peak, sodass der erste Messpunkt der Kalibriergeraden des IO_3^- bei $w(\text{IO}_3^-) = 2$ ppb lag. Bei der Messung lag die zeitliche Differenz der Elutionszeiten der Peaks von I^- und IO_3^- bei 7 Minuten. In der folgenden Abbildung 8 ist ein gemessenes Chromatogramm einer wässrigen Lösung von I^- und IO_3^- aus der Tabelle 31 dargestellt.

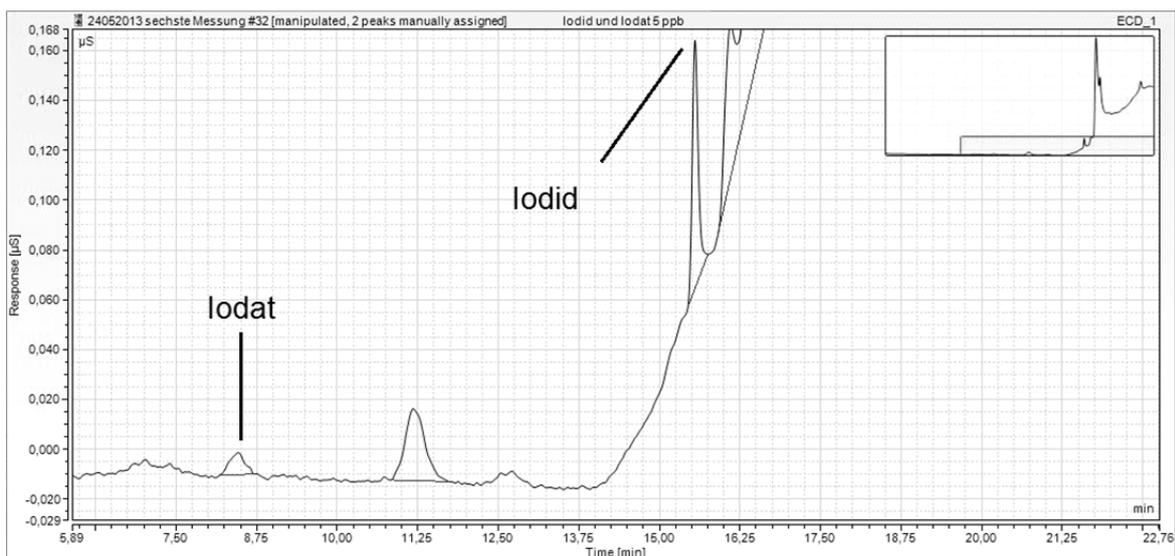


Abbildung 8: Chromatogramm von Iodid und Iodat mit einem Massenanteil von jeweils 5 ppb in deionisiertem Wasser, Injektionszeit 60 s, Messprogramm aus der Tabelle 2.

Die Kalibriergeraden wurden durch Auftragung der Peakflächen gegen die Massenanteile an I^- und IO_3^- erhalten. In der folgenden Abbildung 9 sind Kalibriergeraden inklusive ihrer Funktionen und Korrelationskoeffizienten dargestellt.

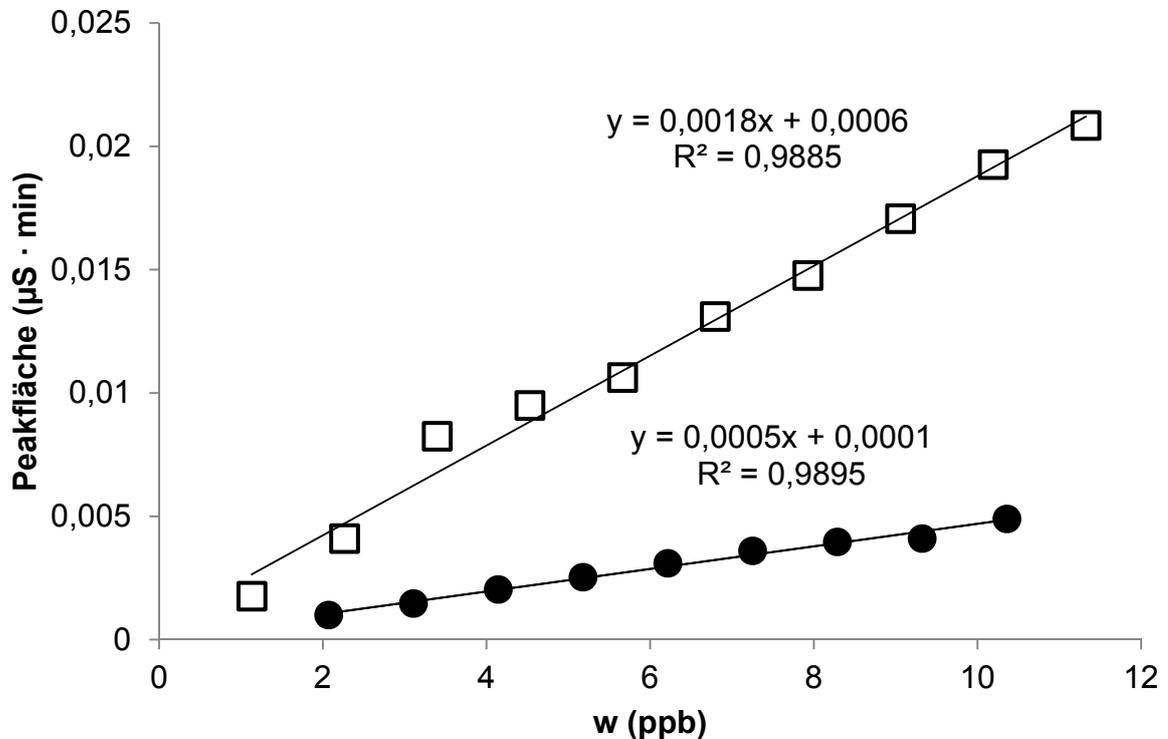


Abbildung 9: IC-Kalibriergeraden für Iodid (□) und Iodat (●) mit Ausgleichsfunktionen und Korrelationskoeffizienten.

4.1.2 Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Iodid und Iodat

Die Berechnung erfolgte nach der Kalibriergeradenmethode (siehe Formeln (11) – (16)). In Tabelle 5 sind die verwendeten Parameter und die berechneten Grenzen zusammengefasst.

Es ergaben sich sehr niedrige Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für I^- und IO_3^- in wässriger Lösung, wobei IO_3^- bei beiden Grenzen ungefähr doppelt so hohe Werte aufwies. Damit ist es möglich, mit Hilfe der IC I^- ab einem Massenanteil

von $w(\text{I}^-) = 2,85$ ppb und IO_3^- ab einem Massenanteil von $w(\text{IO}_3^-) = 4,96$ ppb in deionisiertem Wasser zu quantifizieren.

Tabelle 5: Parameter zur Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von Iodid und Iodat.

Parameter	I^-	IO_3^-
$t_{f,\alpha}^*$	1,86	1,89
s_y ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)	0,000758	0,000334
a ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)	0,0005	0,0001
Δa ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)	0,00171	0,00083
y_{krit} ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)	0,00221	0,00093
\bar{x} (ppb)	6,228	6,215
$Q_x = \sum(x_i - \bar{x})^2$ (ppb ²)	105,801	64,372
$Q_y = \sum(y_i - \hat{y}_i)^2$ ($(\mu\text{S} \cdot \text{min})^2$)	$4,60 \cdot 10^{-6}$	$7,81 \cdot 10^{-7}$
x_{NG} (ppb)	0,95	1,65
x_{BG} (ppb)	2,85	4,96

*Mit $\alpha = 0,05$ und $f = n - 2$, wobei $n(\text{I}^-) = 10$ und $n(\text{IO}_3^-) = 9$ sind.

4.1.3 Messung bei Anwesenheit von Störionen

In deionisiertem Wasser konnten sehr niedrige Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für I^- und IO_3^- erreicht werden. Bei Anwesenheit von anderen Anionen wie Sulfat (SO_4^{2-}), Bromid (Br^-), Chlorid (Cl^-) und Hydrogencarbonat (HCO_3^-) wird die Quantifizierung beeinträchtigt. Es wurde eine wässrige Lösung aus Natriumsalzen der oben genannten Anionen und Natriumiodid (NaI) hergestellt. Die Einwaagen und die Massenanteile der Anionen sind im Anhang in Tabelle 32 zusammengefasst.

Aus der Lösung wurden Proben für eine Messung nach dem Standard-Additions-Verfahren vorbereitet. Dazu wurde immer die gleich Menge an Probenlösung mit unterschiedlich großen zugegebenen Mengen an I^- versetzt. Als Standard für die

Zugabe von I^- wurde die I^- -Standardlösung „Stamm 3“ verwendet. Der Ansatz und der Massenanteil von „Stamm 3“ sind im Anhang in Tabelle 33 dargestellt.

Mit der Probenlösung (P), der I^- -Standardlösung „Stamm 3“ und deionisiertem Wasser wurden die Proben für das Standard-Additions-Verfahren angesetzt. Die verwendeten Volumina und die resultierenden gesamten Massenanteile an I^- in den Proben sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Volumina der Probelösung und der Standardlösung „Stamm 3“ in den gemessenen Proben mit dem gesamten Massenanteil an Iodid.

Probe + w(I^-)	V(P) (mL)	V(Stamm 3) (mL)	V _{ges} (mL)	w _{ges} (I^-) (ppb)
P + 0 ppb	0,5 ± 0,005	0	5 ± 0,03	50,6 ± 5,3
P + 10 ppb	0,5 ± 0,005	0,05 ± 0,0005	5 ± 0,03	60,5 ± 5,3
P + 20 ppb	0,5 ± 0,005	0,1 ± 0,0008	5 ± 0,03	70,7 ± 5,3
P + 30 ppb	0,5 ± 0,005	0,15 ± 0,0033	5 ± 0,03	80,2 ± 5,3
P + 40 ppb	0,5 ± 0,005	0,2 ± 0,0035	5 ± 0,03	90,0 ± 5,4
P + 50 ppb	0,5 ± 0,005	0,25 ± 0,0038	5 ± 0,03	99,9 ± 5,4
P + 60 ppb	0,5 ± 0,005	0,3 ± 0,0040	5 ± 0,03	109,8 ± 5,4
P + 70 ppb	0,5 ± 0,005	0,35 ± 0,0043	5 ± 0,03	119,6 ± 5,4
P + 80 ppb	0,5 ± 0,005	0,4 ± 0,0045	5 ± 0,03	129,5 ± 5,4
P + 90 ppb	0,5 ± 0,005	0,45 ± 0,0048	5 ± 0,03	139,3 ± 5,4
P + 100 ppb	0,5 ± 0,005	0,5 ± 0,005	5 ± 0,03	149,2 ± 5,4

Die Massenanteile aller Anionen in den Probenlösungen ohne die hinzugegebene Menge an I^- aus der I^- -Standardlösung „Stamm 3“ sind im Anhang in Tabelle 34 aufgeführt. Zwischen jeder Probe wurde deionisiertes Wasser gemessen, um Memoryeffekte zu verhindern. In der folgenden Abbildung 10 sind die Chromatogramme von deionisiertem Wasser und den Proben aus Tabelle 6 dargestellt. Der Fokus wurde auf den Zeitabschnitt des I^- -Peaks gelegt.

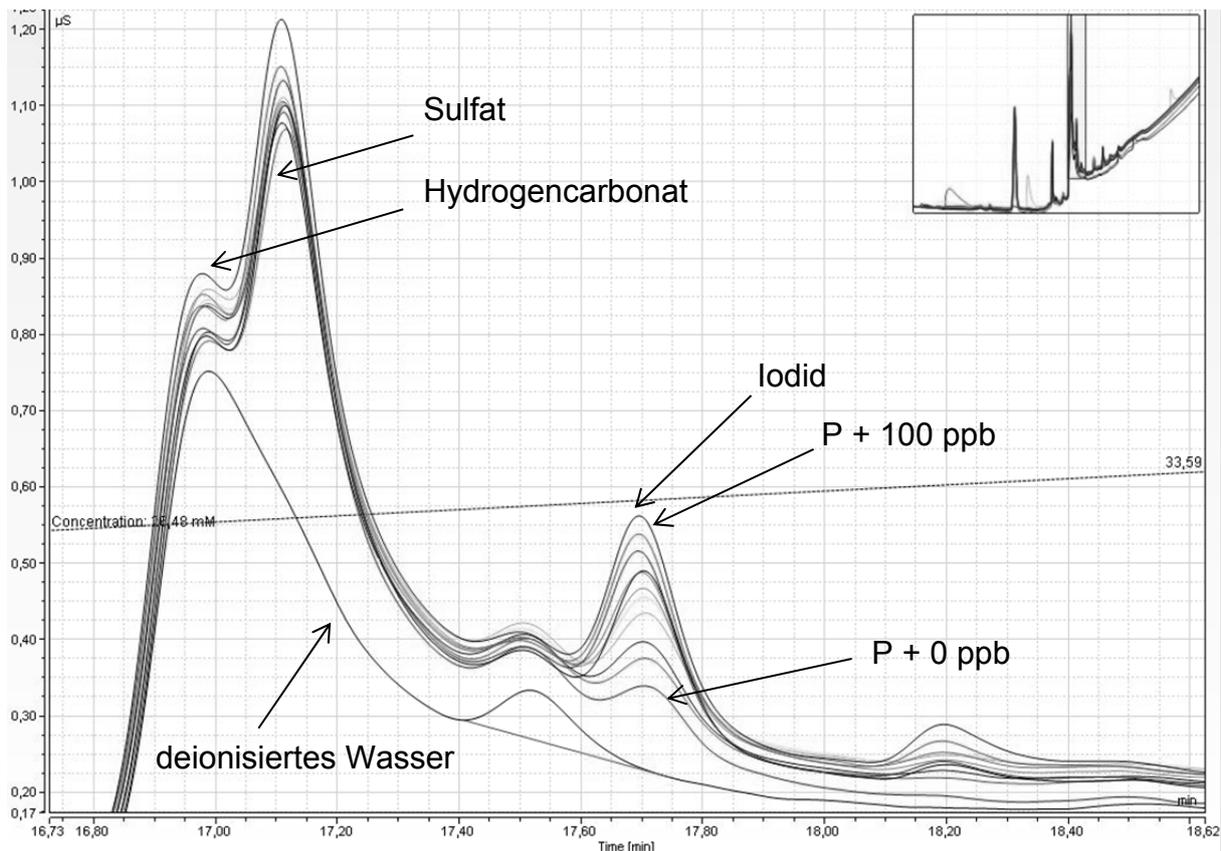


Abbildung 10: Chromatogramme der Proben aus Tabelle 6.

Es ist klar zu erkennen, dass der I^- -Peak an der Schulter des Sulfatpeaks auftaucht und mit höherem Massenanteil größer wurde. Die berechneten Peakflächen der Chromatogramme sind in Tabelle 35 im Anhang zusammengefasst. Um den Massenanteil an I^- in der Probe zu berechnen, wurden die Peakflächen gegen den zugegebenen Massenanteil an I^- aufgetragen. Die Auftragung und die Ausgleichsfunktion mit dem Korrelationskoeffizienten sind in Abbildung 11 dargestellt. Mit Hilfe der Funktion der Kalibriergeraden konnte der Massenanteil an I^- in der Probe berechnet werden. Dazu wurde die Funktion $y = 0$ gesetzt und nach x aufgelöst. Der berechnete Massenanteil an Iodid in der Probe lag bei $w(I^-) = 25$ ppb. Damit wich der gemessene vom tatsächlichen Wert $w_{\text{tats.}}(I^-) = 50,61$ ppb um 50,6 % ab. Das lag vermutlich daran, dass der I^- -Peak als Schulterpeak auftauchte. Damit wurde eine korrekte Quantifizierung des I^- durch Störionen verhindert.

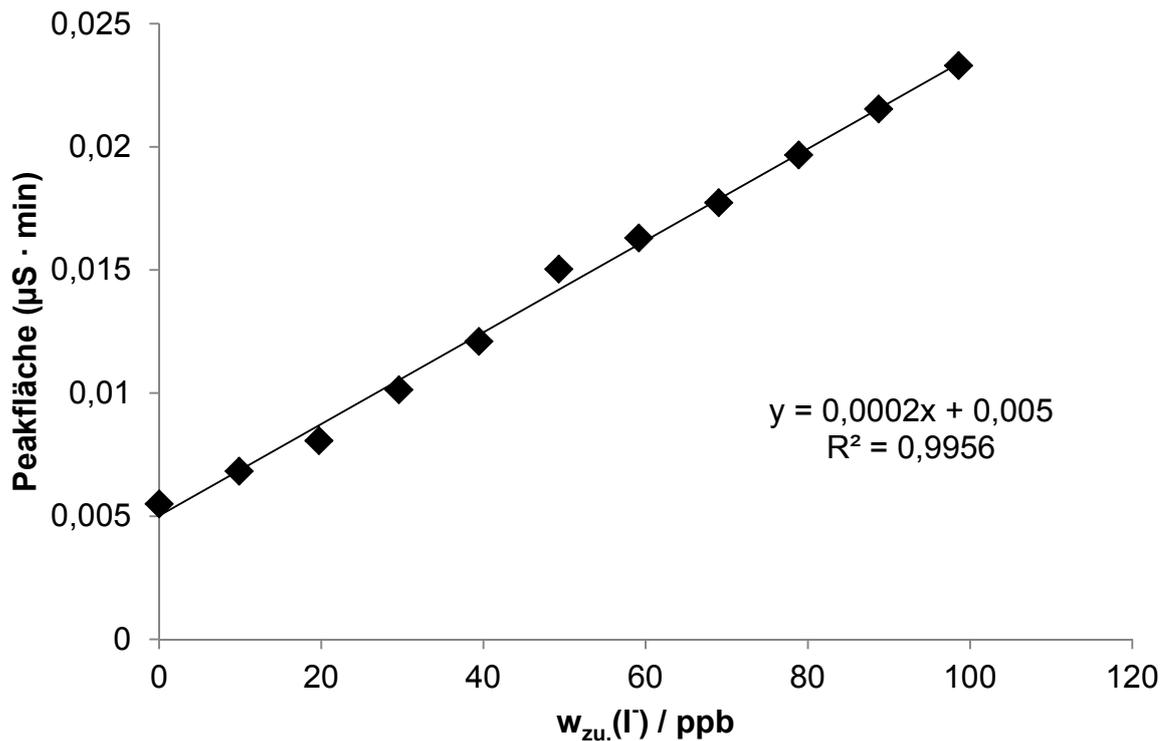


Abbildung 11: Kalibriergerade mit Funktion und Korrelationskoeffizient der Standard-Addition.

4.1.4 Messungen von Iodid mittels IC nach partieller Extraktion

Lösung aus dem ersten Schritt der partiellen Extraktion

Bei der partiellen Extraktion wurden mehrere Extraktionsschritte durchgeführt. Die Extraktionslösungen wurden anschließend über das Standard-Additions-Verfahren mittels IC gemessen. Im Anhang in Tabelle 36 sind die Proben der Messung mit den zugegebenen Massenanteilen an I^- zusammengefasst. Die Einwaagen und der Massenanteil der Standardlösung „Stamm 2“ sind im Anhang in Tabelle 37 zu finden. In der folgenden Abbildung 12 sind die Chromatogramme von deionisiertem Wasser, einer I^- -Standardlösung und der gemessenen Proben aus Tabelle 36 dargestellt.

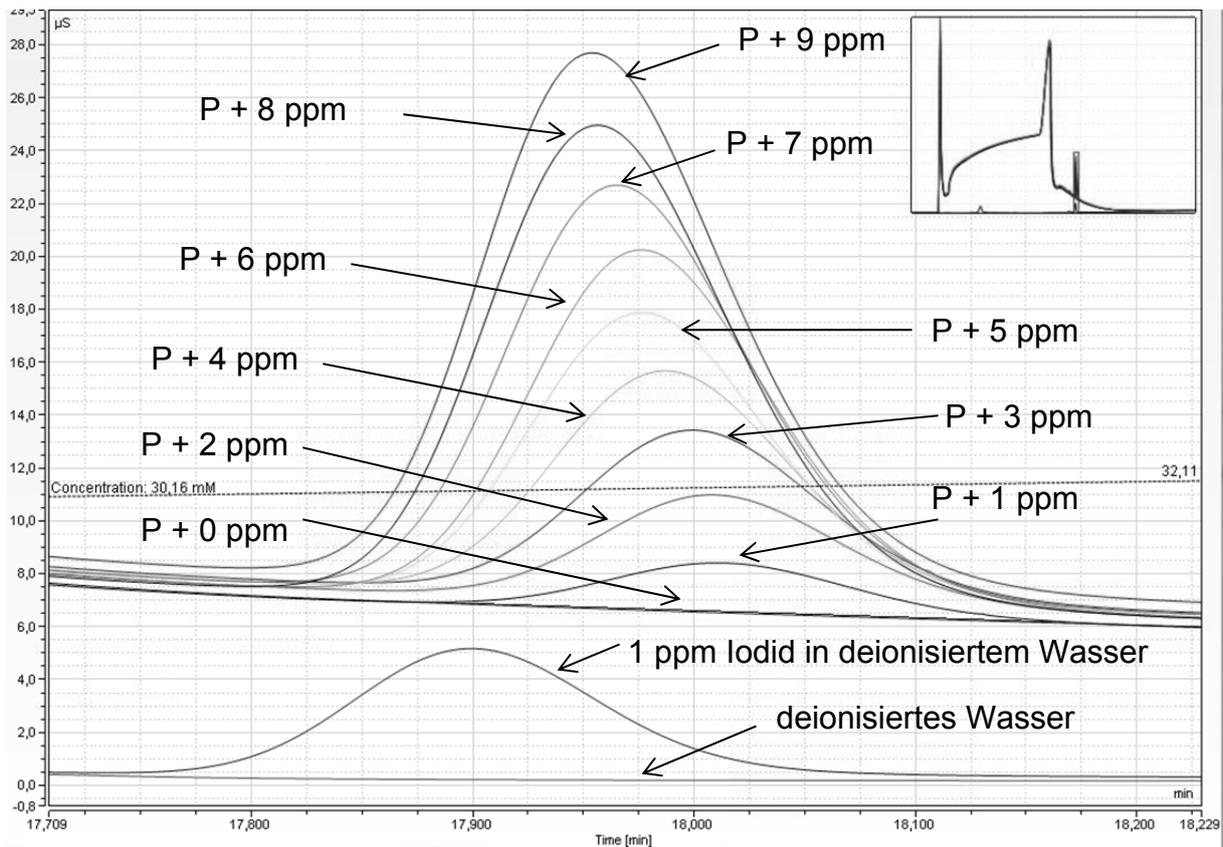


Abbildung 12: Chromatogramme von deionisiertem Wasser, einer Iodid-Standardlösung (1 ppm) und den Proben aus Tabelle 36.

In den Chromatogrammen der Proben, zu denen I^- -Standard zugegeben wurde, zeigte sich ein deutlicher I^- -Peak. Dieser Peak fehlte bei der gemessenen Probe ohne Zugabe von I^- -Standard. Damit konnte in der Extraktionslösung des ersten Extraktionsschrittes kein I^- nachgewiesen werden.

Lösung aus dem zweiten Schritt der partiellen Extraktion

Analog zur der Messung der Extraktionslösung aus dem ersten Schritt der partiellen Extraktion wurde die Messung der Extraktionslösung aus dem zweiten Schritt der partiellen Extraktion durchgeführt. Die verwendete Stammlösung „Stamm 2“ ist dabei die gleiche, die in der Messung zuvor verwendet wurde. Die Proben der Messung sind in Tabelle 7 und die Chromatogramme in Abbildung 13 zusammengefasst.

Tabelle 7: Proben zur Bestimmung des Iodid-Gehaltes in der wässrigen Phase aus dem zweiten Schritt der partiellen Extraktion des Bodens aus Nordenham mit dem zugegebenen Massenanteil w_{zu} an Iodid.

Probe	V (Extr.) (mL)	V(Stamm 2) (mL)	V_{ges} (mL)	$w_{zu}(I^-)$ (ppm)
P + 0 ppm	$0,1 \pm 0,003$	0	$5 \pm 0,03$	0
P + 1 ppm	$0,1 \pm 0,003$	$0,5 \pm 0,005$	$5 \pm 0,03$	$1,00 \pm 0,16$
P + 2 ppm	$0,1 \pm 0,003$	$1 \pm 0,006$	$5 \pm 0,03$	$1,998 \pm 0,25$
P + 3 ppm	$0,1 \pm 0,003$	$1,5 \pm 0,01$	$5 \pm 0,03$	$2,997 \pm 0,39$
P + 4 ppm	$0,1 \pm 0,003$	$2 \pm 0,03$	$5 \pm 0,03$	$3,996 \pm 0,86$
P + 5 ppm	$0,1 \pm 0,003$	$2,5 \pm 0,03$	$5 \pm 0,03$	$4,995 \pm 0,92$
P + 6 ppm	$0,1 \pm 0,003$	$3 \pm 0,03$	$5 \pm 0,03$	$5,994 \pm 0,99$
P + 7 ppm	$0,1 \pm 0,003$	$3,5 \pm 0,03$	$5 \pm 0,03$	$6,993 \pm 1,1$
P + 8 ppm	$0,1 \pm 0,003$	$4 \pm 0,03$	$5 \pm 0,03$	$7,992 \pm 1,1$
P + 9 ppm	$0,1 \pm 0,003$	$4,5 \pm 0,03$	$5 \pm 0,03$	$8,991 \pm 1,2$

In Abbildung 13 war keine Veränderung in den Chromatogrammen nach Zugabe von I^- zu erkennen. Die Chromatogramme blieben konstant, trotz unterschiedlich großer Zugaben an I^- . Damit konnte anhand der Messung keine Angabe zum Gehalt an I^- in der Extraktionslösung aus dem zweiten Schritt der partiellen Extraktion gemacht werden. Da die IC-Messungen der Extraktionslösungen keine Ergebnisse lieferten, wurden an dieser Stelle die Untersuchungen der Extraktionslösungen abgebrochen.

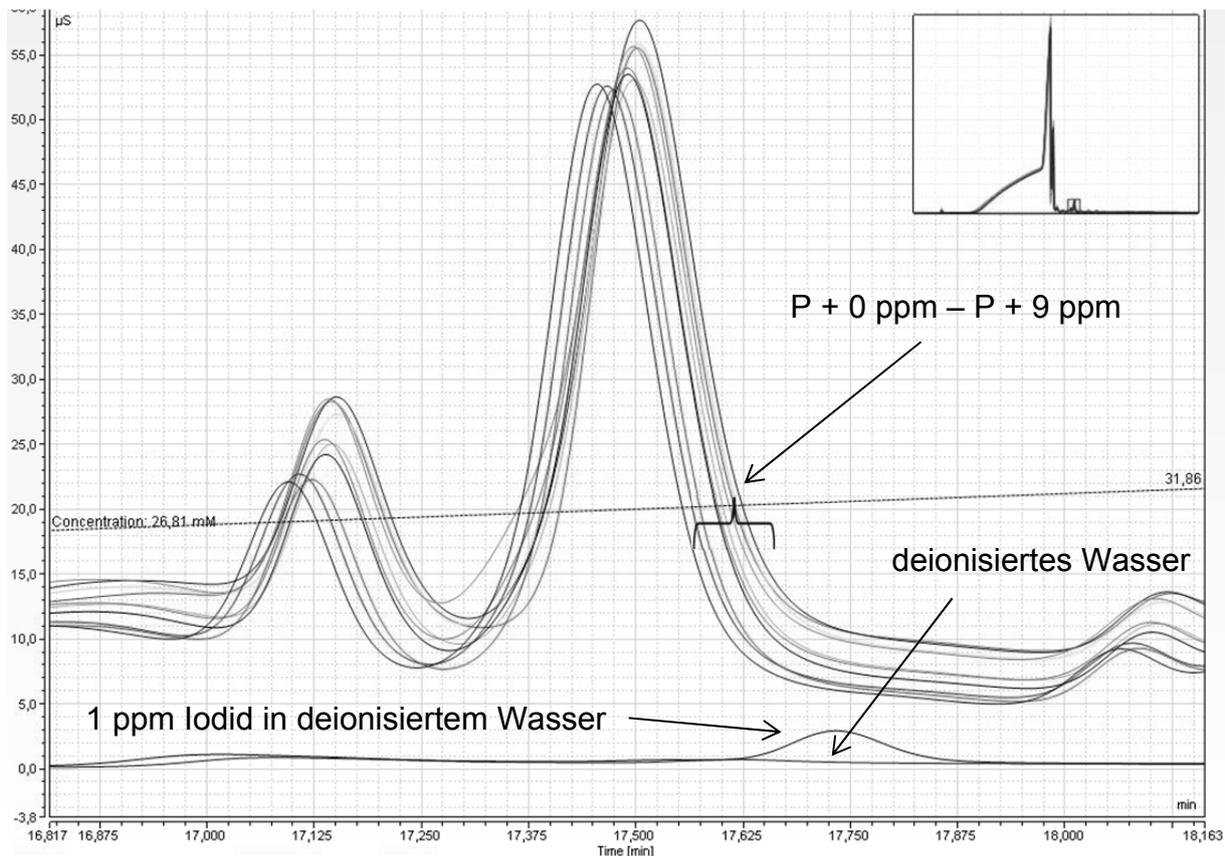


Abbildung 13: Chromatogramme von deionisiertem Wasser, einer Iodid-Standardlösung und den Proben aus Tabelle 7.

4.1.5 Messung von Iodid und Iodat nach Extraktion mit deionisiertem Wasser

Nachdem in den Extraktionslösungen der partiellen Extraktion kein I^- nachgewiesen werden konnte, wurde die gleiche Bodenprobe aus Nordenham mit deionisiertem Wasser 24 Stunden lang mit einem Schüttler extrahiert. Die Extraktionslösung wurde anschließend mittels Standard-Additions-Verfahren gemessen. Die Peakflächen und dazugegebenen Massenanteile der Proben sind im Anhang in Tabelle 38 zusammengefasst. Durch Auftragen der gemessenen Peakflächen gegen die zugegebenen Massenanteile w_{zu} an I^- und IO_3^- wurden für beide Ionen Kalibriergerade mit linearen Ausgleichsfunktionen erstellt. Die erhaltenen Kalibriergeraden sind in der folgenden Abbildung 14 dargestellt.

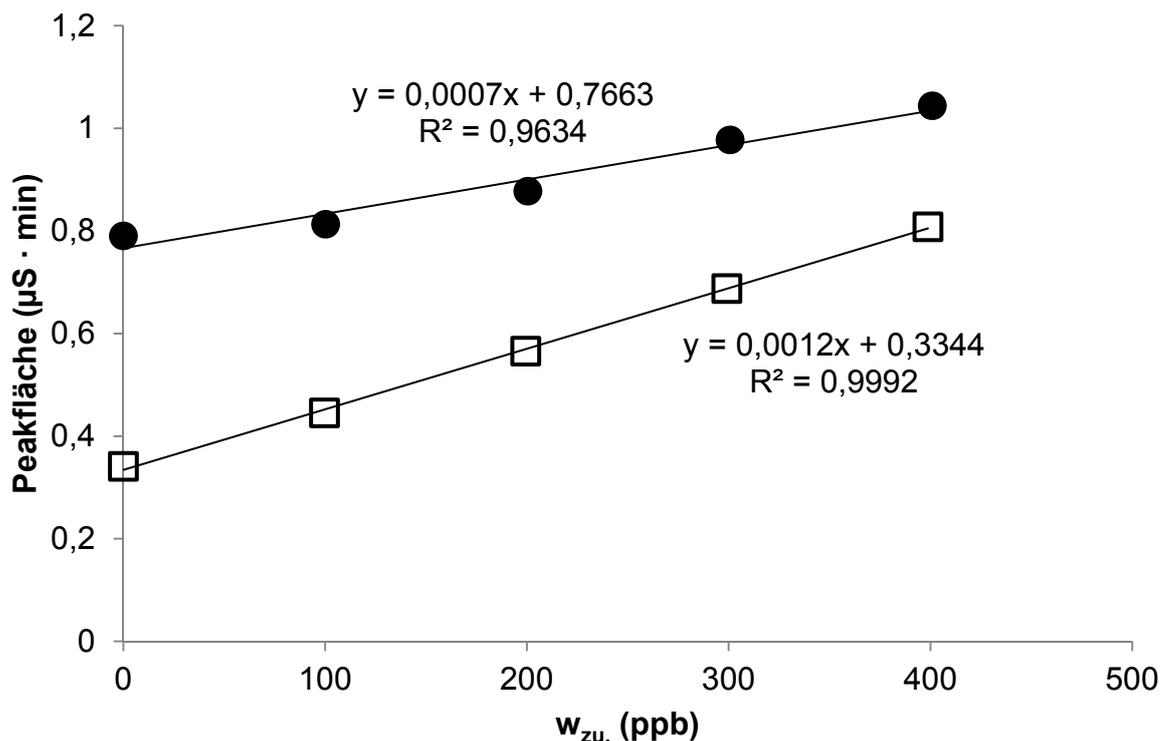


Abbildung 14: Kalibriergeraden von Iodid (□) und Iodat (●) nach dem Standard-Additions-Verfahren.

Mit Hilfe der erhaltenen Ausgleichfunktionen der Kalibriergeraden konnten die enthaltenen Massenanteile an I^- und IO_3^- berechnet werden. Die berechneten Massenanteile beziehen sich dabei auf die Masse des deionisierten Wassers mit dem der Boden extrahiert wurde. Durch die Umrechnung der Werte auf die eingewogene Masse der Bodenprobe, konnten die Massenanteile im Boden berechnet werden. Die Einwaagen von Boden, deionisiertem Wasser nach der Extraktion und die Massenanteile beider Ionen sind in der folgenden Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Berechnete Massenanteile an Iodid und Iodat in 83 g wässriger Extraktionslösung (w_{Extr}) und in 10 g Bodenprobe (pH = 5,4) (w_{Boden}) mit den dazugehörigen Einwaagen der Bodenprobe und der Extraktionslösung.

Ion	w_{Extr} (ppb)	w_{Boden} (ppb)
I^-	279 ± 15	2317 ± 126
IO_3^-	1095 ± 11	9104 ± 92

Der gesamte Massenanteil an Iod in der Bodenprobe aus Nordenham, der extrahiert werden konnte, lag bei $w_{\text{ges}}(\text{I}) = 11,42 \pm 0,22$ ppm. Vorherige ICP-MS-Messungen zum Gesamtgehalt an Iod haben einen Wert von $w_{\text{ges}}(\text{I}) = 12,2 \pm 0,7$ ppm ergeben [7]. Der größte Massenanteil an Iod in der Bodenprobe ist demnach in löslicher Form als I^- und IO_3^- gebunden.

4.2 ICP-OES-Messungen

4.2.1 Messung von Iodid für die Methodenentwicklung

Aufnahme von Kalibriergeraden mit Iodid

In der vorbereitenden Messung wurden die Linien bei 178 und 183 nm verwendet. Die Messreihenfolge der Standards und die Massenanteile an I^- sind im Anhang in Tabelle 39 zusammengefasst. Aliquote der Kalibrierstandards dienen zusätzlich als Proben. Die gemessenen Kalibriergeraden für beide Emissionslinien sind in Abbildung 15 dargestellt.

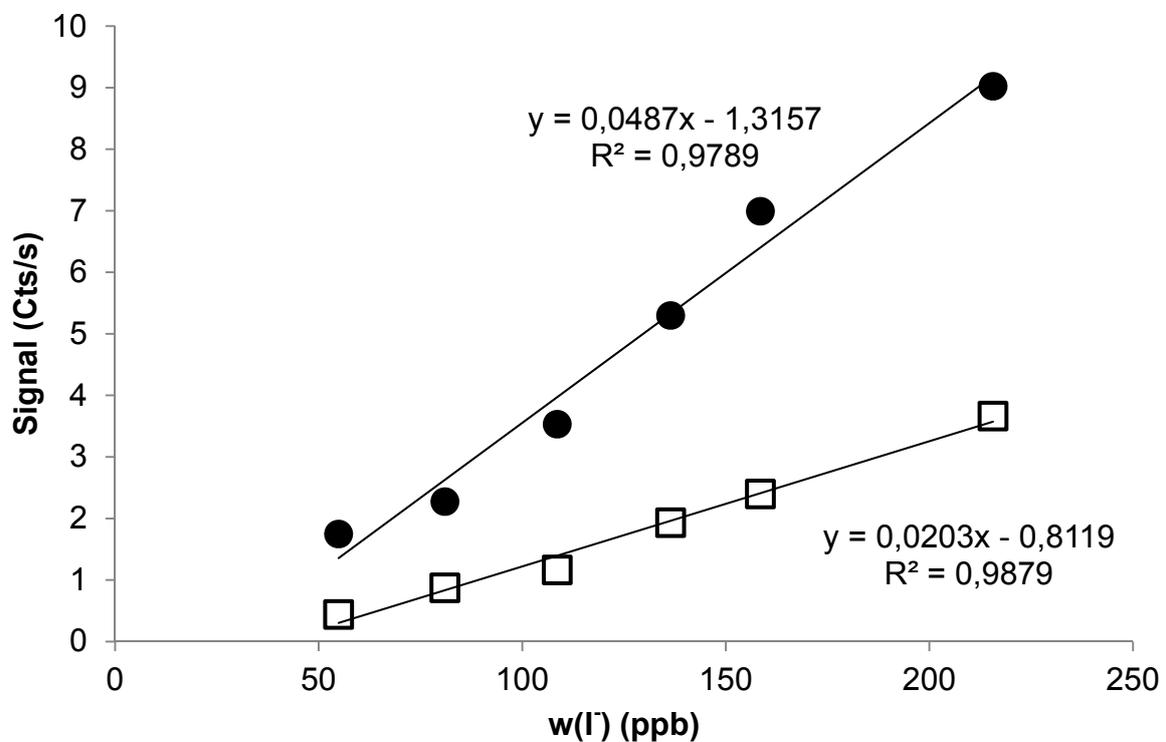


Abbildung 15: Kalibriergeraden für Iodid mit den Emissionslinien bei 183 nm (●) und bei 178 nm (□).

Die Software berechnete über beide Kalibriergeraden die Massenanteile in den Proben (Pr.1 – Pr.6). Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Vergleich der gemessenen Massenanteile an Iodid in den gemessenen Proben (Pr.1 – Pr.6) mit den tatsächlich enthaltenen Massenanteilen.

Lösung	tatsächlicher w	gemessener	gemessener
	(ppb)	w(178 nm) (ppb)	w(183 nm) (ppb)
Pr.1	54,9 ± 0,2	88 ± 11	54 ± 10
Pr.2	81,0 ± 0,3	96 ± 14	79 ± 13
Pr.3	108,6 ± 0,4	161 ± 15	115 ± 15
Pr.4	136,4 ± 0,5	230 ± 16	152 ± 5
Pr.5	158,5 ± 0,6	294 ± 26	171 ± 12
Pr.6	215,6 ± 0,9	413 ± 17	236 ± 4

Die Ergebnisse der beiden Emissionslinien zeigten zunächst stark abweichende Werte für die gemessenen Proben. Während die Linie bei 183 nm näher an den tatsächlichen Massenanteilen lag, wichen die Ergebnisse der Linie bei 178 nm sehr stark nach oben ab. Die stark abweichenden Ergebnisse lagen vor allem daran, dass die Wellenlängen der Linien leicht verschoben waren, sodass das ICP-OES nicht in den Peakmaxima maß, sondern etwas verschoben neben den Peaks. Aus diesem Grund musste nach der durchgeführten Messung eine Peakjustierung durchgeführt werden, sodass das Spektrometer bei folgenden Messungen im Peakmaximum der Emissionslinie messen sollte. Trotz Peakjustierung konnte die Linie bei 178 nm nicht für eine Quantifizierung von Iodid verwendet werden, da die Messwerte von den tatsächlichen Massenanteilen zu stark abwichen (siehe Tabelle 9). Für den großen Messbereich wurden daher die beiden Ordnungen {484} und {485} der Linie bei 183 nm ausgewählt.

Messungen mit alternativen Linien des Iod-Spektrums

Zusätzlich zu der ausgewählten Emissionslinie bei 183 nm {484} und {485} wurden weitere Emissionslinien für eine Quantifizierung von Iod getestet. Die Linien

bei 206, 258, 307, 516, 524, 533, 534, 546, 562, 661, 746, 804, 824 und 839 nm wurden zusätzlich für die Quantifizierung von Iod verwendet. Die zusätzlichen Emissionslinien lieferten keine messbaren Peaks, sodass sie nicht für eine Quantifizierung eingesetzt werden konnten.

Reproduzierbarkeit von Messungen

Die Reproduzierbarkeit wurde durch drei aufeinander folgende Messungen getestet, wobei eine Blindprobe, neun Kalibrierstandards (100 ppb – 500 ppb) und drei Proben (300 ppb – 400 ppb) gemessen wurden. Für die Auswertung der Messungen wurde die Linie bei 183 nm gewählt. Beide Ordnungen {484} und {485} der Linie wurden verwendet. Die Messwerte der Kalibrierstandards sind im Anhang in Tabelle 40 zusammengefasst.

Nach der ersten Messung wurde die Untergrundkorrektur über die Software optimal eingestellt. Die Bedingungen der drei Messungen waren identisch. Die Software bestimmte die Parameter der Kalibriergeraden automatisch. In der folgenden Tabelle 10 sind diese zusammengefasst.

Tabelle 10: Steigungen, y-Achsenabschnitte, Korrelationskoeffizienten, Reststandardabweichung und die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Kalibriergeraden.

Linie	1. Messung		2. Messung		3. Messung	
	{484}	{485}	{484}	{485}	{484}	{485}
Steigung	0,0396	0,0097	0,0264	0,0134	0,0294	0,0143
y-Achsenabschnitt	-6,9453	-2,4723	-10,397	-3,114	-11,151	-2,7083
Korrelationskoeffizient	0,9938	0,985	0,9937	0,9959	0,9983	0,995
Reststandardabweichung	0,066	0,012	0,021	0,012	0,023	0,011
x_{NG}	8,5	21,8	12,4	22,3	11,8	21,7
x_{BG}	28,2	72,8	41,4	74,4	39,3	72,2

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen bei der Ordnung {484} waren bei allen drei Messungen niedriger als bei der Ordnung {485}. In der folgenden Tabelle 11 sind die tatsächlichen und gemessenen Massenanteile der drei Proben aus jeder der drei Messungen zusammengefasst.

Tabelle 11: Gemessenen Massenanteile an Iodid in den drei Messungen mit $\lambda = 183 \text{ nm}$ {484}.

	$w_{\text{tats.}}(\text{I}^-)$ (ppb)	$w_{\text{gem.}}(\text{I}^-)$ (ppb)		
		1. Messung	2. Messung	3. Messung
Probe 1	$304,9 \pm 1,2$	320 ± 4	294 ± 3	313 ± 6
Probe 2	$356,3 \pm 1,4$	396 ± 4	336 ± 29	341 ± 7
Probe 3	$407,2 \pm 1,6$	452 ± 6	443 ± 75	402 ± 2

Das ICP-OES lieferte nach der dritten Messung bessere Ergebnisse, als bei den beiden Messungen zuvor. Die Reproduzierbarkeit zwischen der 2. und 3. Messung waren deutlich besser. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass das Plasma bei der 2. und 3. Messung schon länger in Betrieb war und damit eine bessere Gleichgewichtseinstellung vorhanden war, als es bei der 1. Messung der Fall gewesen ist. Aus diesem Grund sollte das Spektrometer vor der Durchführung von Messungen mit Iod längere Zeit in Betrieb sein, obwohl die Angabe in der Betriebsanleitung eine Mindestzeit von 15 Minuten angibt, bevor eine Messung gestartet werden kann.

4.2.2 Messungen bei unterschiedlich hohen Hilfsgasströmen

Um den Einfluss des Hilfsgasstroms auf die Messwerte zu untersuchen, wurden Messungen mit identischen Standardlösungen bei unterschiedlich hohen Hilfsgasströmen durchgeführt. Dazu wurden eine Blindprobe, fünf Standardlösungen (100 ppb – 330 ppb) und drei Proben (160 ppb – 280 ppb) gemessen. Die Einwaagen und die tatsächlichen Massenanteile in den Standardlösungen und in den Proben sind im Anhang in Tabelle 41 zusammengefasst. Die Messung der Blindprobe, der fünf Standardlösungen und der drei Proben wurde viermal durchgeführt. Die erste und die vierte Messung wurden bei Hilfsgasströmen von $0,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ aufgenommen, während die zweite bei einem Hilfsgasstrom von $1,0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ und die dritte bei $1,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ gemessen wurden. Für die Auswertung wurde die Emissionslinie bei 183 nm {484} verwendet. Im Anhang in Tabelle 42 sind die gemessenen Signale der vier Kalibrationen zusammengefasst. Die

Auftragung der Messwerte aus der Tabelle 42 gegen $w(I^-)$ lieferte Kalibriergeraden für die vier durchgeführten Messungen. Die erhaltenen Kalibriergeraden sind in Abbildung 16 dargestellt. Die negativen Werte resultierten daraus, dass das Iodsignal als Schulter in einem Tal des Untergrundes ausgewertet werden mussten.

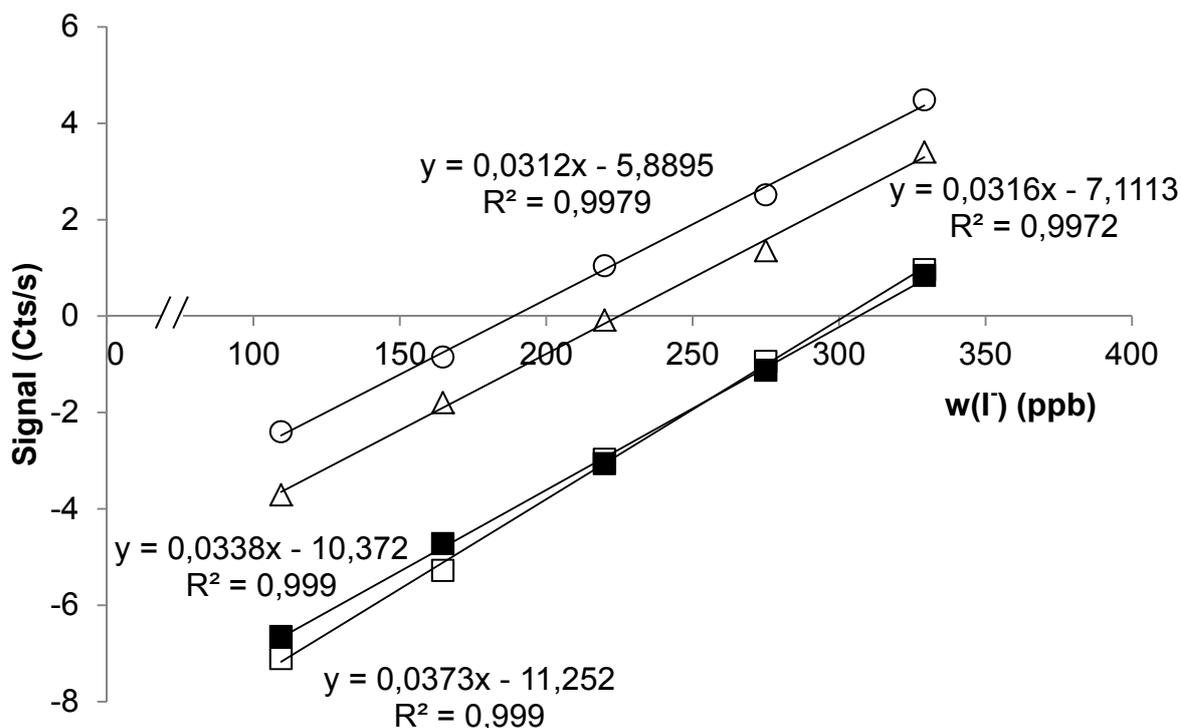


Abbildung 16: Kalibriergeraden von Iodid mit der Linie bei 183 nm {484} bei Hilfgasströmen von $0,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ (■, □), von $1,0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ (Δ) und von $1,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ (○).

Beim Vergleich der Kalibriergeraden fällt auf, dass der Korrelationskoeffizient bei einem Hilfgasstrom von $0,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ etwas besser war als bei $1,0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ und bei $1,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Nach jeder der vier Kalibrationen wurden die drei Proben (P1 – P3) gemessen. Die gemessenen und tatsächlichen Massenanteile an I^- sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Vergleich von gemessenen und tatsächlichen Massenanteilen w an Iodid in den drei gemessenen Proben.

Probe	$w(\text{I}^-)$ (ppb)				
	tatsächlich	Messung 1	Messung 4	Messung 2	Messung 3
P1	164 ± 1	176 ± 20	166 ± 8	156 ± 3	162 ± 13
P2	218 ± 1	227 ± 5	209 ± 18	214 ± 7	215 ± 4
P3	280 ± 1	306 ± 11	278 ± 8	279 ± 4	272 ± 3

Die Übereinstimmung zu den tatsächlichen Massenanteilen in den Proben ist vor allem bei den Messungen 3 und 4 deutlich besser als bei den Messungen 1 und 2, obwohl die Messungen 1 und 4 bei identischen Einstellungen gemessen wurden. Der einzige Unterschied lag darin, dass Messung 1 zu Beginn und Messung 4 am Ende durchgeführt wurde, was möglicherweise der Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse war. Es war keine nennenswerte Änderung der Ergebnisse durch die Änderung des Hilfsgasstromes festzustellen. Aber die Ergebnisse der Messungen 1 und 4 deuteten an, dass eine längere Wartezeit bei gezündetem Plasma nötig ist, um korrekte Messergebnisse zu erhalten.

4.2.3 Drift des ICP-OES

Um den Drift am ICP-OES zu untersuchen, wurde eine I^- -Standardlösung (200 ppb) angesetzt und auf acht Messröhrchen verteilt. Die Lösung aus jedem Röhrchen wurde zwölfmal gemessen. Im Anhang in Tabelle 43 sind die Messwerte zusammengefasst. Der tatsächliche Massenanteil an I^- in der gemessenen Lösung betrug $w(\text{I}^-) = 199$ ppb. Die Auftragung der Messwerte gegen die Messzeit lieferte für beide Ordnungen der Emissionslinie eine Visualisierung des Trends. In Abbildung 17 ist zu sehen, dass bei der Ordnung {484} die Messwerte kleiner wurden, während die Werte bei der Ordnung {485} anstiegen. Das Verhalten der beiden Ordnungen ist gegenläufig. Der Grund dafür ist, dass die Intensität einer Ordnung nach links und rechts vom Maximum abnimmt. Die Ordnungen {484} und {485} liegen nebeneinander und überlappen. Im Maximum der Ordnung {484} liegt gleichzeitig eine niedrige Intensität der Ordnung {485}. Eine Verschie-

bung sorgt dafür, dass der Fokus vom Maximum der Ordnung {484} zu einer niedrigeren Intensität wandert. Gleichzeitig wandert der Fokus aber auch von einer niedrigen Intensität der Ordnung {485} zu einer höheren. In beiden Fällen fanden ein leichter Anstieg und ein leichter Abfall der Werte nach ungefähr einer Stunde statt. Das Ergebnis bestätigte, dass das Plasma mindestens eine Stunde vor Beginn der ersten Messung gezündet werden sollte.

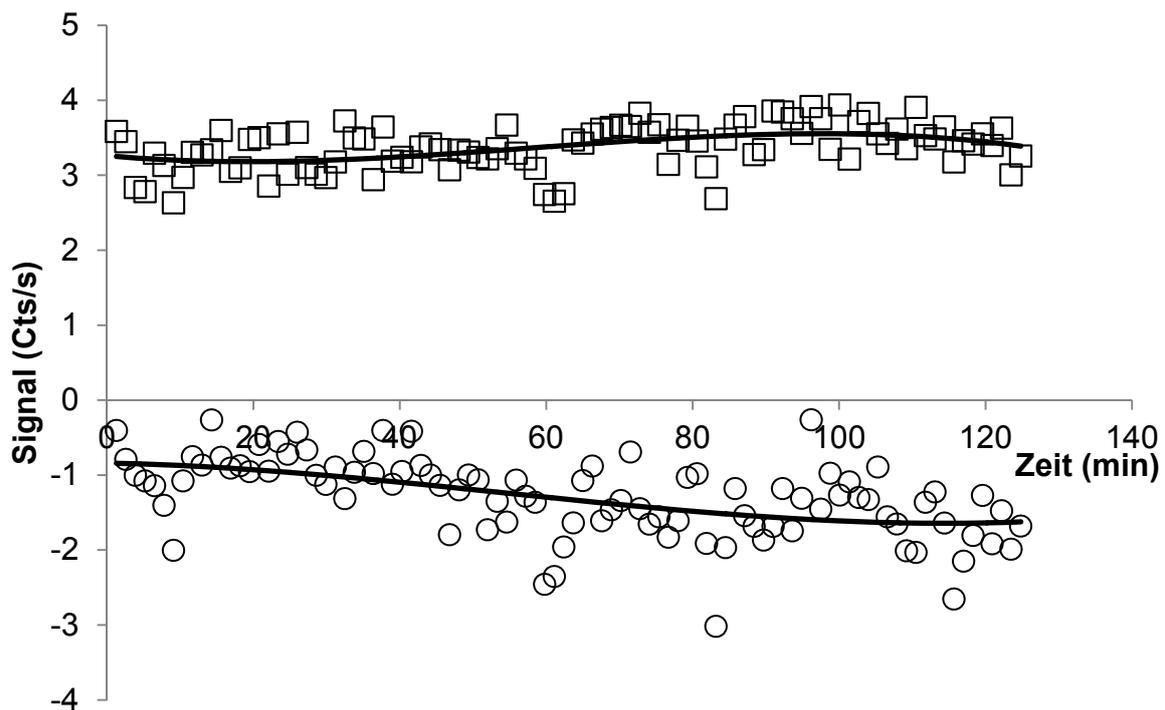


Abbildung 17: Trend der Messwert der Linie bei 183 nm {484} (○) und {485} (□) des ICP-OES in Abhängigkeit vom Messzeitpunkt.

4.2.4 Offline-Kopplung von IC mit ICP-OES

Nach der Trennung durch die IC wurden die Ionen manuell in zwei verschiedenen Fraktionen aufgefangen und anschließend separat am ICP-OES gemessen. Die Massenanteile an I^- und IO_3^- in den angesetzten Proben (Probenröhrchen IC) und in den aufgefangenen Fraktionen (Probengefäß ICP-OES) sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Massenanteile an Iodid und Iodat in den Probengefäßen der Offline-Kopplung IC-ICP-OES.

Ion	w(Probenröhrchen IC) (ppm)	w(Probengefäß ICP-OES) (ppb)
I ⁻	199,8 ± 0,8	374,6 ± 1,5
IO ₃ ⁻	198,2 ± 0,4	371,3 ± 0,7

Für die Quantifizierung von I⁻ und IO₃⁻ in den Fraktionen wurde eine Kalibriergerade mit fünf I⁻-Standards (100 ppb – 500 ppb) aufgenommen. Die angesetzten Standards sind im Anhang in Tabelle 44 zusammengefasst.

In Tabelle 14 sind die tatsächlichen und die gemessenen Massenanteile der beiden Fraktionen zusammengefasst.

Tabelle 14: Tatsächliche und gemessene Massenanteile der beiden Fraktionen.

Fraktion	tatsächlicher w (ppb)	gemessener w (ppb)
I ⁻	374,6 ± 1,5	417,1 ± 5,7
IO ₃ ⁻	371,3 ± 0,7	409,1 ± 5,7

Die gemessenen Massenanteile beider Ionen liegen höher als die berechneten Werte.

4.2.5 Online-Kopplung ICP-OES

Wie im experimentellen Teil beschrieben, wurden IC und ICP-OES direkt miteinander verbunden. Damit wurde die Lösung aus dem IC direkt in den Mira-Mist-Zerstäuber des ICP-OES geleitet. Die Proben wurden per Autosampler des IC injiziert. Bei der Injektion der Proben auf die Säule wurde manuell die kontinuierliche Messung am ICP-OES gestartet. Kalibrationen für I⁻ und IO₃⁻ konnten mit sechs Standards (25 ppm – 250 ppm) aufgenommen und ausgewertet werden. Die tatsächlichen Massenanteile der verwendeten Standards sind im Anhang in Tabelle 45 zusammengefasst. In Abbildung 18 sind die aufgenommenen Messkurven der Standards dargestellt.

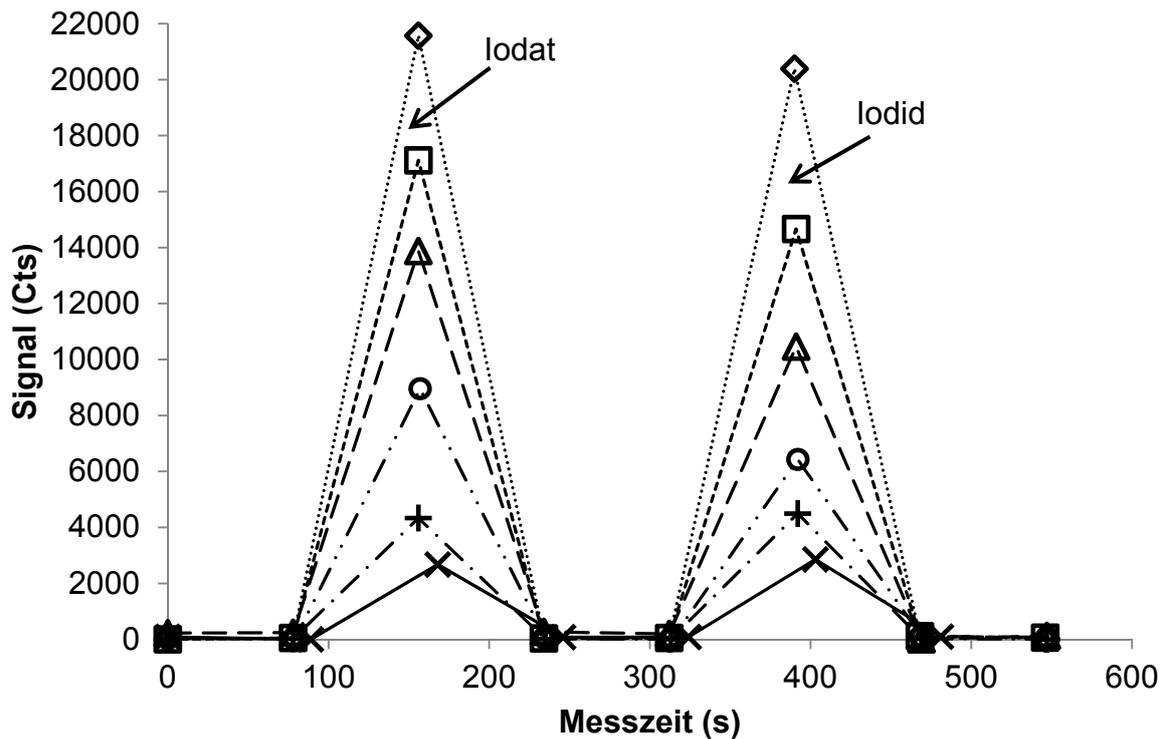


Abbildung 18: Messkurven der sechs Kalibrierstandards. \diamond 250 ppm, \square 200 ppm, Δ 150 ppm, \circ 100 ppm, $+$ 50 ppm, \times 25 ppm. Injektionszeit = 60 s, Integrationszeit = 60 s, Injektionsvolumen = 25 μ L, λ = 183 nm {484}.

Die mit Hilfe von Excel berechneten Peakflächen von I^- und IO_3^- wurden anschließend gegen die Massenanteile in den Standards aufgetragen, um die Kalibriergeraden für beide Ionen zu erhalten. Die Peakflächen sind im Anhang in Tabelle 46 und die Kalibriergeraden von I^- und IO_3^- in Abbildung 19 zusammengefasst.

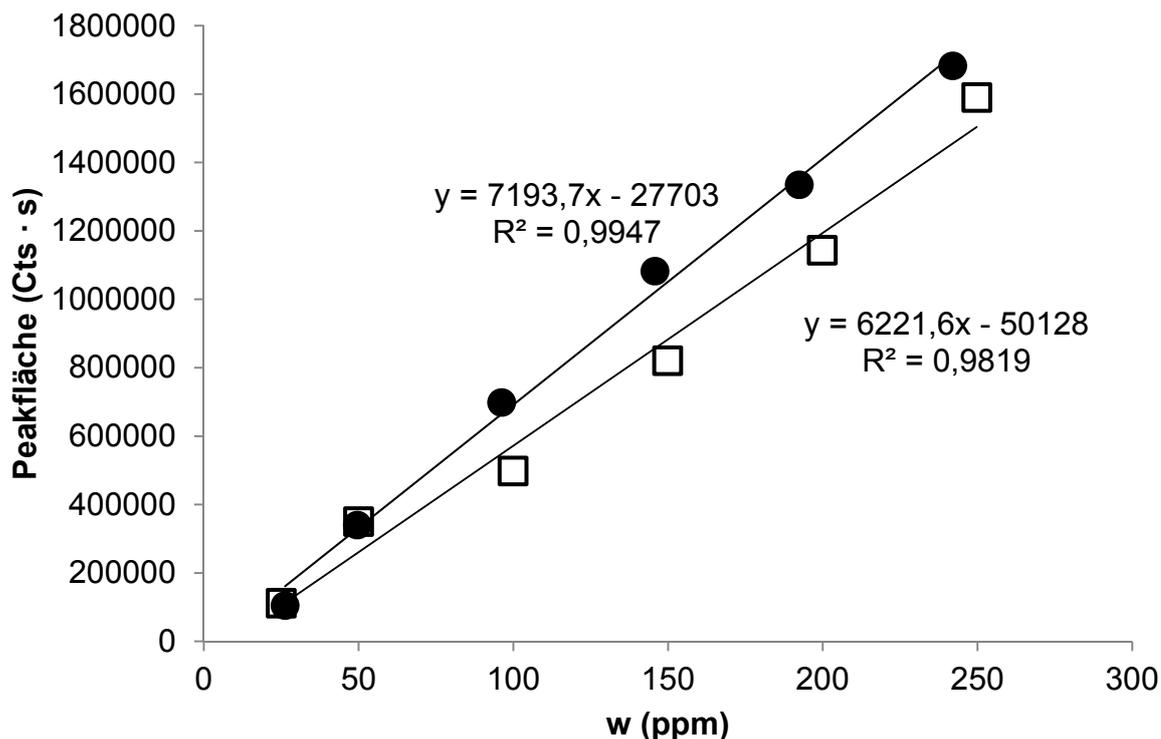


Abbildung 19: Kalibriergeraden für Iodid (□) und Iodat (●) mit der Online-Kopplung IC-ICP-OES, Injektionszeit = 60 s, Integrationszeit = 60 s, Injektionsvolumen = 25 µL, $\lambda = 183 \text{ nm}$ {484}.

Mit den Formeln (11) – (16) der Kalibriergeradenmethode konnten die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für I^- und IO_3^- berechnet werden. Die berechneten Grenzen und der verwendete t-Wert ($t_{f,\alpha}$) sind in der folgenden Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: t-Wert und die berechneten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Iodid und Iodat bei der Online-Kopplung mit einem Injektionsvolumen von 25 µL.

Parameter	Wert
$t_{f,\alpha}(\text{I}^-, \text{IO}_3^-)^*$	2,13
$x_{\text{NG}}(\text{I}^-)$	35,7 ppm
$x_{\text{NG}}(\text{IO}_3^-)$	18,5 ppm
$x_{\text{BG}}(\text{I}^-)$	107,1 ppm
$x_{\text{BG}}(\text{IO}_3^-)$	55,4 ppm

*Mit $f = n - 2$, $n = 6$, $\alpha = 0,05$.

Damit kann I^- bei den verwendeten Bedingungen erst ab einem Massenanteil von $w(\text{I}^-) = 107,1 \text{ ppm}$ und IO_3^- ab einem Massenanteil von $w(\text{IO}_3^-) = 55,4 \text{ ppm}$ quantifiziert werden.

Um die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen zu optimieren wurde versucht mit einer Anreicherung der Ionen auf der Säule zu arbeiten. Dazu wurde der Autosampler des IC auf drei Injektionen pro Probenröhrchen eingestellt. Die ersten zwei Injektionen wurden dabei jeweils isokratisch mit einer KOH-Konzentration im Eluenten von $0,01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ durchgeführt. Die Injektionszeit betrug dabei 60 Sekunden. Die Dauer eines Anreicherungs-schrittes lag bei drei Minuten. Nach der dritten Injektion erfolgte die Trennung. Die zeitlichen Abläufe und die KOH-Konzentration der beiden Anreicherungs-schritte und des Trennungsschrittes sind in der folgenden Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Zeitliche Verläufe der KOH-Konzentration bei der Anreicherung und anschließender Trennung von Iodid und Iodat.

Schritt	Zeit (min)	c(KOH) ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
Anreicherung	0 – 3	0,01
	0 – 4	5
Trennung	4 – 5	5 – 30
	5 – 9	30
	9 – 10	30 – 80

Es wurden zwei Probenröhrchen mit je 2,5 mL eines 100 ppm Standards von I^- und IO_3^- befüllt und gemessen. In Tabelle 17 sind die verwendeten 100 ppm Standards mit den Einwaagen und den Massenanteilen an I^- und IO_3^- zusammengefasst.

Tabelle 17: Einwaagen und Massenanteile von Iodid und Iodat in den angesetzten 100 ppm Standards und die Massenanteile der Stammlösungen.

Lösung	Einwaage Stamm (g)	m_{ges} (g)	$w(\text{I}^- \text{ bzw. } \text{IO}_3^-)$ (ppm)
100 ppm I^-	$10,06 \pm 0,01$	$100,07 \pm 0,01$	$100,43 \pm 0,4$
100 ppm IO_3^-	$3,47 \pm 0,01$	$100,28 \pm 0,01$	$100,87 \pm 0,2$
Lösung	$w(\text{I}^- \text{ bzw. } \text{IO}_3^-)$ (ppm)		
I^- Stamm	999 ± 4		
IO_3^- Stamm	2915 ± 6		

Vor der Anreicherung wurde zunächst eine einfache Trennung mit einer Probe (50 ppm an I^- und IO_3^-) durchgeführt, um später einen Vergleich zu der Anreicherung zu haben. Die Messkurve der Probe ist in Abbildung 20 und die Peakflächen sind in Tabelle 18 dargestellt.

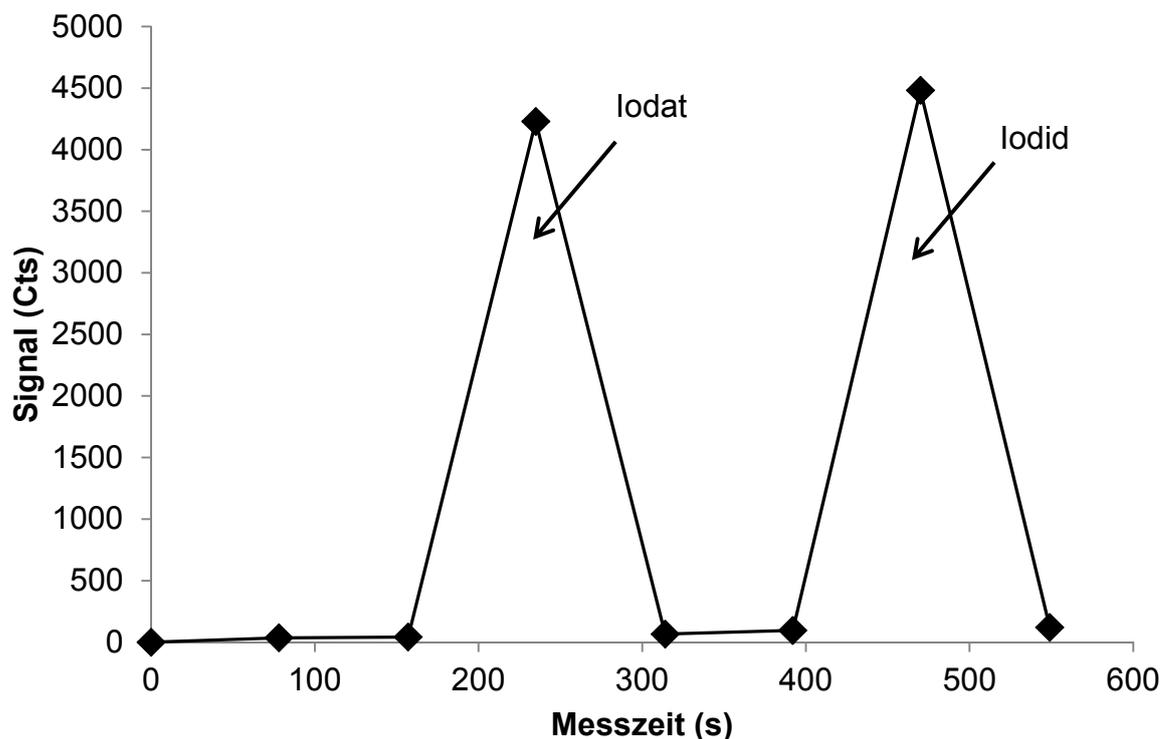


Abbildung 20: Einfache Trennung einer Proben mit 50 ppm Iodid und Iodat am IC-ICP-OES. 25 μL Probenschleife, 60 s Injektionszeit, Integrationszeit 60 s.

Tabelle 18: Massenanteile der gemessenen Probe und die berechneten Peakflächen von Iodid und Iodat.

Ion	w (ppm)	Peakfläche (Cts · s)
I ⁻	50,22 ± 0,2	332055
IO ₃ ⁻	50,44 ± 0,1	351837

Entsprechend der Massenanteile beider Ionen in der Probe besaßen auch die Peakflächen gleiche Größen. Damit hatte also die Trennung und Detektion beider Ionen funktioniert. Die nächste Messung erfolgte mit drei Anreicherungs-schritten vor der eigentlichen Trennung. Die kontinuierliche Messung an dem ICP-OES wurde dazu bei der Injektion des ersten Anreicherungs-schrittes gestartet, um zu kontrollieren, ob die Anreicherung funktioniert und das Iodat nicht vorzeitig die Säule passiert. In der folgenden Tabelle 19 ist die Reihenfolge der Messung dargestellt. Die Abbildung 21 zeigt die Messkurve und in Tabelle 20 sind die berechneten Peakflächen der Messkurve zusammengefasst.

Tabelle 19: Reihenfolge und Dauer der Schritte bei der Messung mit Anreicherung einer Probe mit 50 ppm Iodid und Iodat.

Schritt	Zeit (min)
Anreicherung	3
Anreicherung	3
Anreicherung	3
Trennung	10

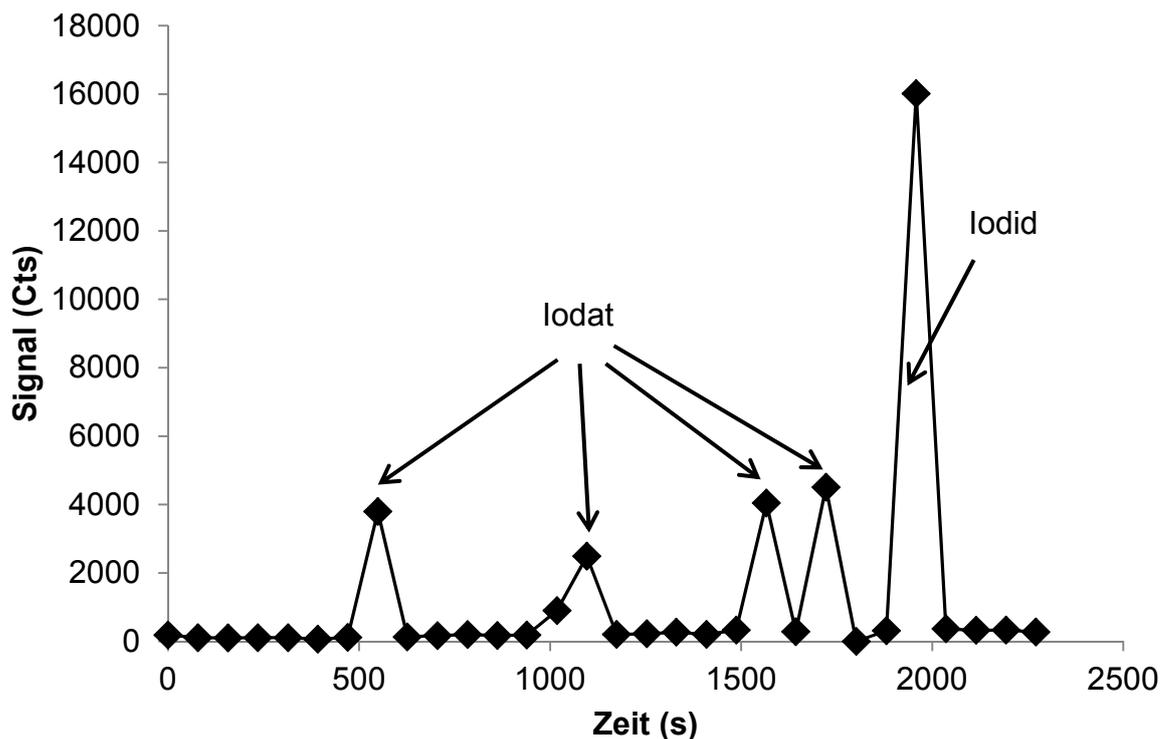


Abbildung 21: IC-ICP-OES Messung mit drei vorherigen Anreicherungs-schritten einer Probe mit 50 ppm Iodid und Iodat. 25 μL Probenschleife, 60 s Injektionszeit, Integrationszeit 60 s.

Tabelle 20: Peakflächen einer Probe mit 50 ppm Iodid und Iodat nach Anreicherung.

Ion	w (ppm)	Peakfläche (Cts · s)
IO_3^-	$50,44 \pm 0,1$	296244
	$50,44 \pm 0,1$	264420
	$50,44 \pm 0,1$	315432
	$50,44 \pm 0,1$	355974
I^-	$50,22 \pm 0,2$	1249092

Die Messkurve zeigt vier nahezu gleich große Peaks von IO_3^- und einen Peak der dem I^- zugeordnet werden konnte. Im Vergleich zur vorherigen einfachen Messung der Probe sind die Peaks des IO_3^- gleich groß geblieben. Die Peaks des IO_3^- der vier Injektionen sind also nacheinander am Detektor angelangt. Das I^- zeigte

nur einen Peak, der im Vergleich zur ersten Messung eine um den Faktor 3,8 größere Fläche besaß. Damit erfolgte eine Anreicherung von I^- .

In den folgenden Messungen wurde eine 100 μL Probenschleife verwendet. Auf diese Weise konnten größere Stoffmengen an I^- und IO_3^- auf die Säule gebracht werden, um die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen zu verbessern. Die aufgenommene Messkurve ist in Abbildung 22 und die berechneten Peakflächen in Tabelle 21 dargestellt.

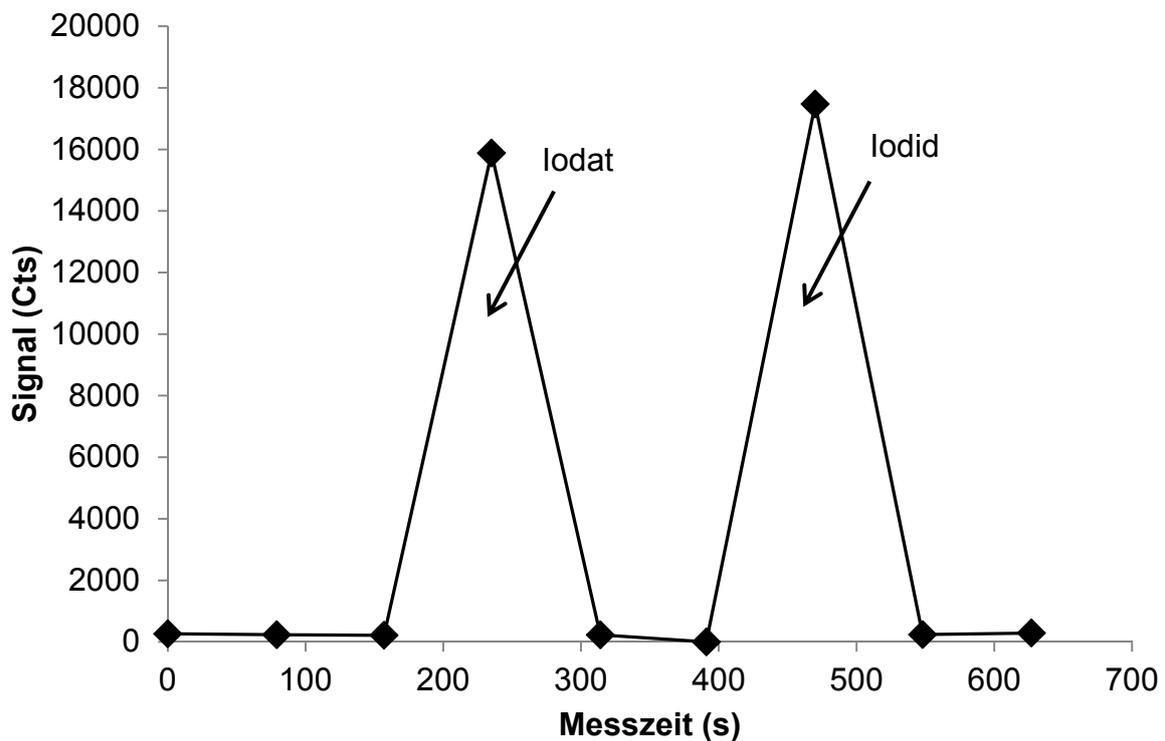


Abbildung 22: IC-ICP-OES Messung einer Probe mit 50 ppm Iodid und Iodat ohne Anreicherung. 100 μL Probenschleife, 60 s Injektionszeit, Integrationszeit 60 s.

Tabelle 21: Massenanteile der gemessenen Probe und die berechneten Peakflächen von Iodid und Iodat. 100 μL Probenschleife.

Ion	w (ppm)	Peakfläche (Cts · s)
I^-	50,22 ± 0,2	1371552
IO_3^-	50,44 ± 0,1	1246737

Bei Verwendung der 100 μL Probenschleifen besaßen die Peaks die vierfache Größe im Vergleich zur Verwendung der 25 μL Probenschleife. Anstelle einer Anreicherung mit der 25 μL Probenschleife ist es daher praktikabler die 100 μL Probenschleife zu verwenden.

Um mehr Substanz auf die Trennsäule zu bekommen, wurde versucht mit der 100 μL Probenschleife eine Messung mit vorheriger Anreicherung durchzuführen. Da vorherige Versuche einer Anreicherung nur bei I^- erfolgreich waren, wurde der Anreicherungsschritt von drei auf eine Minute gekürzt, mit dem Ziel, dass die Peaks des IO_3^- enger zusammenrücken und im idealen Fall einen Peak bilden. In Abbildung 23 ist die Messkurve mit den kürzeren Anreicherungsschritten gezeigt. Die Peakflächen der Ionen sind in Tabelle 22 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Peaks zeitlich näher zusammen lagen.

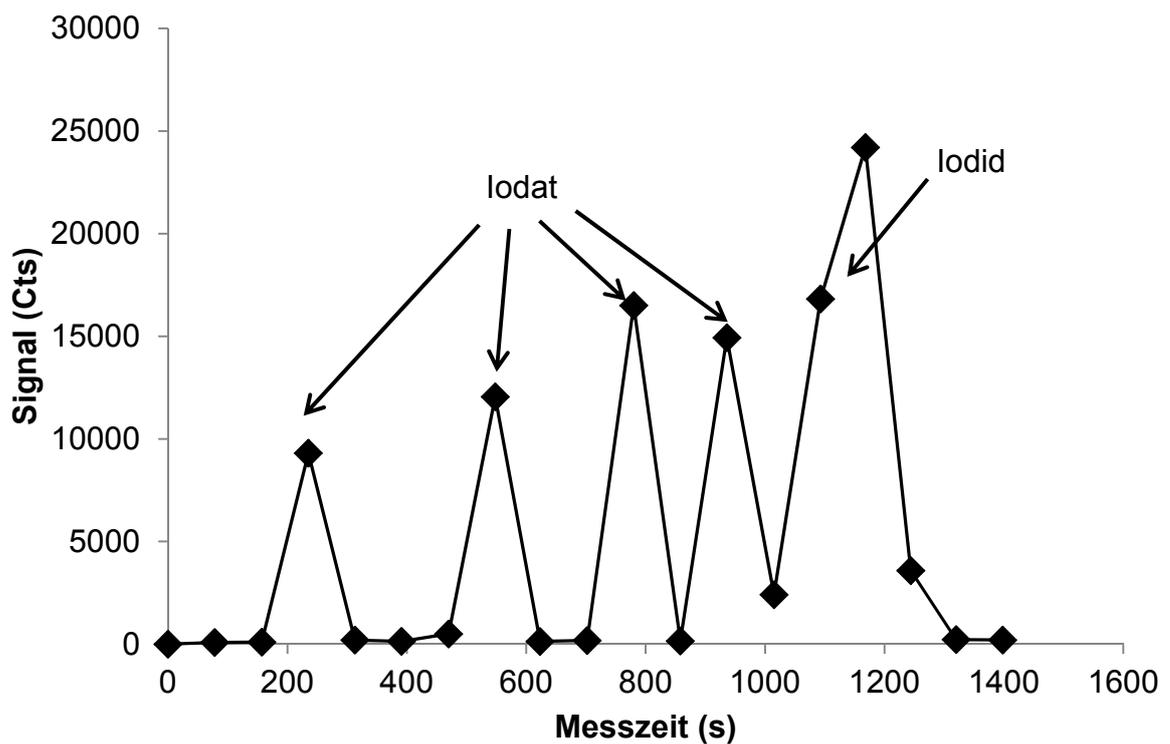


Abbildung 23: IC-ICP-OES Messung einer Probe mit 50 ppm an Iodid und Iodat mit drei Anreicherungen. 100 μL Probenschleife, 60 s Injektionszeit, Integrationszeit 60 s.

Tabelle 22: Massenanteile und Peakflächen von Iodid und Iodat nach der Messung mit Anreicherung.

Ion	w (ppm)	Peakfläche (Cts · s)
IO ₃ ⁻	50,44 ± 0,1	726336
	50,44 ± 0,1	922131
	50,44 ± 0,1	1287000
	50,44 ± 0,1	1361661
I ⁻	50,22 ± 0,2	3368508

Wie bei der Anreicherung mit der 25 µL Probenschleife wurden bei dieser Messung ebenfalls vier IO₃⁻ Peaks nacheinander am Detektor registriert. Auch in diesem Fall hatte nur die Anreicherung des I⁻ funktioniert.

Um die Peaks des IO₃⁻ zeitgleich am Detektor ankommen zu lassen, wurde die Injektionszeit an dem IC von 60 Sekunden auf 30 Sekunden gesenkt. Diese Zeit reicht aus, um die Probe bei einem Fluss von 0,25 mL · min⁻¹ vollständig aus der 100 µL Probenschleife zu transportieren. Die Dauer der Anreicherungsschritte lag weiterhin bei 1 Minute. Mit dieser Einstellung wurden zwei Messungen durchgeführt. Die erste Messung bei einer Integrationszeit von 60 Sekunden und die zweite bei einer Integrationszeit von 30 Sekunden. Die Messkurven der beiden Messungen sind in den folgenden Abbildungen 24 und 25 dargestellt.

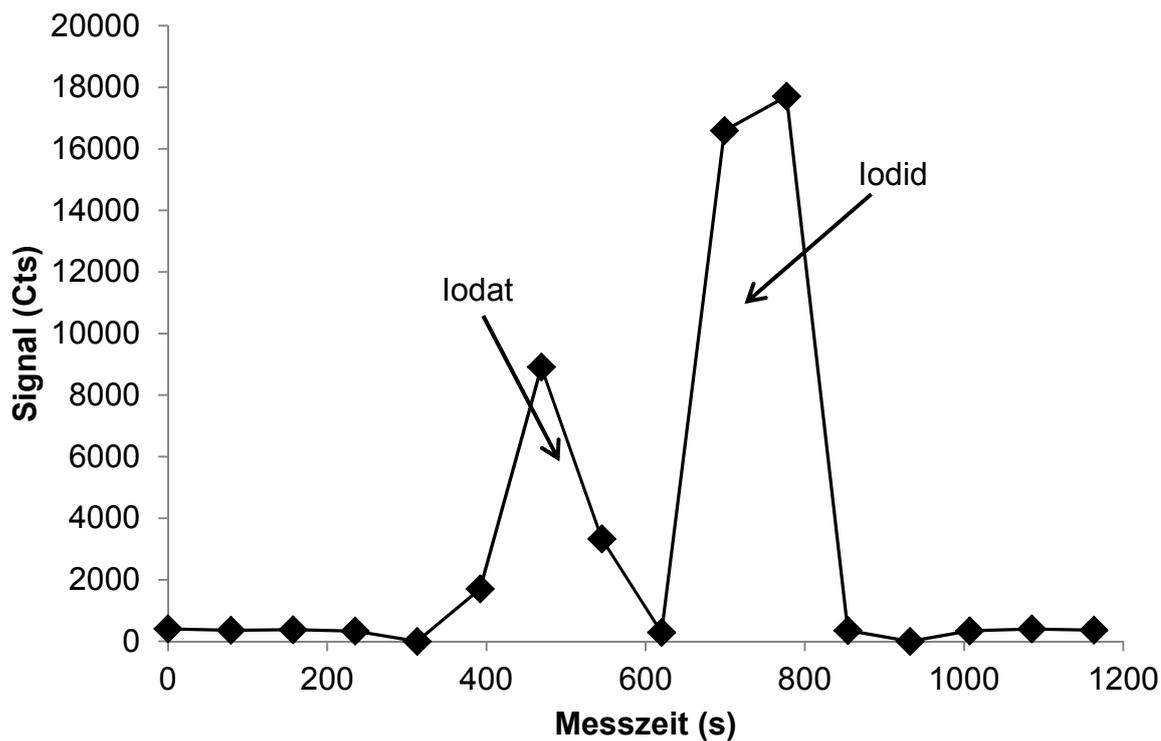


Abbildung 24: IC-ICP-OES Messung einer Probe (50 ppm Iodid und Iodat) mit zwei vorherigen Anreicherungen. 100 μ L Probenschleife, 30 s Injektionszeit, Integrationszeit 60 s.

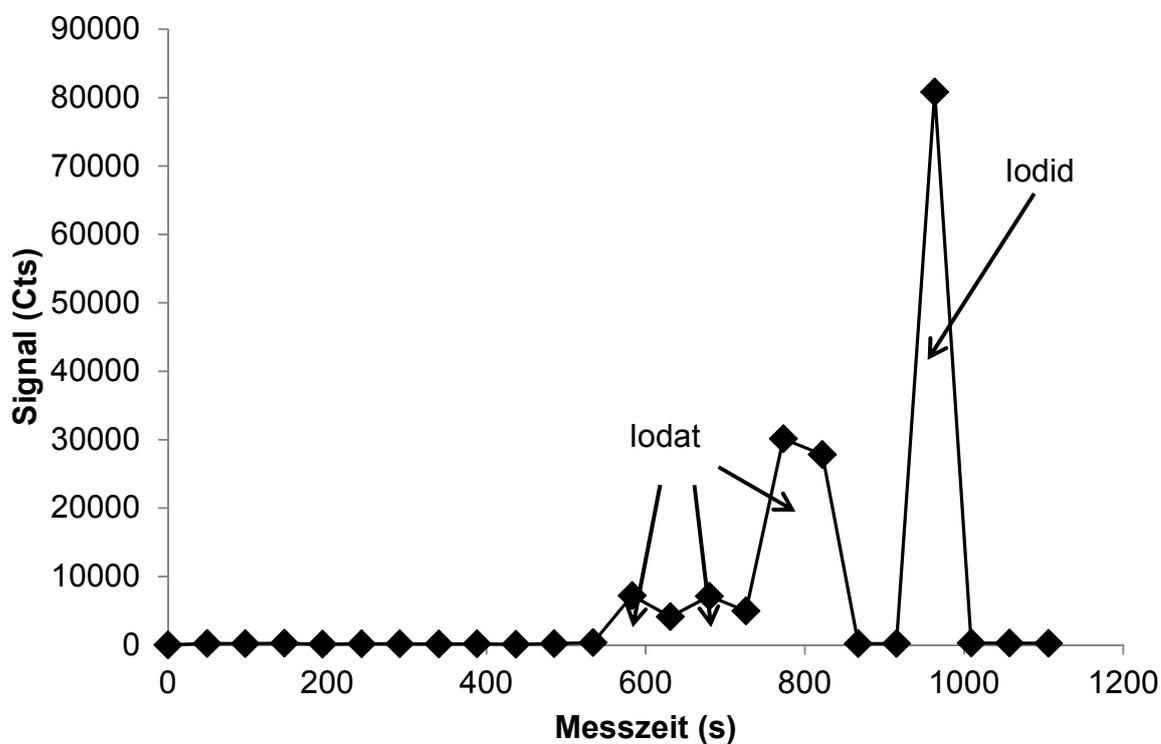


Abbildung 25: Messung einer Probe (50 ppm Iodid und Iodat) mit zwei vorherigen Anreicherungen. 100 μ L Probenschleife, 30 s Injektionszeit, Integrationszeit 30 s.

Die Peaktrennung bei einer Integrationszeit von 30 Sekunden war besser, wobei die IO_3^- Peaks nicht zeitgleich am Detektor ankamen.

Um eine zu frühe Elution des IO_3^- zu verhindern wurde die Trennung modifiziert. Die verwendeten Programme für die Anreicherung und für die Trennung sind in der folgenden Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23: Modifizierter Ablauf der Trennung von Iodid und Iodat am IC.

Schritt	Zeit (min)	c(KOH) (mmol · L ⁻¹)
Anreicherung	0 – 0,5	0
	0 – 0,5	0,01
Trennung	0,5 – 0,6	0,01 – 5
	0,6 – 4	5
	4 – 5	5 – 30
	5 – 9	30
	9 – 10	30 – 80

Mit Hilfe des modifizierten Trennprogramms wurde erneut eine Probe mit Massenanteilen von 50 ppm an I^- und IO_3^- mit der Online-Kopplung gemessen. Es wurden zwei Messungen durchgeführt. In der folgenden Abbildung 26 sind die beiden Messkurven dargestellt.

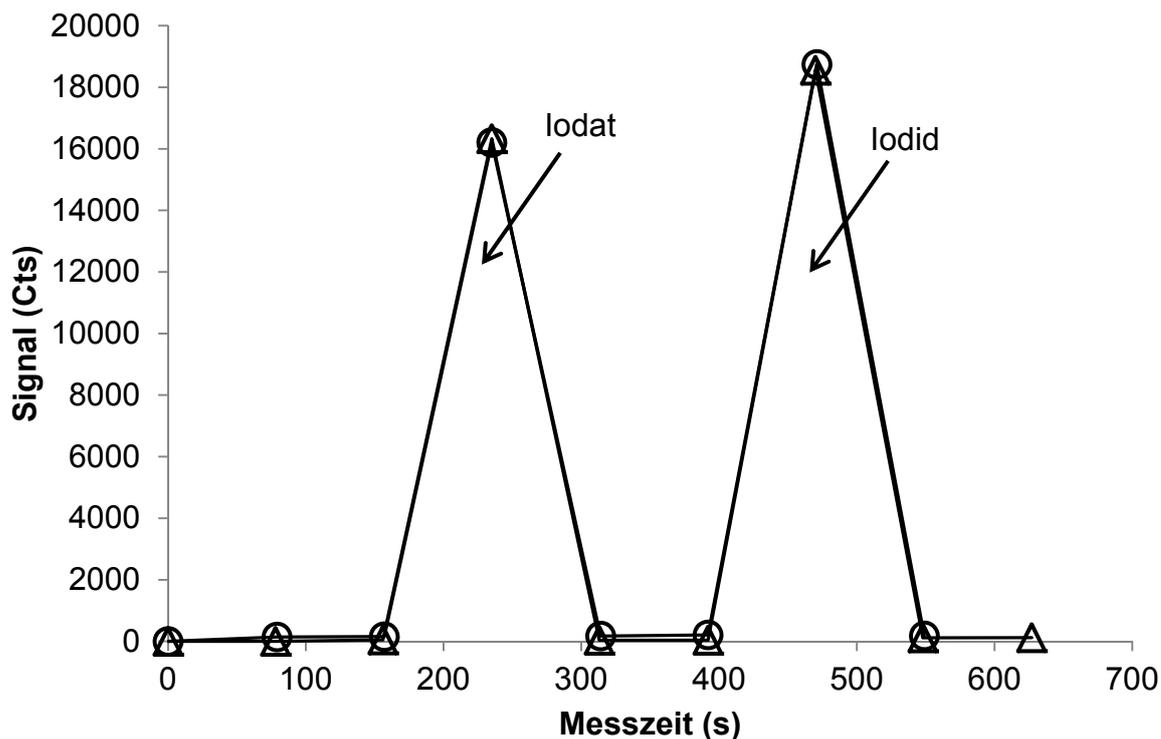


Abbildung 26: IC-ICP-OES Messungen einer Probe (50 ppm Iodid und Iodat) mit modifiziertem Trennprogramm. 100 μ L Probenschleife, Injektionszeit = 30 s, Integrationszeit = 60 s. Erste Messung (Δ), zweite Messung (\circ).

Die berechneten Peakflächen in der Tabelle 24 bestätigen den optischen Eindruck, dass die beiden Messungen identische Peakflächen lieferten und damit auch eine Reproduzierbarkeit der Messung gegeben war.

Tabelle 24: Peakflächen und Massenanteile von Iodid und Iodat der Messkurve aus Abbildung 70.

Messung	Ion	w (ppm)	Peakfläche (Cts · s)
1	I ⁻	50,22 ± 0,2	1471404
	IO ₃ ⁻	50,44 ± 0,1	1272171
2	I ⁻	50,22 ± 0,2	1447056
	IO ₃ ⁻	50,44 ± 0,1	1281591

Aufgrund der hohen Integrationszeit von 60 Sekunden resultierte eine geringe Menge an Messpunkten. Aus diesem Grund wurde versucht Integrationszeiten von 30 und 45 Sekunden zu verwenden.

Die aufgenommenen Kurven sind in der folgenden Abbildung 27 dargestellt.

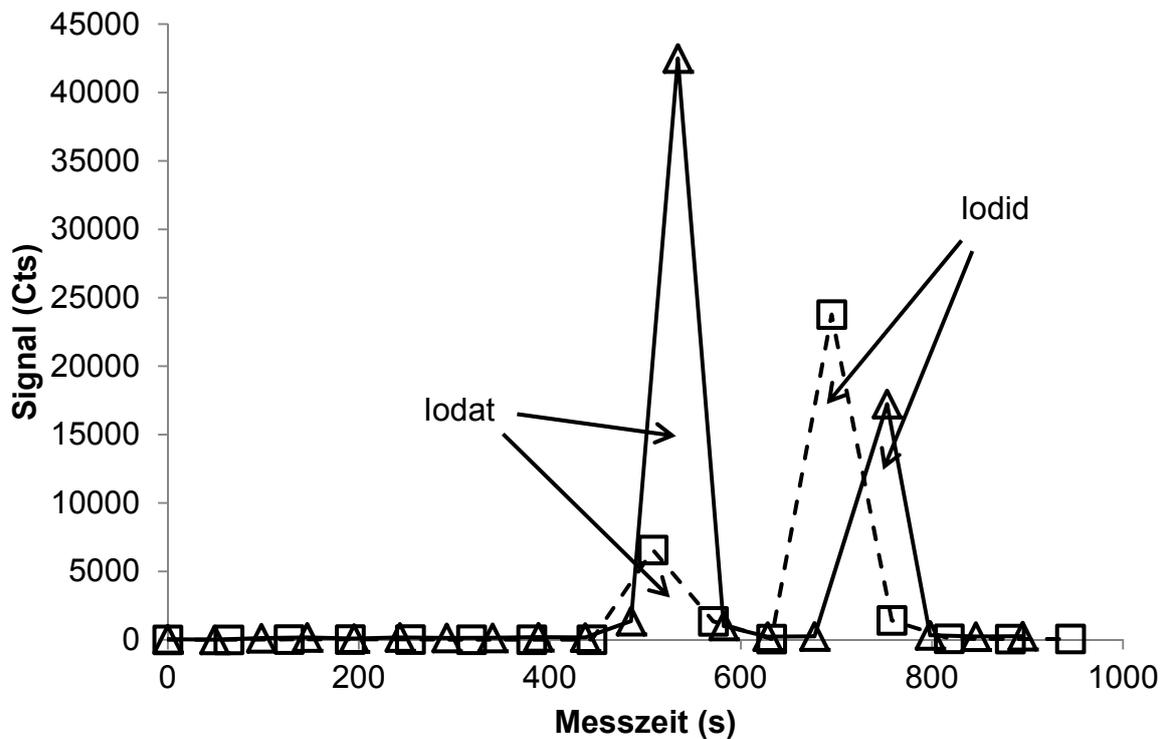


Abbildung 27: IC-ICP-OES Messungen einer Probe (50 ppm Iodid und Iodat). 100 μ L Proben-
schleife, Injektionszeit = 30 s, Integrationszeiten 30 s ($\lambda = 183 \text{ nm } \{484\}$) (Δ) und
45 s ($\lambda = 183 \text{ nm } \{485\}$) (\square).

In Abbildung 27 ist zu erkennen, dass die Peakflächen der Ionen sich abhängig von der Integrationszeit veränderten. Die Änderung der gezählten Pulse mit der Integrationszeit liegt an der Totzeit des Detektors. Bei einer eingestellten Messzeit von 60 Sekunden lieferte das Programm die Messpunkte alle 78 bzw. 79 Sekunden. Daher lag die Totzeit bei 18 bis 19 Sekunden. In dieser Totzeit wurden keine Pulse gezählt, sodass ein Signalverlust entstand, wenn Ionen während dieser Totzeit am Detektor ankamen. Daher wurden weitere Messungen mit unterschiedlichen Integrationszeiten durchgeführt, um das optimale Zeitintervall zu ermitteln.

Variation der Integrationszeit

IC-ICP-OES Messungen bei Integrationszeiten von 15, 30, 45 und 60 Sekunden wurden durchgeführt. Die Massenanteile von I^- und IO_3^- lagen dabei bei $w(I^-) = 49,63$ ppm und bei $w(IO_3^-) = 50,39$ ppm. Die Messkurven sind in Abbildung 28 dargestellt.

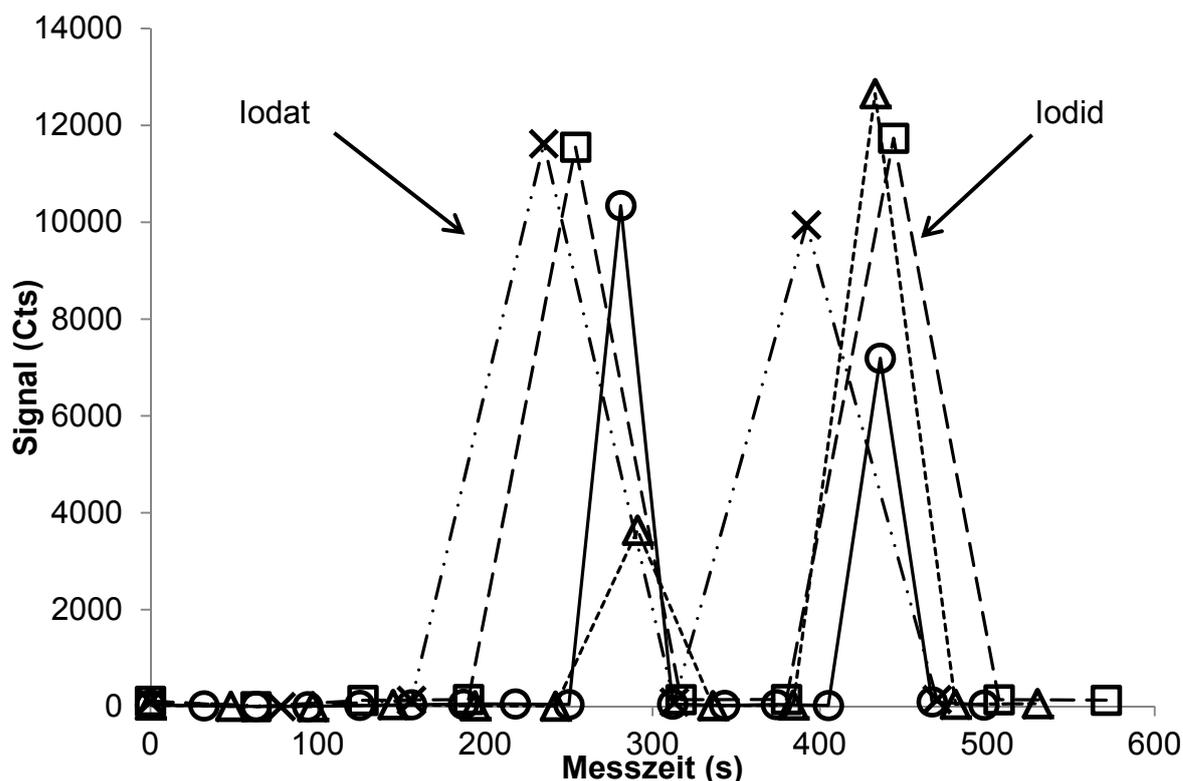


Abbildung 28: IC-ICP-OES Messungen einer Probe (50 ppm Iodid und Iodat). $\lambda = 183$ nm {484}, Injektionszeit = 30s, Integrationszeiten: 15s (\circ), 30s (Δ), 45s (\square) und 60s (\times).

Optisch war die Messung mit einer Integrationszeit von 45 Sekunden ideal, da die Peaks beider Ionen gleich groß aussahen und eine optimale Trennung der Peaks gegeben war. In der folgenden Tabelle 25 sind die berechneten Peakflächen von I^- und IO_3^- zusammengefasst. Die berechneten Peakflächen von I^- und IO_3^- bestätigten die optische Annahme, dass eine Integrationszeit von 45 Sekunden gleich große Peakflächen lieferte.

Tabelle 25: Peakflächen von Iodid und Iodat bei Integrationszeiten von 15, 30, 45 und 60 s.

Integrationszeit (s)	15	30	45	60
Ion				
	Peakfläche (Cts · s)			
IO_3^-	320617,5	171047,1	733320,2	912138,6
I^-	225938,9	613631,7	745093,1	780682,5

Zur Visualisierung wurden die Peakflächen gegen die Integrationszeiten aufgetragen. Die Auftragung ist in der folgenden Abbildung 29 dargestellt.

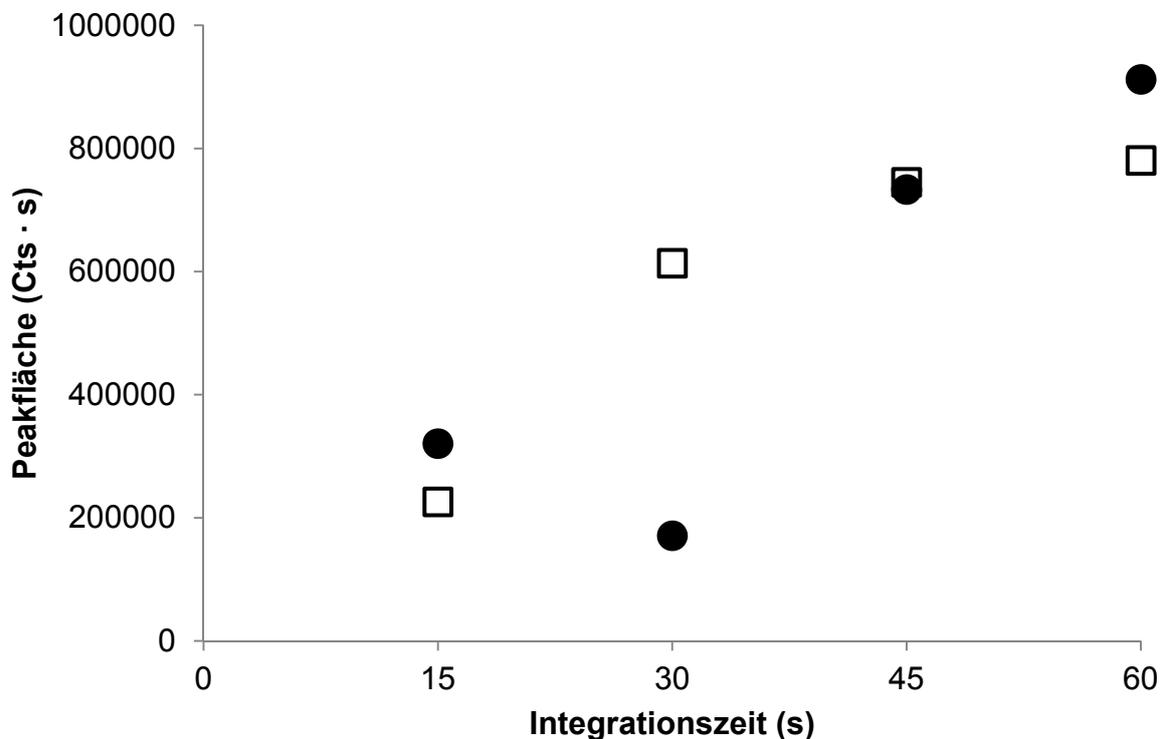


Abbildung 29: Auftragung der Peakflächen von Iodid (□) und Iodat (●) gegen die Integrationszeit.

Die Auftragung in Abbildung 29 zeigt, dass bei einer Integrationszeit von 45 Sekunden die Peakflächen beider Ionen nahezu gleich groß sind und damit das optimalste Ergebnis lieferten. Die Integrationszeit wurde anschließend zwischen 40 und 50 Sekunden variiert, um die optimale Feineinstellung zu erzielen. In der folgenden Abbildung 30 sind die Messkurven und in Tabelle 26 die Peakflächen der beiden Ionen aus den sechs Messungen dargestellt.

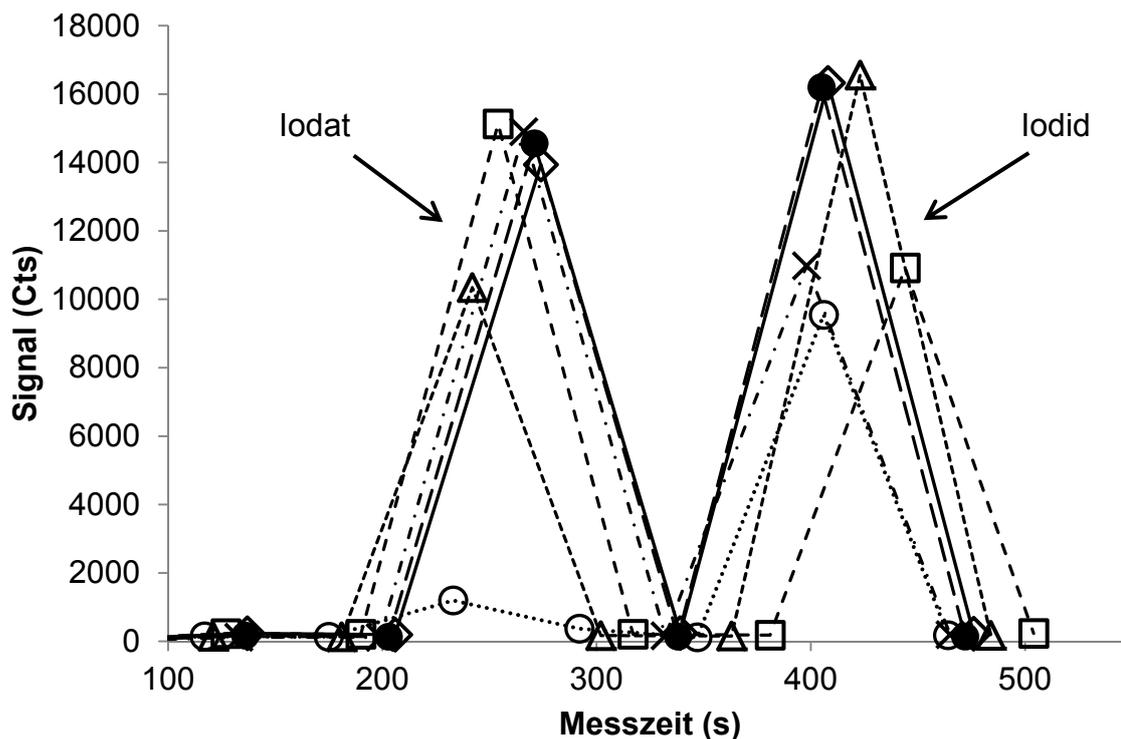


Abbildung 30: IC-ICP-OES Messungen einer Probe (50 ppm Iodid und Iodat). $\lambda = 183 \text{ nm}$ {484}, Injektionszeit = 30s, Integrationszeiten: 40s (\circ), 42s (Δ), 45s (\square), 48s (\times), 49s (\bullet) und 50s (\diamond).

Tabelle 26: Peakflächen von Iodid und Iodat bei Integrationszeiten von 40, 42, 45, 48, 49 und 50 s.

Integrationszeit (s)	40	42	45	48	49	50
Ion	Peakfläche (Cts · s)					
IO_3^-	70036,2	625848,3	960577,2	990956,4	983415,3	954924,3
I^-	553853,6	993258,0	687827,7	724680,0	1058067,8	1118536,5

Die Peakflächen wurden anschließend gegen die Integrationszeit aufgetragen, um die optimale Messzeit zu ermitteln. Die Auftragung ist in Abbildung 31 dargestellt.

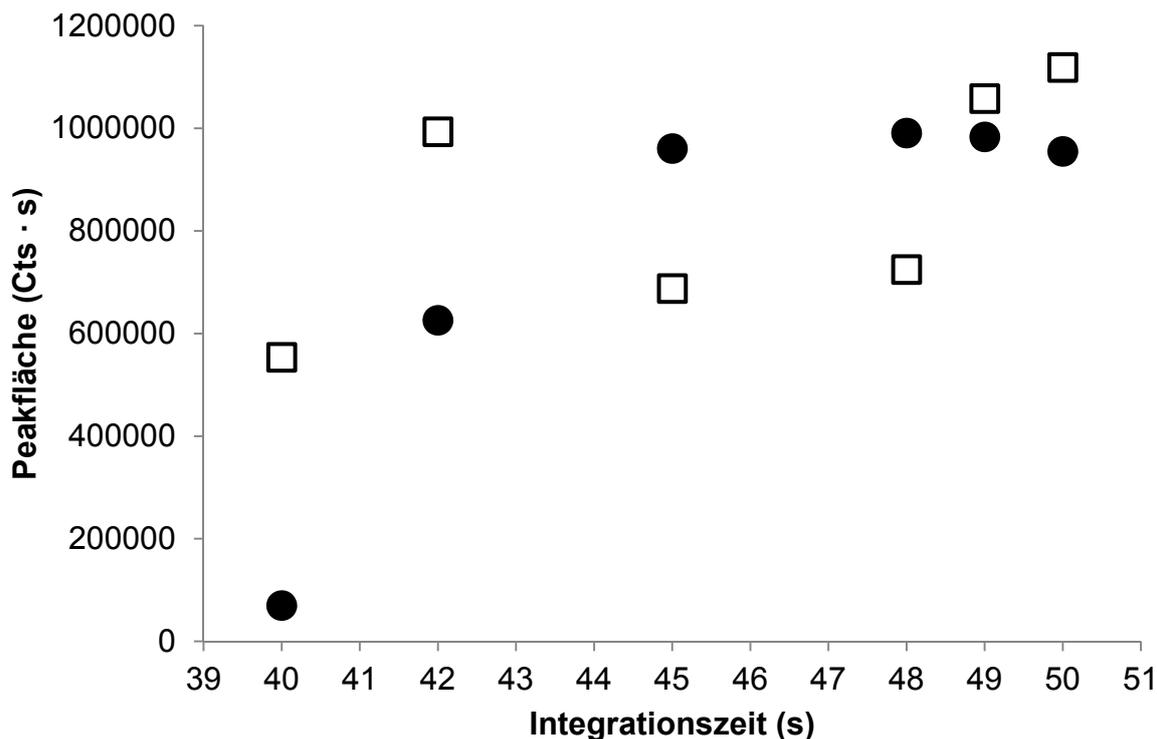


Abbildung 31: Auftragung der Peakflächen von Iodid (□) und Iodat (●) gegen die Integrationszeit.

Die kleinste Differenz zwischen den Peakflächen von I^- und IO_3^- ist bei einer Integrationszeit von 49 Sekunden zu erkennen. Damit lag die optimale Integrationszeit bei 49 Sekunden.

Aufnahme einer Kalibriergeraden mit IC-ICP-OES

Nach der Ermittlung der optimalen Integrationszeit, wurde eine Kalibriergerade mit der Online-Kopplung IC-ICP-OES mit der 100 μ L Probenschleife aufgenommen. Über die Kalibriergeradenmethode wurden die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für I^- und IO_3^- ermittelt. Die gemessenen Kalibrierstandards sind im Anhang in Tabelle 47 aufgeführt. Die aufgenommenen Messkurven der sechs Kalibrierstandards sind in Abbildung 32 dargestellt. Die berechneten Peakflächen der Kalibrierstandards sind im Anhang in Tabelle 48 zusammengefasst. Die erhaltenen Kalibriergeraden sind in Abbildung 33 dargestellt.

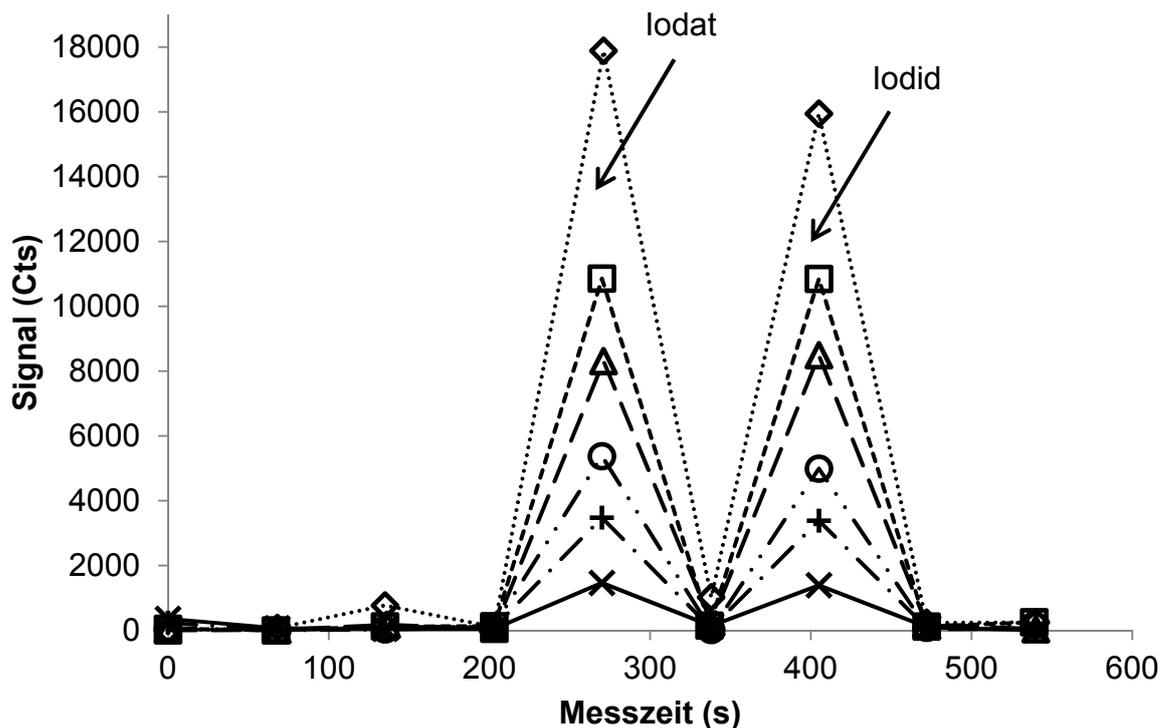


Abbildung 32: Messkurven der sechs Kalibrierstandards. (◇) 50 ppm, (□) 40 ppm, (Δ) 30 ppm, (○) 20 ppm, (+) 10 ppm, (x) 5 ppm, 100 μL Probenschleife, Integrationszeit = 49s, Injektionszeit = 30s, $\lambda = 183,038 \text{ nm}$ {484}.

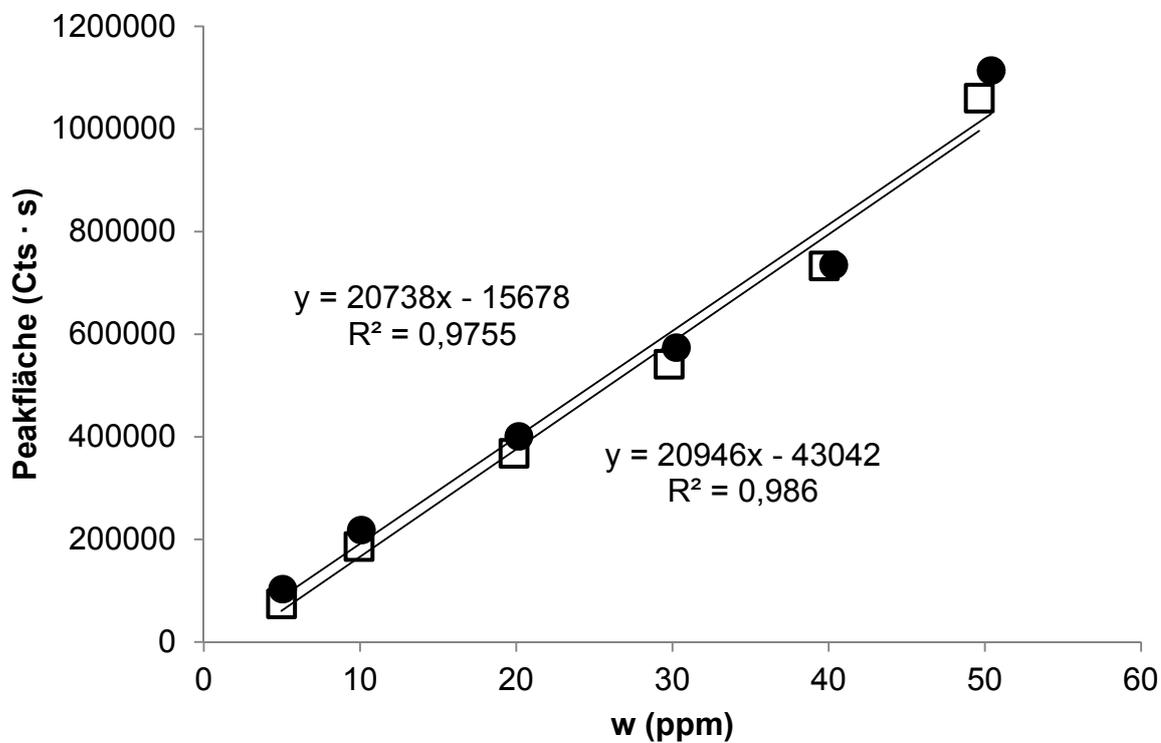


Abbildung 33: IC-ICP-OES Kalibriergeraden für Iodid (□) und Iodat (●). 100 μL Probenschleife.

Nach der Kalibriergeradenmethoden konnten aus den Messwerten und den Funktionen der Kalibriergeraden die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für I^- und IO_3^- berechnet werden. In der folgenden Tabelle 27 sind die verwendeten Parameter und die berechneten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen beider Ionen zusammengefasst. Bei beiden Grenzen zeigte I^- niedrigere Werte als IO_3^- . Beide Ionen lagen aber in der gleichen Größenordnung im ppm-Bereich. Um in einer Probe I^- und IO_3^- quantifizieren zu können, müssen die Massenanteile bei mindestens $w(I^-) = 18,7$ ppm und $w(IO_3^-) = 25,2$ ppm liegen.

Tabelle 27: Parameter und berechnete Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Iodid und Iodat mit IC-ICP-OES.

Parameter	I^-	IO_3^-
$t_{f,\alpha}^*$	2,13	2,13
s_y ($\mu S \cdot \text{min}$)	48310	64613
a ($\mu S \cdot \text{min}$)	-43042	-15678
Δa ($\mu S \cdot \text{min}$)	130383	174380
y_{krit} ($\mu S \cdot \text{min}$)	87341	158703
\bar{x} (ppb)	25,64	26,04
$Q_x = \sum(x_i - \bar{x})^2$ (ppb ²)	1498,13	1544,76
$Q_y = \sum(y_i - \hat{y}_i)^2$ (($\mu S \cdot \text{min}$) ²)	9335528953	16699132341
x_{NG} (ppm)	6,2	8,4
x_{BG} (ppm)	18,7	25,2

*Mit $\alpha = 0,05$ und $f = n - 2$, $n = 6$.

5 Diskussion

5.1 IC-Messungen

5.1.1 Kalibriergeraden

Über die Kalibriergeradenmethode konnten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für I^- und IO_3^- berechnet werden. In deionisiertem Wasser lagen die Nachweisgrenzen bei $x_{\text{NG}} = 0,95$ ppb bzw. 1,65 ppb. Die Bestimmungsgrenzen lagen bei $x_{\text{BG}} = 2,85$ ppb bzw. 4,96 ppb. Die niedrigen Grenzen sind darauf zurückzuführen, dass die Messungen mit Standardlösungen in deionisiertem Wasser mit einem Widerstand von 18,2 M Ω cm durchgeführt wurden. Es waren keine störenden Anionen in der Lösung vorhanden. Auch die Trennung funktionierte gut, wobei die Iodat- und Iodid-Peaks sieben Minuten auseinander lagen. Damit wäre die IC bei wenig bis keinen störenden Anionen die Wahl für eine Quantifizierung von Iodat und Iodid.

5.1.2 Messung von Iodid in Anwesenheit von Störionen

Bei Anwesenheit von Störionen, wie es bei Meerwasserproben der Fall wäre, war die Quantifizierung deutlich gestört. In einer angesetzten Probe mit ausgewählten Anionen wurde mit dem Standard-Additions-Verfahren der Massenanteil von Iodid gemessen. Dabei erwiesen sich Sulfat und Hydrogencarbonat als störende Ionen, deren Peaks zum Teil den Iodid-Peak überlagerten. Die Auswertung der Peakflächen lieferte dabei die Hälfte des tatsächlichen Massenanteils des Iodids. Bei störenden Anionen muss dementsprechend das Trennprogramm der IC so angepasst werden, dass alle Peaks im Chromatogramm getrennt voneinander erscheinen. Eine solche Modifikation kann jedoch die Trennzeit und damit auch die Messzeit erheblich verlängern.

5.1.3 Messung nach partieller Extraktion

Nach partieller Extraktion der Bodenprobe aus Nordenham wurden die Extraktionslösungen der ersten beiden Schritte mittels Standard-Additions-Verfahren auf Iodid untersucht. In der Extraktionslösung aus dem ersten Schritt konnte kein

Iodid nachgewiesen werden. Lediglich das zugegebene Iodid lieferte in den Chromatogrammen messbare Peaks. Möglicherweise wurde die gesamte Leitfähigkeit durch die hohe Konzentration an Acetat in der Extraktionslösung so stark erhöht, dass der Iodid-Peak nicht mehr gemessen werden konnte.

Die Extraktionslösung aus dem zweiten Schritt der partiellen Extraktion lieferte ebenfalls ein negatives Ergebnis. Auch diese Lösung wurde mit Hilfe des Standard-Additions-Verfahrens gemessen. In diesem Fall konnte in keinem der Chromatogramme ein Iodid-Peak gemessen werden. Aufgrund der sehr hohen Untergrundleitfähigkeit, konnte das Iodid wahrscheinlich keine Erhöhung der Leitfähigkeit hervorrufen, sodass kein Nachweis möglich war. NaOH erzeugte wahrscheinlich die hohe Untergrundleitfähigkeit und könnte auch die Wechselwirkung von Iodid und Iodat mit der stationären Phase verhindert haben, sodass keine Retention möglich war.

5.1.4 Messung nach Extraktion mit deionisiertem Wasser

Die gleiche Bodenprobe wurde 24 Stunden lang mit deionisiertem Wasser extrahiert. Die Extraktionslösung wurde analog per Standard-Additions-Verfahren mit Hilfe der IC auf die Massenanteile an Iodid und Iodat untersucht. In der Bodenprobe konnten sowohl Iodid als auch Iodat gemessen werden. Iodat hatte mit $9,10 \pm 0,09$ ppm einen deutlich höheren Massenanteil als Iodid mit $2,32 \pm 0,13$ ppm. Damit ergab sich ein Gesamtmassenanteil an gemessenem Iod von $11,42 \pm 0,22$ ppm. Der gesamte Iod-Gehalt liegt laut vorherigen ICP-MS-Messungen bei $12,2 \pm 0,7$ ppm [8]. Damit ergibt sich eine Differenz von ungefähr 1 ppm. Grund für die Differenz kann anders gebundenes Iod im Boden sein. Es kann zum Beispiel in Metalloxiden oder organisch gebunden sein. Diese Iod-Verbindungen werden nicht durch deionisiertes Wasser extrahiert und verbleiben im Bodenrückstand, sodass sich ein geringerer Gesamtgehalt ergibt. Jedoch steht fest, dass 94 % des Iods in der Bodenprobe als lösliche Iodide und Iodate gebunden waren.

5.1.5 Messung von Ostseewasser

Die Ostseewasserprobe wurde mittels IC per Standard-Additions-Verfahren gemessen, wobei Iodid und Iodat keine auswertbaren Peaks aufwiesen. Der Untergrund, durch die enthaltenen Anionen, störte die Auswertung erheblich. Es konnte keine Quantifizierung des Iodids und des Iodats durchgeführt werden. Aufgrund des hohen Salzgehaltes (16 PSU) der Proben wurden die Peaks der beiden Iod-Spezies überlagert. Eine mögliche Lösung wäre eine Verdünnung der Probe. Da jedoch der Gehalt an Iod bei 20 ppb liegt, würde sich damit auch die Quantifizierung erschweren. Denn die Massenanteile an Iodid und Iodat dürften die Bestimmungsgrenze der IC nicht unterschreiten. Alternativ könnte das Trennprogramm der IC modifiziert werden, um eine optimale Trennung aller Ionen in dem Ostseewasser zu erhalten.

5.2 ICP-OES-Messungen

5.2.1 Methodenentwicklung für die Messung von Iod

Zu Beginn wurden zwei Emissionslinien des Iods bei 178 und 183 nm verwendet. Bei den ersten Messungen wurde festgestellt, dass die Peakmaxima verschoben waren und justiert werden mussten. Nach erfolgreicher Peakjustierung wurden weitere Messungen mit zusätzlichen Emissionslinien durchgeführt. Es empfiehlt sich vor jeder Messung eine Kalibration aufzunehmen und die Peakjustierung zu kontrollieren. Es wurde schließlich die Linie bei 183 nm für die Quantifizierung ausgewählt, da diese die besten Ergebnisse im Vergleich zu den anderen Emissionslinien lieferte.

Um eine gute Reproduzierbarkeit bei Iod-Messungen zu erhalten, sollten diese erst eine Stunde nach Zündung des Plasmas gestartet werden. Bei drei aufeinander folgenden Messungen mit identischen Standards und Proben war die Reproduzierbarkeit zwischen zweiter und dritter Messung am besten.

5.2.2 Einfluss des Hilfsgasstroms

Es wurden Messungen bei Hilfsgasströmen von 0,5, 1,0 und 1,5 L · min⁻¹ durchgeführt und verglichen. Dabei wurden jeweils Kalibriergeraden aufgezeichnet. Die Korrelationskoeffizienten bei den beiden Messungen mit einem Hilfsgasstrom von 0,5 L · min⁻¹ ($R^2 = 0.999$) waren dabei besser als bei 1,0 und 1,5 L · min⁻¹ ($R^2 = 0.997$ bzw. $R^2 = 0.998$). Die Signalintensität änderte sich ebenfalls. Mit steigendem Hilfsgasstrom stieg die Signalintensität. Aufgrund der besseren Korrelation wurde ein Hilfsgasstrom von 0,5 L · min⁻¹ für die restlichen Messungen verwendet.

5.2.3 Driftverhalten der des ICP-OES

Das Driftverhalten des ICP-OES wurde mit einem Iodid-Standard ($w(I^-) = 199$ ppb) getestet. Es wurden insgesamt 96 Messpunkte aufgenommen und gegen die Zeit aufgetragen. Für beide Ordnungen {484} und {485} der Linie bei 183 nm zeigte sich ein Drift. Der Drift konnte während der ersten Stunde festgestellt werden. Damit wurde experimentell bestätigt, dass das Plasma mindestens eine Stunde in Betrieb sein sollte, bevor quantitative Messungen durchgeführt werden können.

5.2.4 Offline-Kopplung

Bei der Offline-Kopplung wurde eine Standardlösung mit Iodid und Iodat durch die IC getrennt. Dabei wurden nach der Säule die getrennten Ionen in zwei verschiedenen Gefäßen aufgefangen. Die Fraktionen wurden dann nacheinander am ICP-OES gemessen. Die Offline-Kopplung hatte funktioniert und für beide Ionen nahezu gleich große Massenanteile gemessen.

5.3 IC-ICP-OES Online-Kopplung

Bei der Online-Kopplung IC-ICP-OES wurde zunächst die 25 µL Probenschleife am IC verwendet. Es wurden erfolgreich Kalibriergeraden für Iodid und Iodat aufgenommen. Die Bestimmungsgrenzen für Iodid und Iodat lagen bei 107 ppm, bzw. bei 55 ppm. Die hohen Grenzen resultierten aus dem geringen Volumen der

Probenschleife. Um die Grenzen zu senken, wurde zunächst versucht die Ionen auf der Säule des IC anzureichern. Dabei konnte Iodid angereichert werden, während es bei Iodat nicht funktionierte. Während Iodat in vier Peaks am Detektor angelangte, zeigte sich von Iodid nur ein Peak mit der vierfachen Peakfläche. Da die Anreicherung bei Iodat nicht funktionierte, wurde die Probenschleife der IC gewechselt. Es wurde anstelle der 25 μL Schleife eine 100 μL Schleife in der IC eingebaut. Auf diese Weise konnte die Stoffmenge der Ionen auf der Säule vervierfacht werden. Die Peakflächen der beiden Ionen erhöhten sich dadurch auf das Vierfache. Um die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen weiter zu erniedrigen, wurden Messungen mit vorherigen Anreicherungen durchgeführt. Die Erfahrungen mit der 25 μL Schleife hatten gezeigt, dass das Anreicherungsprogramm für Iodat modifiziert werden musste. Dazu wurde der Anreicherungsschritt von 3 auf 0,5 Minuten gekürzt und die Injektionszeit der Probe von 60 auf 30 Sekunden reduziert. Mit den durchgeführten Änderungen wurden zwei Messungen durchgeführt, wobei die Integrationszeiten bei 30 und bei 60 Sekunden lagen. Es zeigte sich dabei, dass die Peakflächen von der Integrationszeit abhängig waren. Der Grund dafür war die Totzeit des Detektors. Bei eingestellter Integrationszeit von 60 Sekunden lieferte die Software alle 78 bzw. 79 Sekunden einen Messwert, sodass eine Totzeit von 18 bzw. 19 Sekunden resultierte. Wenn Ionen in dieser Totzeit im Plasma ankamen und Licht emittierten, konnte der Detektor diese Impulse nicht zählen, sodass ein Signalverlust entstand. Um diesem Verlust entgegen zu wirken, musste eine ideale Integrationszeit ermittelt werden. Dazu wurde eine Probe mit je 50 ppm Iodid und Iodat bei Integrationszeiten von 15, 30, 45 und 60 Sekunden gemessen. Es zeigte sich, dass 45 Sekunden die optimalste Integrationszeit darstellte. Weitere Messungen mit Integrationszeiten zwischen 40 und 50 Sekunden ergaben schließlich eine optimale Einstellung von 49 Sekunden. Aufgrund der vorhandenen Totzeit des Detektors und der feststehenden Migrationszeiten, ist der Zeitpunkt für das Starten der kontinuierlichen Messung am ICP-OES bei der Online-Kopplung sehr wichtig. Ein vorzeitiger oder verspäteter Beginn der Messung könnte dafür sorgen, dass Ionenpeaks oder Teile davon während der Totzeit ins Plasma gelangen und die Messungen damit verfälscht werden.

Mit der optimalen Integrationszeit von 49 Sekunden und der 100 µL Probenschleife am IC wurden erneut Kalibriergeraden aufgenommen, um diese mit der 25 µL Probenschleife zu vergleichen. Für Iodid und Iodat ergaben sich Bestimmungsgrenzen von 18,7 ppm bzw. 25,2 ppm. Im Vergleich zu 25 µL Probenschleife konnte für Iodid die Grenze auf ein Fünftel reduziert werden, während die Grenze des Iodats halbiert werden konnte. Mit den erreichten Bestimmungsgrenzen lassen sich jedoch keine Umweltproben auf Iodid und Iodat untersuchen. Die Extraktion der Bodenprobe aus Nordenham hatte gezeigt, dass 94 % des Iods extrahiert werden konnten, jedoch lag der Massenanteil an Iodid und Iodat im Boden unterhalb der Bestimmungsgrenzen der Online-Kopplung. Um die Online-Kopplung für die Quantifizierung von Iodid und Iodat in Bodenproben einsetzen zu können, müssten Anreicherungsmethoden verwendet werden. Die Anreicherung auf der Säule hatte nicht den erwünschten Erfolg gebracht. Iodat konnte im Gegensatz zu Iodid nicht angereichert werden.

Zusammenfassend zeigte die Kopplung IC-ICP-OES Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Iodid und Iodat im ppm-Bereich. Der Einsatz zur Analyse von Wasser- und Bodenproben war damit nicht möglich. Eine Senkung der Grenzen durch Anreicherungen auf der Säule zeigte bei Iodid Erfolg, während die Iodat-Anreicherung nicht funktionierte. Im Gegensatz zu der 25 µL Probenschleife, konnte der Einsatz einer 100 µL Probenschleife die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen auf die Hälfte reduzieren. Aufgrund der Totzeit des Spektrometers von 19 Sekunden musste eine Integrationszeit von 49 Sekunden verwendet werden, wodurch eine geringe Zahl an Messpunkten resultierte.

Eine Lösung für die hohen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen könnte die Verwendung größerer Probenschleifen sein. Zu diesem Zweck wäre auch der Einsatz einer Säule mit ausreichender Kapazität notwendig. Das verwendete Spektrometer war ein iCAP 6000. Dieses Gerät ist leider nicht für einen „Timescan“, also eine zeitaufgelöste Messung ausgerichtet und besitzt lediglich die Option einer kontinuierlichen Messung mit der oben genannten Totzeit. Das iCAP 6300 oder das iCAP 6500 hingegen sind in der Lage zeitaufgelöste Messungen durchzuführen. Damit könnte das Problem der geringen Messpunkte gelöst werden. Jedoch ist die Anschaffung eines neuen Gerätes bzw. das Upgrade des vorhandenen Spektrometers sehr kostenintensiv.

Eine Alternative zu der Verwendung der ICP-OES, stellt die Anschaffung einer ICP-MS dar. Dadurch könnten die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen gesenkt werden. Mit einer Kopplung von IC-ICP-MS wäre für Iodat eine Nachweisgrenze von 64 ppt erreichbar [4]. Damit könnten simultane Quantifizierungen von Iodid und Iodat in Wasser- und Bodenproben durchgeführt werden.

Literatur

- [1] M. Binnewies; Allgemeine und Anorganische Chemie; 1. Auflage; Spektrum Akademischer Verlag; München; 2004.
- [2] V. Hansen; Dissertation: Chemical Speciation Analysis and Environmental Behaviour of ^{127}I and ^{129}I ; Radiation Research Division, Risø National Laboratory for Sustainable Energy, Technical University of Denmark; Roskilde; 28.11.2011.
- [3] G. Schwedt; Analytische Chemie; 2. Auflage; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co; Weinheim; 2008.
- [4] T. Eickhorst; Dissertation: Anionenanalytik mit der On-Line-Kopplung von Ionenchromatographie und induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie; Philipps-Universität Marburg; Fachbereich Chemie; Marburg/Lahn; 2005.
- [5] K. Cammann; Instrumentelle Analytische Chemie; 1. Auflage; Spektrum Akademischer Verlag; Heidelberg; Nachdruck 2010.
- [6] DIN 32645, Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung, 2008.
- [7] M. Luo, X. Hou, W. Zhou, C. He, N. Chen, Q. Liu, L. Zhang; Speciation and migration of ^{129}I in soil profiles; Journal of Environmental Radioactivity 118 (2013); S. 30 – 39.
- [8] M. Schwinger; Dissertation in Vorbereitung: Großflächiger Eintrag, Inventare und Transport von Iod-129 und Iod-127 in Deutschland; IRS; Leibniz Universität Hannover.
- [9] Eppendorf SOP – Standardanweisung für Pipetten; Eppendorf AG; Hamburg; 2013.
- [10] DIN 32633, Chemische Analytik – Verfahren der Standardaddition – Verfahren, Auswertung, 1998.

[11] <http://anorganik.chemie.vias.org/meerwasser.html>, aufgerufen am 01.07.2013 um 9:49 Uhr.

[12] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert; Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie; 2. Auflage; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Weinheim; 2005.

Anhang

A.1 Tabellen

Tabelle 28: Angesetzte Stammlösungen mit entsprechendem Massenanteil an Iodid.

Stammlösung	aus	V(Stamm) (mL)	V _{ges} (mL)	w(I ⁻) (ppb)
Stamm 1*	-	-	-	999000 ± 4000
Stamm 2	Stamm 1	1 ± 0,006	100 ± 0,2	9990 ± 120
Stamm 3	Stamm 2	1 ± 0,006	100 ± 0,2	99,9 ± 2

*w(Stamm 1) = 999 ± 4 ppm.

Tabelle 29: Einwaagen und Massenanteile w der Iodat-Stammlösungen.

Lösung	Stamm	Einwaage Stamm (g)	m _{ges} (g)	w(IO ₃ ⁻) (ppm)
100 ppm	KIO _{3(s)}	0,01222 ± 0,00002	100,107 ± 0,001	99,8 ± 0,2
1 ppm	100 ppm	1,0346 ± 0,0002	100,172 ± 0,001	1,0304 ± 0,002
100 ppb	1 ppm	5,0335 ± 0,0002	50,0733 ± 0,0002	0,1036 ± 0,0002

Tabelle 30: Einwaagen und Massenanteile w der Iodid-Stammlösungen.

Lösung	Stamm	Einwaage Stamm (g)	m _{ges} (g)	w(I ⁻) (ppm)
100 ppm	KI _(s)	0,01449 ± 0,00002	100,172 ± 0,001	110,6 ± 0,2
1 ppm	100 ppm	1,0154 ± 0,0002	100,000 ± 0,001	1,123 ± 0,002
100 ppb	1 ppm	5,0444 ± 0,0002	50,0153 ± 0,0002	0,1132 ± 0,0002

Tabelle 31: Massenanteile von Iodid und Iodat in den Kalibrierstandards und die gemessenen Peakflächen.

Kalibrierstandard	w(I ⁻) (ppb)	w(IO ₃ ⁻) (ppb)	Peakfläche I ⁻ (μS · min)	Peakfläche IO ₃ ⁻ (μS · min)
1 ppb	1,13 ± 0,02	-	0,0018	-
2 ppb	2,26 ± 0,09	2,07 ± 0,08	0,0041	0,0010
3 ppb	3,40 ± 0,12	3,11 ± 0,11	0,0083	0,0015
4 ppb	4,53 ± 0,15	4,14 ± 0,14	0,0095	0,0020
5 ppb	5,66 ± 0,17	5,18 ± 0,16	0,0106	0,0025
6 ppb	6,79 ± 0,19	6,21 ± 0,17	0,0131	0,0031
7 ppb	7,93 ± 0,20	7,25 ± 0,18	0,0148	0,0036
8 ppb	9,06 ± 0,21	8,29 ± 0,19	0,0171	0,0040
9 ppb	10,19 ± 0,21	9,32 ± 0,19	0,0193	0,0041
10 ppb	11,32 ± 0,20	10,36 ± 0,19	0,0209	0,0049

Tabelle 32: Einwaagen der Natriumsalze und die Massenanteile der Anionen in der angesetzten Probenlösung (P).

Stamm	Einwaage Stamm (g)	m(Anion) (g)	m _{ges} (g)	w(Anion) (ppm)
Na ₂ SO _{4(s)}	0,030 ± 0,001	0,0203 ± 0,0002	200,036 ± 0,001	101,425
NaBr _(s)	0,026 ± 0,001	0,0202 ± 0,0002	200,036 ± 0,001	100,939
NaCl _(s)	0,034 ± 0,001	0,0206 ± 0,0002	200,036 ± 0,001	103,113
NaHCO _{3(s)}	0,029 ± 0,001	0,0211 ± 0,0002	200,036 ± 0,001	105,299
NaI _(s)	0,012 ± 0,001	0,0102 ± 0,0002	200,036 ± 0,001	50,788

Tabelle 33: Einwaagen und Massenanteile des Iodids in den Standardlösungen.

Lösung	Stamm	Einwaage Stamm (g)	m_{ges} (g)	$w(\text{I}^-)$ (ppb)
Stamm 1	Stamm 1	-	-	999000 ± 4000
Stamm 2	Stamm 1	$0,507 \pm 0,001$	$50,001 \pm 0,001$	10130 ± 61
Stamm 3	Stamm 2	$0,994 \pm 0,001$	$100,050 \pm 0,001$	$100,6 \pm 0,7$

Tabelle 34: Massenanteile der Anionen in den Messproben aus der Tabelle 6 ohne die hinzugegebene Menge an Iodid aus „Stamm 3“.

	$w(\text{SO}_4^{2-})$ (ppb)	$w(\text{Br}^-)$ (ppb)	$w(\text{Cl}^-)$ (ppb)	$w(\text{HCO}_3^-)$ (ppb)	$w(\text{I}^-)$ (ppb)
Probe + $w(\text{I}^-)$	101,1	100,6	102,8	104,9	$50,6 \pm 5,3$

Tabelle 35: Zugegebener Massenanteil an Iodid und die erhaltenen Peakflächen gemittelt aus drei Messwerten.

Lösung	$w_{\text{zu.}}(\text{I}^-)$ (ppm)	Peakflächen I^- ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)
P + 0 ppb	0	0,0055
P + 10 ppb	$9,86 \pm 0,01$	0,0068
P + 20 ppb	$19,72 \pm 0,03$	0,0081
P + 30 ppb	$29,57 \pm 0,05$	0,0101
P + 40 ppb	$39,43 \pm 0,06$	0,0121
P + 50 ppb	$49,29 \pm 0,07$	0,0150
P + 60 ppb	$59,15 \pm 0,09$	0,0163
P + 70 ppb	$69,01 \pm 0,10$	0,0177
P + 80 ppb	$78,87 \pm 0,11$	0,0197
P + 90 ppb	$88,72 \pm 0,13$	0,0215
P + 100 ppb	$98,58 \pm 0,14$	0,0233

Tabelle 36: Proben zur Bestimmung des Iodid-Gehaltes in der wässrigen Phase aus dem ersten Schritt der partiellen Extraktion des Bodens aus Nordenham mit dem zugegebenen Massenanteil $w_{zu.}$ an Iodid.

Probe	V (Extr.) (mL)	V(Stamm 2) (mL)	V_{ges} (mL)	$w_{zu.}(I^-)$ (ppm)
P + 0 ppm	$0,1 \pm 0,003$	0	$5 \pm 0,03$	0
P + 1 ppm	$0,1 \pm 0,003$	$0,5 \pm 0,005$	$5 \pm 0,03$	$1,0 \pm 0,2$
P + 2 ppm	$0,1 \pm 0,003$	$1 \pm 0,006$	$5 \pm 0,03$	$2,0 \pm 0,3$
P + 3 ppm	$0,1 \pm 0,003$	$1,5 \pm 0,01$	$5 \pm 0,03$	$3,0 \pm 0,4$
P + 4 ppm	$0,1 \pm 0,003$	$2 \pm 0,03$	$5 \pm 0,03$	$4,0 \pm 0,9$
P + 5 ppm	$0,1 \pm 0,003$	$2,5 \pm 0,03$	$5 \pm 0,03$	$5,0 \pm 0,9$
P + 6 ppm	$0,1 \pm 0,003$	$3 \pm 0,03$	$5 \pm 0,03$	$6,0 \pm 1,0$
P + 7 ppm	$0,1 \pm 0,003$	$3,5 \pm 0,03$	$5 \pm 0,03$	$7,0 \pm 1,1$
P + 8 ppm	$0,1 \pm 0,003$	$4 \pm 0,03$	$5 \pm 0,03$	$8,0 \pm 1,1$
P + 9 ppm	$0,1 \pm 0,003$	$4,5 \pm 0,03$	$5 \pm 0,03$	$9,0 \pm 1,2$

Tabelle 37: Ansatz der Lösung „Stamm 2“ und der berechnete Massenanteil w an Iodid.

Lösung	Stamm	Einwaage Stamm (g)	m_{ges} (g)	$w(I^-)$ (ppm)
Stamm 1	Stamm 1	-	-	999 ± 4
Stamm 2	Stamm 1	$1,000 \pm 0,001$	$100,000 \pm 0,001$	$99,9 \pm 0,05$

Tabelle 38: Gemessene Peakflächen und die zugegebenen Massenanteile ($w_{zu.}$) an Iodid und Iodat zu der Probenlösung (P).

Probe	Peakflächen ($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)		$w_{zu.}(\text{I}^-)$ (ppb)	$w_{zu.}(\text{IO}_3^-)$ (ppb)
	I^-	IO_3^-		
P + 0 ppb	$0,341 \pm 0,02$	$0,791 \pm 0,008$	0	0
P + 100 ppb	$0,445 \pm 0,02$	$0,813 \pm 0,008$	$99,7 \pm 0,4$	$100,2 \pm 0,2$
P + 200 ppb	$0,566 \pm 0,008$	$0,878 \pm 0,004$	$199,4 \pm 0,8$	$200,4 \pm 0,4$
P + 300 ppb	$0,688 \pm 0,010$	$0,978 \pm 0,005$	$299,1 \pm 1,2$	$300,7 \pm 0,6$
P + 400 ppb	$0,808 \pm 0,010$	$1,044 \pm 0,016$	$398,7 \pm 1,6$	$400,9 \pm 0,8$

Tabelle 39: Die Kalibrierstandards und Proben der ersten ICP-OES Messung mit den entsprechenden Massenanteilen an Iodid.

Lösung	Stamm	Einwaage Stamm (g)	m_{ges} (g)	$w(\text{I}^-)$ (ppb)
Standard	-	-	-	$999 \cdot 10^3 + 4 \cdot 10^3$
Stamm 1	Standard	$0,054 \pm 0,001$	$250,20 \pm 0,01$	$215,6 \pm 0,9$
Blindprobe	-	-	-	0
Std. 1 / Pr. 1	Stamm 1	$10,192 \pm 0,001$	$40,053 \pm 0,001$	$54,9 \pm 0,2$
Std. 2 / Pr. 2	Stamm 1	$15,027 \pm 0,001$	$40,008 \pm 0,001$	$81,0 \pm 0,3$
Std. 3 / Pr. 3	Stamm 1	$20,172 \pm 0,001$	$40,06 \pm 0,001$	$108,6 \pm 0,4$
Std. 4 / Pr. 4	Stamm 1	$25,332 \pm 0,001$	$40,026 \pm 0,001$	$136,4 \pm 0,5$
Std. 5 / Pr. 5	Stamm 1	$30,015 \pm 0,001$	$40,837 \pm 0,001$	$158,5 \pm 0,6$
Std. 6 / Pr. 6	Stamm 1	$40,00 \pm 0,01$	$40,00 \pm 0,01$	$215,6 \pm 0,9$

Tabelle 40: Massenanteile w an Iodid und die gemessenen Peakflächen der 9 Standards und der 3 gemessenen Proben mit den Ordnungen {484} und {485} der Emissionslinie $\lambda = 183,038$ nm.

Lösung	$w(\text{I}^-)$ (ppb)	Messsignal (Cts/s)					
		1. Messung		2. Messung		3. Messung	
		{484}	{485}	{484}	{485}	{484}	{485}
Std. 1	103,1 ±	-2,9	-1,4	-7,4	-1,8	-8,0	-1,1
	0,4	± 0,3	± 0,3	± 0,1	± 0,2	± 0,2	± 0,2
Std. 2	152,6 ±	-0,6	-0,9	-6,3	-1,1	-6,8	-0,3
	0,6	± 0,6	± 0,1	± 0,1	± 0,2	± 0,2	± 0,2
Std. 3	203,3 ±	1,6	-0,4	-5,0	-0,3	-5,0	0,1
	0,8	± 0,6	± 0,3	± 0,2	± 0,3	± 0,1	± 0,2
Std. 4	253,2 ±	2,2	-0,4	-3,83	0,4	-3,7	0,7
	1,0	± 0,2	± 0,3	± 0,06	± 0,2	± 0,3	± 0,1
Std. 5	305,9 ±	5,2	0,4	-2,6	1,0	-2,33	1,58
	1,2	± 0,4	± 0,1	± 0,3	± 0,1	± 0,03	± 0,04
Std. 6	355,8 ±	7,3	1,0	-1,4	1,4	-0,75	2,3
	1,4	± 0,3	± 0,3	± 0,4	± 0,3	± 0,03	± 0,1
Std. 7	406,6 ±	8,8	1,5	0,0	2,2	0,5	3,0
	1,6	± 0,2	± 0,3	± 0,6	± 0,4	± 0,3	± 0,2
Std. 8	457,1 ±	11,0	2,0	2,0	3,2	2,4	4,0
	1,8	± 0,8	± 0,1	± 0,3	± 0,1	± 0,2	± 0,1
Std. 9	507,4 ±	13,6	2,5	3,4	3,7	3,9	4,7
	2,0	± 0,3	± 0,3	± 0,3	± 0,1	± 0,2	± 0,3

Tabelle 41: Einwaagen und tatsächlichen Massenanteile an Iodid in den Stamm-, den Standardlösungen und den Proben.

Lösung	Stamm	Einwaage Stamm (g)	m_{ges} (g)	$w(\text{I}^-)$ (ppb)
Stamm 1	-	-	-	$999 \cdot 10^3 \pm 4 \cdot 10^3$
Stamm 2	Stamm 1	$0,22 \pm 0,01$	$200,00 \pm 0,01$	$1098,9 \pm 4,4$
Std. 1	Stamm 2	$3,987 \pm 0,001$	$40,026 \pm 0,001$	$109,5 \pm 0,4$
Std. 2	Stamm 2	$5,997 \pm 0,001$	$40,016 \pm 0,001$	$164,7 \pm 0,7$
Std. 3	Stamm 2	$8,006 \pm 0,001$	$40,006 \pm 0,001$	$219,9 \pm 0,9$
Std. 4	Stamm 2	$10,014 \pm 0,001$	$40,019 \pm 0,001$	$275,0 \pm 1,1$
Std. 5	Stamm 2	$11,988 \pm 0,001$	$40,029 \pm 0,001$	$329,1 \pm 1,3$
P 1	Stamm 2	$5,996 \pm 0,001$	$40,073 \pm 0,001$	$164,4 \pm 0,7$
P 2	Stamm 2	$7,955 \pm 0,001$	$40,030 \pm 0,001$	$218,4 \pm 0,9$
P 3	Stamm 2	$10,232 \pm 0,001$	$40,170 \pm 0,001$	$279,9 \pm 1,1$

Tabelle 42: Signale der fünf Standards in den vier durchgeführten Messungen.

Standardlösung	Signal $\lambda = 183 \text{ nm } \{484\}$ (Cts/s)			
	Messung 1	Messung 4	Messung 2	Messung 3
Std. 1	$-6,7 \pm 0,3$	$-7,1 \pm 0,4$	$-3,7 \pm 0,3$	$-2,4 \pm 0,2$
Std. 2	$-4,7 \pm 0,6$	$-5,3 \pm 0,3$	$-1,8 \pm 0,2$	$-0,8 \pm 0,2$
Std. 3	$-3,1 \pm 0,1$	$-3,0 \pm 0,4$	$-0,1 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,2$
Std. 4	$-1,1 \pm 0,4$	$-0,9 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,2$
Std. 5	$0,8 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,5$	$3,4 \pm 0,4$	$4,5 \pm 0,6$

Tabelle 43: Messwerte der 200 ppb Iodid-Lösung.

Messung	Messsignal (Cts/s)		Zeit (s)	Zeit (min)
	{484}	{485}		
1	-0,4047	3,584	78	1,3
2	-0,7914	3,447	156	2,6
3	-1,003	2,836	234	3,9
4	-1,079	2,781	312	5,2
5	-1,142	3,293	390	6,5
6	-1,405	3,129	468	7,8
7	-2,004	2,632	546	9,1
8	-1,078	2,969	624	10,4
9	-0,7537	3,304	702	11,7
10	-0,8665	3,271	780	13
11	-0,2647	3,338	858	14,3
12	-0,7639	3,595	936	15,6
13	-0,9074	3,05	1014	16,9
14	-0,8751	3,098	1092	18,2
15	-0,9544	3,477	1170	19,5
16	-0,5926	3,501	1248	20,8
17	-0,949	2,854	1326	22,1
18	-0,5529	3,552	1404	23,4
19	-0,7234	3,012	1482	24,7
20	-0,4285	3,573	1560	26
21	-0,6655	3,102	1638	27,3
22	-1,003	3,013	1716	28,6
23	-1,125	2,967	1794	29,9
24	-0,8924	3,176	1872	31,2
25	-1,314	3,723	1950	32,5
26	-0,9622	3,496	2028	33,8
27	-0,6837	3,484	2106	35,1
28	-0,9804	2,94	2184	36,4
29	-0,4054	3,642	2262	37,7
30	-1,123	3,188	2340	39

31	-0,9524	3,239	2418	40,3
32	-0,4156	3,178	2496	41,6
33	-0,8721	3,377	2574	42,9
34	-0,9997	3,417	2652	44,2
35	-1,138	3,34	2730	45,5
36	-1,796	3,072	2808	46,8
37	-1,198	3,333	2886	48,1
38	-0,9994	3,309	2964	49,4
39	-1,063	3,235	3042	50,7
40	-1,73	3,216	3120	52
41	-1,351	3,353	3198	53,3
42	-1,627	3,669	3276	54,6
43	-1,067	3,294	3354	55,9
44	-1,282	3,217	3432	57,2
45	-1,364	3,092	3510	58,5
46	-2,459	2,742	3588	59,8
47	-2,354	2,653	3666	61,1
48	-1,959	2,752	3744	62,4
49	-1,639	3,471	3822	63,7
50	-1,074	3,427	3900	65
51	-0,8802	3,548	3978	66,3
52	-1,611	3,612	4056	67,6
53	-1,464	3,636	4134	68,9
54	-1,34	3,667	4212	70,2
55	-0,6926	3,649	4290	71,5
56	-1,448	3,826	4368	72,8
57	-1,656	3,573	4446	74,1
58	-1,557	3,672	4524	75,4
59	-1,83	3,145	4602	76,7
60	-1,608	3,465	4680	78
61	-1,032	3,653	4758	79,3
62	-0,9824	3,456	4836	80,6
63	-1,913	3,111	4914	81,9
64	-3,018	2,687	4992	83,2

65	-1,968	3,481	5070	84,5
66	-1,18	3,668	5148	85,8
67	-1,542	3,782	5226	87,1
68	-1,685	3,275	5304	88,4
69	-1,868	3,34	5382	89,7
70	-1,685	3,856	5460	91
71	-1,181	3,842	5538	92,3
72	-1,745	3,753	5616	93,6
73	-1,311	3,558	5694	94,9
74	-0,262	3,916	5772	96,2
75	-1,455	3,754	5850	97,5
76	-0,9761	3,344	5928	98,8
77	-1,267	3,936	6006	100,1
78	-1,092	3,214	6084	101,4
79	-1,3	3,716	6162	102,7
80	-1,327	3,824	6240	104
81	-0,8924	3,552	6318	105,3
82	-1,558	3,424	6396	106,6
83	-1,653	3,614	6474	107,9
84	-2,011	3,354	6552	109,2
85	-2,033	3,904	6630	110,5
86	-1,364	3,528	6708	111,8
87	-1,225	3,484	6786	113,1
88	-1,641	3,644	6864	114,4
89	-2,654	3,177	6942	115,7
90	-2,15	3,459	7020	117
91	-1,807	3,415	7098	118,3
92	-1,273	3,552	7176	119,6
93	-1,917	3,396	7254	120,9
94	-1,477	3,627	7332	122,2
95	-1,99	3,004	7410	123,5
96	-1,68	3,256	7488	124,8

Tabelle 44: Standards der Kalibration für die Offline-Kopplung IC-ICP-OES.

Standard	Einwaage Stamm 2 (g)	m_{ges} (g)	$w(\text{I}^-)$ (ppb)
1	4,010 ± 0,001	40,081 ± 0,001	100,0 ± 0,4
2	8,019 ± 0,001	40,043 ± 0,001	200,1 ± 0,8
3	11,866 ± 0,001	40,051 ± 0,001	296,0 ± 1,2
4	15,869 ± 0,001	40,012 ± 0,001	396,2 ± 1,6
5	19,801 ± 0,001	40,067 ± 0,001	493,7 ± 2,0
Lösung	Einwaage Stamm 1 (g)	m_{ges} (g)	$w(\text{I}^-)$ (ppb)
Stamm 2	0,100 ± 0,001	100,000 ± 0,001	999 ± 4

Tabelle 45: Einwaagen der Stammlösungen von Iodid und Iodat und die tatsächlichen Massenanteile der angesetzt Standards für die Kalibration.

Standards	Einwaage	Einwaage	V_{ges} (mL)	$w(\text{I}^-)$ (ppm)	$w(\text{IO}_3^-)$ (ppm)
	$V(\text{I}^- \text{-Stamm})$ (μL)	$V(\text{IO}_3^- \text{-Stamm})$ (μL)			
25 ppm	125 ± 3	45 ± 0,5	5 ± 0,03	25,0 ± 0,1	26,2 ± 0,05
50 ppm	250 ± 4	85 ± 0,6	5 ± 0,03	50,0 ± 0,2	49,6 ± 0,1
100 ppm	500 ± 5	165 ± 3	5 ± 0,03	99,9 ± 0,4	96,2 ± 0,15
150 ppm	750 ± 5,5	250 ± 4	5 ± 0,03	149,9 ± 0,6	145,8 ± 0,3
200 ppm	1000 ± 6	330 ± 4	5 ± 0,03	199,8 ± 0,8	192,4 ± 0,4
250 ppm	1250 ± 6	415 ± 5	5 ± 0,03	250,0 ± 1,0	242,0 ± 0,5

Tabelle 46: Massenanteile w und die gemessenen Peakflächen von Iodid und Iodat der Kalibrierstandards.

Standard	$w(\text{I}^-)$ (ppm)	$w(\text{IO}_3^-)$ (ppm)	Peakfläche I^- (Cts · s)	Peakfläche IO_3^- (Cts · s)
25 ppm	$25,0 \pm 0,1$	$26,2 \pm 0,05$	112098	105033
50 ppm	$50,0 \pm 0,2$	$49,6 \pm 0,1$	350532	340062
100 ppm	$99,9 \pm 0,4$	$96,2 \pm 0,15$	498480	698724
150 ppm	$149,9 \pm 0,6$	$145,8 \pm 0,3$	820953	1082484
200 ppm	$199,8 \pm 0,8$	$192,4 \pm 0,4$	1143792	1335204
250 ppm	$250,0 \pm 1,0$	$242,0 \pm 0,5$	1590264	1682460

Tabelle 47: Die Volumina und die Massenanteile von Iodid und Iodat in den Kalibrierstandards.

Lösung	$V(\text{I}^- \text{-Stamm})$ (mL)	$V(\text{IO}_3^- \text{-Stamm})$ (mL)	V_{ges} (mL)	$w(\text{I}^-)$ (ppm)	$w(\text{IO}_3^-)$ (ppm)
$\text{I}^- \text{-Stamm}$	-	-	-	$99,3 \pm 0,4$	-
$\text{IO}_3^- \text{-Stamm}$	-	-	-	-	$100,8 \pm 0,2$
Std. 1	$0,25 \pm 0,004$	$0,25 \pm 0,004$	$5 \pm 0,03$	$4,96 \pm 0,02$	$5,04 \pm 0,01$
Std. 2	$0,5 \pm 0,005$	$0,5 \pm 0,005$	$5 \pm 0,03$	$9,93 \pm 0,04$	$10,08 \pm 0,02$
Std. 3	$1 \pm 0,006$	$1 \pm 0,006$	$5 \pm 0,03$	$19,9 \pm 0,1$	$20,16 \pm 0,04$
Std. 4	$1,5 \pm 0,011$	$1,5 \pm 0,011$	$5 \pm 0,03$	$29,8 \pm 0,1$	$30,24 \pm 0,06$
Std. 5	$2 \pm 0,012$	$2 \pm 0,012$	$5 \pm 0,03$	$39,7 \pm 0,2$	$40,31 \pm 0,08$
Std. 6	$2,5 \pm 0,015$	$2,5 \pm 0,015$	$5 \pm 0,03$	$49,6 \pm 0,2$	$50,4 \pm 0,1$

Tabelle 48: Gemessenen Peakflächen der Kalibrierstandards für IC-ICP-OES mit einer 100 µL Probenschleife, Integrationszeit 49 s, 30 s Injektionszeit, $\lambda = 183 \text{ nm}$ {484}.

Lösung	Peakfläche (Cts · s)	
	IO_3^-	I ⁻
Std. 1	103224,38	74585,63
Std. 2	218240,85	186330,38
Std. 3	400833,75	368012,03
Std. 4	573986,25	541631,40
Std. 5	735017,40	733181,63
Std. 6	1114161,30	1060295,70

A.2 Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorbtionsspektrometrie
ICP	Induktiv Gekoppeltes Plasma
OES	Optische Emissions Spektrometrie
IC	Ionenchromatographie
ppt	parts per trillion
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
w	Massenanteil
m	Masse
m_{ges}	Gesamtmasse
V	Volumen
V_{ges}	Gesamtvolumen
min	Minute
KI	Kaliumiodid
KIO_3	Kaliumiodat
NaI	Natriumiodid
HOAc	Essigsäure
NaOAc	Natriumacetat
NaBr	Natriumbromid
NaOH	Natriumhydroxid
KOH	Kaliumhydroxid

NaHSO ₃	Natriumhydrogensulfit
NH ₂ OH	Hydroxylamin
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
NaClO	Natriumhypochlorit
I ⁻	Iodid
IO ₃ ⁻	Iodat
h	Stunde
rpm	Umdrehungen pro Minute
λ	Wellenlänge
x _{NG}	Nachweisgrenze
x _{BG}	Bestimmungsgrenze
μS	Mikrosiemens (Einheit der elektrischen Leitfähigkeit)
RT	Raumtemperatur
L	Liter
s	Sekunde
g	Gramm
eq	Äquivalenz
MS	Massenspektrometrie
M	molar
R	elektrischer Widerstand
KZ	Koordinationszahl
PSU	Salzgehalt (Practical Salinity Unit)

Ω	Ohm
m	Meter
cts	counts

A.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung des historischen und heutigen Analyseprinzips der Ionen-Chromatographie [nach 3].	10
Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines IC [4].	13
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Injektionsventils [nach 5]. a) Füllstellung, b) Injektionsstellung.	13
Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Chromatogramms für die Trennung von zwei Ionen [4].	14
Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer Fackel vom Fassel-Typ und verschiedene Zonen in einem Plasma [4].	16
Abbildung 6: Schematische Darstellung der sich rotierenden Plattform zur Extraktion. a) Seitenansicht, b) Frontansicht der sich rotierenden Plattform.	24
Abbildung 7: Fließdiagramm zu den Extraktionsschritten der partiellen Extraktion.	25
Abbildung 8: Chromatogramm von Iodid und Iodat mit einem Massenanteil von jeweils 5 ppb in deionisiertem Wasser, Injektionszeit 60 s, Messprogramm aus der Tabelle 2.	32
Abbildung 9: IC-Kalibriergeraden für Iodid (□) und Iodat (●) mit Ausgleichsfunktionen und Korrelationskoeffizienten.	33
Abbildung 10: Chromatogramme der Proben aus Tabelle 6.	36
Abbildung 11: Kalibriergerade mit Funktion und Korrelationskoeffizient der Standard-Addition.	37
Abbildung 12: Chromatogramme von deionisiertem Wasser, einer Iodid-Standardlösung (1 ppm) und den Proben aus Tabelle 36.	38
Abbildung 13: Chromatogramme von deionisiertem Wasser, einer Iodid-Standardlösung und den Proben aus Tabelle 7.	40
Abbildung 14: Kalibriergeraden von Iodid (□) und Iodat (●) nach dem Standard-Additions-Verfahren.	41
Abbildung 15: Kalibriergeraden für Iodid mit den Emissionslinien bei 183 nm (●) und bei 178 nm (□).	42

Abbildung 16: Kalibriergeraden von Iodid mit der Linie bei 183 nm {484} bei Hilfsgasströmen von 0,5 L · min ⁻¹ (■, □), von 1,0 L · min ⁻¹ (Δ) und von 1,5 L · min ⁻¹ (○).	46
Abbildung 17: Trend der Messwert der Linie bei 183 nm {484} (○) und {485} (□) des ICP-OES in Abhängigkeit vom Messzeitpunkt.	48
Abbildung 18: Messkurven der sechs Kalibrierstandards. ◇ 250 ppm, □ 200 ppm, Δ 150 ppm, ○ 100 ppm, + 50 ppm, x 25 ppm. Injektionszeit = 60 s, Integrationszeit = 60 s, Injektionsvolumen = 25 µL, λ = 183 nm {484}.	50
Abbildung 19: Kalibriergeraden für Iodid (□) und Iodat (●) mit der Online- Kopplung IC-ICP-OES, Injektionszeit = 60 s, Integrationszeit = 60 s, Injektionsvolumen = 25 µL, λ = 183 nm {484}.	51
Abbildung 20: Einfache Trennung einer Proben mit 50 ppm Iodid und Iodat am IC-ICP-OES. 25 µL Probenschleife, 60 s Injektionszeit, Integrationszeit 60 s.....	53
Abbildung 21: IC-ICP-OES Messung mit drei vorherigen Anreicherungs- schritten einer Probe mit 50 ppm Iodid und Iodat. 25 µL Probenschleife, 60 s Injektionszeit, Integrationszeit 60 s.	55
Abbildung 22: IC-ICP-OES Messung einer Probe mit 50 ppm Iodid und Iodat ohne Anreicherung. 100 µL Probenschleife, 60 s Injektionszeit, Integrationszeit 60 s.....	56
Abbildung 23: IC-ICP-OES Messung einer Probe mit 50 ppm an Iodid und Iodat mit drei Anreicherungen. 100 µL Probenschleife, 60 s Injektionszeit, Integrationszeit 60 s.	57
Abbildung 24: IC-ICP-OES Messung einer Probe (50 ppm Iodid und Iodat) mit zwei vorherigen Anreicherungen. 100 µL Probenschleife, 30 s Injektionszeit, Integrationszeit 60 s.	59
Abbildung 25: Messung einer Probe (50 ppm Iodid und Iodat) mit zwei vorherigen Anreicherungen. 100 µL Probenschleife, 30 s Injektionszeit, Integrationszeit 30 s.....	59
Abbildung 26: IC-ICP-OES Messungen einer Probe (50 ppm Iodid und Iodat) mit modifiziertem Trennprogramm. 100 µL Probenschleife, Injektionszeit = 30 s, Integrationszeit = 60 s. Erste Messung (Δ), zweite Messung (○).	61

Abbildung 27: IC-ICP-OES Messungen einer Probe (50 ppm Iodid und Iodat). 100 µL-Probenschleife, Injektionszeit = 30 s, Integrationszeiten 30 s ($\lambda = 183 \text{ nm}$ {484}) (Δ) und 45 s ($\lambda = 183 \text{ nm}$ {485}) (\square).	62
Abbildung 28: IC-ICP-OES Messungen einer Probe (50 ppm Iodid und Iodat). $\lambda = 183 \text{ nm}$ {484}, Injektionszeit = 30s, Integrationszeiten: 15s (\circ), 30s (Δ), 45s (\square) und 60s (x).	63
Abbildung 29: Auftragung der Peakflächen von Iodid (\square) und Iodat (\bullet) gegen die Integrationszeit.....	64
Abbildung 30: IC-ICP-OES Messungen einer Probe (50 ppm Iodid und Iodat). $\lambda = 183 \text{ nm}$ {484}, Injektionszeit = 30s, Integrationszeiten: 40s (\circ), 42s (Δ), 45s (\square), 48s (x), 49s (\bullet) und 50s (\diamond).	65
Abbildung 31: Auftragung der Peakflächen von Iodid (\square) und Iodat (\bullet) gegen die Integrationszeit.....	66
Abbildung 32: Messkurven der sechs Kalibrierstandards. (\diamond) 50 ppm, (\square) 40 ppm, (Δ) 30 ppm, (\circ) 20 ppm, (+) 10 ppm, (x) 5 ppm, 100 µL Probenschleife, Integrationszeit = 49s, Injektionszeit = 30s, $\lambda = 183,038 \text{ nm}$ {484}.....	67
Abbildung 33: IC-ICP-OES Kalibriergeraden für Iodid (\square) und Iodat (\bullet). 100 µL Probenschleife.	67

A.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften des Iods [1].	8
Tabelle 2: Gradientenverlauf der IC-Messung.	23
Tabelle 3: Messreihenfolgen für die Extraktionslösung des ersten Schritts der partiellen Extraktion.	26
Tabelle 4: Messreihenfolge der Standard-Additions-Messung mit Störionen.	27
Tabelle 5: Parameter zur Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von Iodid und Iodat.	34
Tabelle 6: Volumina der Probelösung und der Standardlösung „Stamm 3“ in den gemessenen Proben mit dem gesamten Massenanteil an Iodid.	35
Tabelle 7: Proben zur Bestimmung des Iodid-Gehaltes in der wässrigen Phase aus dem zweiten Schritt der partiellen Extraktion des Bodens aus Nordenham mit dem zugegebenen Massenanteil w_{zu} an Iodid.	39
Tabelle 8: Berechnete Massenanteile an Iodid und Iodat in 83 g wässriger Extraktionslösung (w_{extr}) und in 10 g Bodenprobe (pH = 5,4) (w_{Boden}) mit den dazugehörigen Einwaagen der Bodenprobe und der Extraktionslösung.	41
Tabelle 9: Vergleich der gemessenen Massenanteile an Iodid in den gemessenen Proben (Pr.1 – Pr.6) mit den tatsächlich enthaltenen Massenanteilen.	43
Tabelle 10: Steigungen, y-Achsenabschnitte, Korrelationskoeffizienten, Reststandardabweichung und die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Kalibriergeraden.	44
Tabelle 11: Gemessenen Massenanteile an Iodid in den drei Messungen mit $\lambda = 183 \text{ nm}$ {484}.	45
Tabelle 12: Vergleich von gemessenen und tatsächlichen Massenanteilen w an Iodid in den drei gemessenen Proben.	47
Tabelle 13: Massenanteile an Iodid und Iodat in den Probengefäßen der Offline-Kopplung IC-ICP-OES.	49
Tabelle 14: Tatsächliche und gemessene Massenanteile der beiden Fraktionen.	49

Tabelle 15: t-Wert und die berechneten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Iodid und Iodat bei der Online-Kopplung mit einem Injektionsvolumen von 25 μ L.	51
Tabelle 16: Zeitliche Verläufe der KOH-Konzentration bei der Anreicherung und anschließender Trennung von Iodid und Iodat.	52
Tabelle 17: Einwaagen und Massenanteile von Iodid und Iodat in den angesetzten 100 ppm Standards und die Massenanteile der Stammlösungen.	53
Tabelle 18: Massenanteile der gemessenen Probe und die berechneten Peakflächen von Iodid und Iodat.	54
Tabelle 19: Reihenfolge und Dauer der Schritte bei der Messung mit Anreicherung einer Probe mit 50 ppm Iodid und Iodat.	54
Tabelle 20: Peakflächen einer Probe mit 50 ppm Iodid und Iodat nach Anreicherung.	55
Tabelle 21: Massenanteile der gemessenen Probe und die berechneten Peakflächen von Iodid und Iodat. 100 μ L Probenschleife.	56
Tabelle 22: Massenanteile und Peakflächen von Iodid und Iodat nach der Messung mit Anreicherung.	58
Tabelle 23: Modifizierter Ablauf der Trennung von Iodid und Iodat am IC.	60
Tabelle 24: Peakflächen und Massenanteile von Iodid und Iodat der Messkurve aus Abbildung 70.	61
Tabelle 25: Peakflächen von Iodid und Iodat bei Integrationszeiten von 15, 30, 45 und 60 s.	64
Tabelle 26: Peakflächen von Iodid und Iodat bei Integrationszeiten von 40, 42, 45, 48, 49 und 50 s.	65
Tabelle 27: Parameter und berechnete Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Iodid und Iodat mit IC-ICP-OES.	68
Tabelle 28: Angesetzte Stammlösungen mit entsprechendem Massenanteil an Iodid.	78
Tabelle 29: Einwaagen und Massenanteile w der Iodat-Stammlösungen.	78
Tabelle 30: Einwaagen und Massenanteile w der Iodid-Stammlösungen.	78
Tabelle 31: Massenanteile von Iodid und Iodat in den Kalibrierstandards und die gemessenen Peakflächen.	79

Tabelle 32: Einwaagen der Natriumsalze und die Massenanteile der Anionen in der angesetzten Probenlösung (P).	79
Tabelle 33: Einwaagen und Massenanteile des Iodids in den Standardlösungen.	80
Tabelle 34: Massenanteile der Anionen in den Messproben aus der Tabelle 6 ohne die hinzugegebene Menge an Iodid aus „Stamm 3“	80
Tabelle 35: Zugegebener Massenanteil an Iodid und die erhaltenen Peakflächen gemittelt aus drei Messwerten.	80
Tabelle 36: Proben zur Bestimmung des Iodid-Gehaltes in der wässrigen Phase aus dem ersten Schritt der partiellen Extraktion des Bodens aus Nordenham mit dem zugegebenen Massenanteil w_{zu} an Iodid.	81
Tabelle 37: Ansatz der Lösung „Stamm 2“ und der berechnete Massenanteil w an Iodid.	81
Tabelle 38: Gemessene Peakflächen und die zugegebenen Massenanteile (w_{zu}) an Iodid und Iodat zu der Probenlösung (P).	82
Tabelle 39: Die Kalibrierstandards und Proben der ersten ICP-OES Messung mit den entsprechenden Massenanteilen an Iodid.	82
Tabelle 40: Massenanteile w an Iodid und die gemessenen Peakflächen der 9 Standards und der 3 gemessenen Proben mit den Ordnungen {484} und {485} der Emissionslinie $\lambda = 183,038$ nm.	83
Tabelle 41: Einwaagen und tatsächlichen Massenanteile an Iodid in den Stamm-, den Standardlösungen und den Proben.	84
Tabelle 42: Signale der fünf Standards in den vier durchgeführten Messungen.	84
Tabelle 43: Messwerte der 200 ppb Iodid-Lösung.	85
Tabelle 44: Standards der Kalibration für die Offline-Kopplung IC-ICP-OES.	88
Tabelle 45: Einwaagen der Stammlösungen von Iodid und Iodat und die tatsächlichen Massenanteile der angesetzt Standards für die Kalibration.	88
Tabelle 46: Massenanteile w und die gemessenen Peakflächen von Iodid und Iodat der Kalibrierstandards.	89
Tabelle 47: Die Volumina und die Massenanteile von Iodid und Iodat in den Kalibrierstandards.	89

Tabelle 48: Gemessenen Peakflächen der Kalibrierstandards für IC-ICP-OES mit einer 100 µL Probenschleife, Integrationszeit 49 s, 30 s Injektionszeit, $\lambda = 183 \text{ nm}$ {484}.....90

A.5 Verwendete Chemikalien

KI _(s)	p.a. Sigma Aldrich
KIO _{3(aq)}	1/60 M von Fluka
KIO _{3(s)}	p.a. Sigma Aldrich
KOH _(s)	p.a. von Merck
NaBr _(s)	puriss. von Riedel-de-Haen
NaCl _(s)	p.a. von Merck
NaHCO _{3(s)}	p.a. von Merck
NaOAc _(s)	wasserfrei p.a. von Emsure
Na ₂ SO _{4(s)}	wasserfrei puriss p.a. > 99,0 % von Fluka
H ₂ SO ₄	p.a. 95 – 97 % von Merck
HOAc _(l)	100 % von Emsure
Iodide Standard for IC	999 ± 4 mg · L ⁻¹ von Fluka
NH ₂ OH	p.a. 50 % von Merck
NaClO	10 – 15 % von Sigma Aldrich

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich bei einigen Personen bedanken:

Vielen Dank an Prof. Dr. Clemens Walther für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt Prof. Dr. Carla Vogt für die Übernahme des Koreferats.

Einen großen Dank an Dr. Abdelouahed Daraoui für die sehr gute Betreuung und die fachlichen Ratschläge.

Vielen Dank an Dr. Dieter Jakob und M.Sc. Frank Tawussi für die Ratschläge zum Layout dieser Arbeit.

Mein Dank gilt Dr. Beate Riebe für die Bereitstellung der Ostseewasserprobe.

Vielen Dank an Gabriele Erb-Bunnenberg für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung im Labor.

Einen großen Dank an alle weiteren Mitarbeiter des Instituts für Radioökologie und Strahlenschutz für die Hilfsbereitschaft, die Unterstützung und für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ein großer Dank gilt auch meiner Mutter Anna, meinem Bruder Max und Gabriele für den Rückhalt und die Unterstützung.

Zum Abschluss möchte ich mich auch bei meiner Freundin Ramona bedanken, für den Rückhalt und Unterstützung bei der Grammatik und der Ausdrucksweise.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die zitierten Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Hannover, 31.10.2013

Alex Hölzer